

Synthese und magnetische Eigenschaften von Dysprosium-Nitrid-Clusterfullerenen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
dem Bereich Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden
von

Diplom-Chemikerin Christin Schlesier
geboren am 12. März 1988 in Freiberg / Sa.

Eingereicht am 11. Juni 2018
Verteidigt am 29. November 2018

Die Dissertation wurde in der Zeit von Januar 2013 bis Mai 2018 im
Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden angefertigt.

Gutachter

Prof. Dr. rer. nat. habil. Gotthard Seifert

Prof. Dr. rer. nat. habil. Thomas Greber

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Synthese und Isolierung endohedraler Clusterfullerene	3
2.1	Klassifizierung endohedraler Fullereene	3
2.1.1	Endohedrale Metallofullerene	3
2.1.2	Endohedrale Clusterfullerene	4
2.1.3	Edelgase und Nichtmetalle in Fullerenen	6
2.2	Darstellung endohedraler Fullereene	7
2.2.1	Darstellung endohedraler Clusterfullerene	7
2.3	Isolierung endohedraler Clusterfullerene	9
2.3.1	Chromatographische Trennmethode	9
2.3.2	Nicht-chromatographische Trennmethode	11
2.4	Molekulare und elektronische Struktur endohedraler Clusterfullerene . .	13
2.4.1	Chemische Bindung endohedraler Nitrid-Clusterfullerene	13
2.4.2	Einfluss der Käfigladung auf die Stabilität endohedraler Clusterfullerene	13
2.4.3	Verletzung der Isolierten-Fünfeck-Regel	15
2.5	Magnetische Eigenschaften endohedraler Nitrid-Clusterfullerene	17
2.5.1	Magnetische Eigenschaften der Lanthanoide	17
2.5.2	Magnetische Eigenschaften endohedraler Clusterfullerene	20
2.5.3	Endohedrale Clusterfullerene als Einzelmolekülmagnete	21
2.5.4	Relaxation der Magnetisierung	23
2.6	Potenzielle Anwendungen endohedraler Clusterfullerene	26
3	Synthese der Dysprosium-Nitrid-Clusterfullerene	29
3.1	Synthese und Isolierung der Dysprosium-Scandium-Nitrid-Clusterfullerene	29
3.1.1	Einfluss der Stickstoffquelle auf die Synthese der Nitrid-Clusterfullerene	30
3.1.2	Isolierung ausgewählter Dy-Sc-Nitrid-Clusterfullerene	37
3.2	Synthese und Isolierung der gemischt-metallischen Dysprosium-Nitrid-Clusterfullerene	41
3.2.1	Synthese der gemischt-metallischen Dysprosium-Nitrid-Clusterfullerene	41
3.2.2	Isolierung ausgewählter Dysprosium-Nitrid-Clusterfullerene	45

3.3	Zusammenhang zwischen Clusterkomposition und eingesetzten Lanthanoiden	56
3.4	Zusammenfassung der Synthese der Nitrid-Clusterfullerene	61
4	Spektroskopische Charakterisierung der Dysprosium-Nitrid-Clusterfullerene	63
4.1	UV-Vis-NIR-Spektroskopie	63
4.2	Schwingungsspektroskopie	67
4.2.1	Infrarot-Spektroskopie	67
4.2.2	Raman-Spektroskopie	73
4.3	Zusammenfassung der spektroskopischen Eigenschaften	78
5	Magnetische Eigenschaften der Clusterfullerene	79
5.1	Einflüsse der Kohlenstoffkäfiggröße und -isomerie auf die magnetischen Eigenschaften	79
5.1.1	Einfluss der Käfigisomerie auf die magnetischen Eigenschaften	79
5.1.2	Einfluss der Käfiggröße auf die magnetischen Eigenschaften	86
5.2	Einfluss der Cluster-bildenden Lanthanoide auf die magnetischen Eigenschaften	90
5.2.1	Einfluss isotroper Lanthanoide	90
5.2.2	Einfluss anisotroper Lanthanoide mit Vorzugsebene	93
5.2.3	Einfluss diamagnetischer Lanthanoide	95
5.3	Einfluss der nichtmetallischen Clusterspezies auf die magnetischen Eigenschaften	100
5.4	Zusammenfassung der magnetischen Eigenschaften	105
6	Zusammenfassung und Ausblick	107
7	Anhang	111
7.1	Arbeitstechniken und Chemikalien	111
7.2	Experimentelle Details	112
7.2.1	Synthese der endohedralen Nitrid-Clusterfullerene	112
7.2.2	Extraktion und Aufbereitung der Nitrid-Clusterfullerene	114
7.2.3	Chromatographische Reinigung	114
7.2.4	Massenspektrometrische Untersuchung	115
7.2.5	Spektroskopische Charakterisierung	116
7.2.6	Magnetische Charakterisierung	117
7.3	Tabellen	118
	Abkürzungsverzeichnis	123

Literaturverzeichnis	125
Abbildungsverzeichnis	142
Tabellenverzeichnis	145

1 Einleitung und Motivation

Fullerene sind eine allotrope Form des Kohlenstoffs und durch ihren Aufbau aus Fünf- und Sechsringen bilden sie kugelförmige Kohlenstoffkäfigstrukturen. Bereits im Jahr ihrer Entdeckung, für die R. F. Curl, H. Kroto und R. E. Smalley 1996 den Nobelpreis für Chemie erhielten, gelang es in den sphärischen Hohlraum Metallionen einzuschließen [1, 2]. Für solche Fullerene, welche Atome, Ionen oder Moleküle in ihrem Kohlenstoffkäfig beinhalten, hat sich die Bezeichnung „endohedrale“ Fullerene etabliert.

Die Stabilität dieser Verbindungen wird über einen Elektronentransfer zwischen dem Kohlenstoffkäfig und der endohedralen Spezies realisiert. Die daraus resultierende Bindung weist sowohl ionische als auch kovalente Bindungsanteile auf. Die speziellen strukturellen und elektronischen Eigenschaften endohedraler Fullerene ermöglichen eine Vielzahl potenzieller Anwendungsgebiete, wie beispielsweise in der Pharmazie oder der Photovoltaik.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf den gemischt-metallischen Dysprosium-Nitrid-Clusterfullerenen. Durch Inklusion von bis zu drei Lanthanoidionen mit unvollständig gefüllten 4f-Orbitalen weisen diese Clusterfullerene eine Vielzahl interessanter magnetischer Eigenschaften auf [3].

Die magnetische Charakterisierung der gemischt-metallischen Nitrid-Clusterfullerene $Dy_xSc_{3-x}N@C_{80-I_h}$ ($x = 1 - 3$) beschrieb bereits 2014 den Einfluss der Stöchiometrie auf das magnetische Verhalten dieser Verbindungen. Die Untersuchungen von Westerström et al. zeigten, dass alle drei Fullerene eine Hysterese der Magnetisierung aufweisen und daher als Einzelmolekülmagnete eingestuft werden können [4–7].

Einzelmolekülmagnete zeichnen sich durch eine langsame Relaxation der Magnetisierung aus. Durch gezielte Ausrichtung der Spins können Informationen gespeichert und verarbeitet werden [3, 8]. Der Aufbau von anwendungsnahen Speichermedien auf molekularer Ebene eröffnet die Möglichkeit die limitierte Speicherdichte von konventionellen Speichermedien zu verbessern. Für die Anwendung ist es allerdings erforderlich, dass die eingesetzten Fullerene die magnetischen Informationen bei Raumtemperatur erhalten und speichern können.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird der Zusammenhang zwischen der chemischen Struktur und den magnetischen Eigenschaften der Dysprosium-Nitrid-Clusterfullerene analysiert. Die Clusterfullerene werden über ein modifiziertes Krätschmer-Huffman-Verfahren, welches auf der Verdampfung von Graphit im Lichtbogen beruht, und unter Verwendung der trimetallischen Nitridtemplatmethode synthetisiert.

Im Zuge dessen soll der Einfluss der in der Synthese verwendeten organischen Stickstoffverbindungen und der eingesetzten Metalle auf die Produktverteilung untersucht werden. Das Ziel ist die Isolierung von Dysprosium enthaltenden Nitrid-Clusterfullerenen, welche sich durch eine hohe strukturelle Vielfalt auszeichnen.

Der Fokus liegt dabei auf Fullerenen, welche sich durch die Größe des Kohlenstoffkäfigs und dessen Isomerie unterscheiden. Ebenso stellen die Cluster-bildenden Metalle einen weiteren wichtigen zu untersuchenden Parameter dar. Da die Verbindung $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-I}_h$ in der Reihe der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1 - 3$) die höchste magnetische Remanenz zeigt, wird das diamagnetische Scandium in der Fullere synthese durch Lanthanoide mit unterschiedlichem magnetischen Verhalten ersetzt. Hierfür werden die Lanthanoide Gadolinium, Erbium, Thulium und Lutetium, die sich insbesondere durch unterschiedliche magnetische Eigenschaften auszeichnen, eingesetzt.

Anhand der Carbid-Clusterfullerene wird der Einfluss des nichtmetallischen Zentralatoms des Clusters auf die magnetischen Eigenschaften untersucht [9, 10].

Für die magnetische Charakterisierung der Nitrid-Clusterfullerene wird die DC-SQUID-Magnetometrie (direct current - superconducting quantum interference device) herangezogen. Sie gibt Aufschluss über die Qualität und Quantität der strukturellen Einflussfaktoren auf die magnetischen Eigenschaften. Dieses Wissen soll genutzt werden um gezielt Einzelmolekülmagnete auf Fullerenbasis herzustellen, welche die magnetische Information bei moderaten Temperaturen über einen großen Zeitraum speichern können.

2 Synthese und Isolierung endohedraaler Clusterfullerene

2.1 Klassifizierung endohedraaler Fullerene

Fullerene bilden neben Graphit, Diamant und Kohlenstoff-Nanoröhren eine weitere Modifikation des Kohlenstoffs. Die Kohlenstoffatome ordnen sich in fünf- und sechseckigen Ringen an, welche kugelförmige Kohlenstoffkäfige bilden. Der Durchmesser des C_{60} -Fullerens beträgt beispielsweise 7 Å. Dieser interne Hohlraum bietet die Möglichkeit weitere Atome oder Ionen aufzunehmen und entsprechende Verbindungen werden als endohedrale Fullerene bezeichnet. In Abhängigkeit der eingeschlossenen Spezies wird zwischen Metallofullerenen, Clusterfullerenen und nichtmetallischen Fullerenen differenziert. Für die im Fullerenkäfig eingeschlossene Einheit M_x hat sich die Schreibweise $M_x@C_{2n}$ (n - ganzzahlig) durchgesetzt [11].

2.1.1 Endohedrale Metallofullerene

Klassische endohedrale Metallofullerene können nach der Anzahl der Metalle im Kohlenstoffkäfig in Mono-, Di- und Trimetallofullerene unterschieden werden (s. Abb. 2.1). Erste Hinweise auf die Existenz eines Metalls innerhalb des Kohlenstoffkäfigs gaben bereits in den frühen 1990er Jahren verschiedene mikroskopische und spektroskopische Methoden [12–16]. Die Bestätigung der endohedralen Struktur lieferte die röntgendiffraktometrische Untersuchung von $Y@C_{82}$ [17] und zeigte die dezentrierte Position des Yttriums [18].

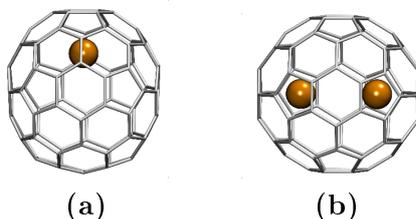


Abb. 2.1 Molekulare Strukturen des Monometallofullerens (a) $La@C_{82}-C_{2v}$ [19] und des Dimetallofullerens (b) $La_2@C_{80}-I_h$ [20, 21]; Kohlenstoff (grau) Lanthan (orange) [22].

Dimetallofullerene wurden zeitgleich mit den Monometallofullerenen nachgewiesen, allerdings mit deutlich geringeren Ausbeuten als die korrespondierenden Monometallofullerene [23]. Einige zunächst als Dimetallofullerene $M_2@C_{2n}$ identifizierte Verbindungen mussten später den Carbido-Clusterfullerenen $M_2C_2@C_{2n-2}$ zugeordnet werden [24].

Massenspektrometrisch sind beide Substanzklassen nicht unterscheidbar und erst ^{13}C -NMR-Untersuchungen deckten die strukturellen Unterschiede auf [22].

In der Literatur wurden bereits endohedrale Trimetallofullerene beschreiben [25–28]. Jedoch beschränkt sich die Charakterisierung dieser Verbindungen meist auf die Massenspektrometrie, wodurch keine experimentelle Unterscheidung zwischen Metallofullerenen und Carbido-Clusterfullerenen möglich ist [22, 29].

Lediglich dichtefunktionaltheoretische Berechnungen ermöglichen eine genaue Zuordnung. Beispielsweise kann „ Y_3C_{80} “ mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Trimetallofulleren Y_3C_{80} und „ Y_3C_{98} “ dem Carbido-Clusterfulleren $\text{Y}_3\text{C}_2\text{C}_{96}$ zugeordnet werden, da deren Strukturen jeweils stabiler sind als die ihrer entsprechenden Pendants [27].

Die erste experimentelle Bestätigung eines endohedralen Trimetallofullerens gelang im Jahr 2013 über die Synthese und der Kristallstrukturanalyse von $\text{Sm}_3\text{C}_{80}\text{-I}_h$. Computergestützte Untersuchungen zeigen zudem, dass die elektronische Struktur des $\text{Sm}_3\text{C}_{80}\text{-I}_h$ -Fullerens hohe Ähnlichkeiten mit dem bereits theoretisch beschriebenen $\text{Y}_3\text{C}_{80}\text{-I}_h$ aufweist [30].

2.1.2 Endohedrale Clusterfullerene

Fullerenverbindungen, welche einen Metallcluster¹ innerhalb des Kohlenstoffkäfigs einschließen, werden als Clusterfullerene bezeichnet. Clusterfullerene werden nach der zentralen nichtmetallischen Spezies des Clusters klassifiziert. Die Struktur der internen Cluster kann stark zwischen den einzelnen Clusterfamilien und in Abhängigkeit der beteiligten Metalle variieren.

Das erste isolierte und strukturell charakterisierte Nitrido-Clusterfulleren war $\text{Sc}_3\text{N}\text{C}_{80}\text{-I}_h$ (s. Abb. 2.2a) [32]. Auch für andere trimetallische und gemischt-metallische Nitrido-Clusterfullerene liegen eine Vielzahl struktureller Untersuchungen vor [37–44]. Eine umfangreiche Übersicht über die spektroskopischen Eigenschaften der Nitrido-Clusterfullerene bietet der Übersichtsartikel von Popov, Yang und Dunsch aus dem Jahr 2013 [22].

Im Fulleren $\text{M}_3\text{N}\text{C}_{80}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}$) bevorzugt der Cluster eine planare Konformation. Die Metalle bilden die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks in dessen Zentrum sich der Stickstoff befindet [39–41, 45, 46]. Mit ansteigendem Ionenradius der Metalle M^{3+} ($\text{M} = \text{Tb}, \text{Gd}$) wird der Cluster aufgrund des höheren Raumbedarfs im Kohlenstoffkäfig pyramidal [37, 38].

In heterometallischen Nitrido-Clusterfullerenen, bestehend aus Metallen mit unterschiedlichen Radien, konnte eine Verschiebung des Stickstoffs vom Zentrum des Clusters

¹Cluster bezeichnen einen chemisch abgegrenzten Bereich von zwei oder mehreren miteinander verknüpften, gleichen oder ungleichen Elementatomen in Verbindungen [31].

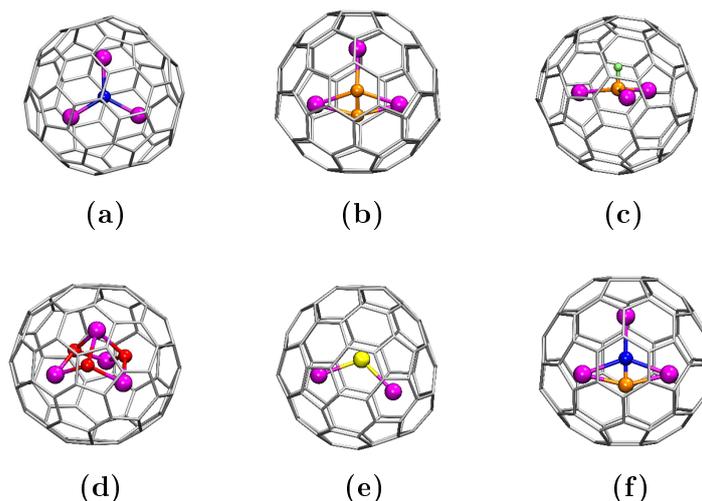


Abb. 2.2 Molekulare Strukturen ausgewählter Clusterfullerene: (a) $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ [32], (b) $\text{Sc}_3\text{C}_2@C_{80}\text{-I}_h$ [29], (c) $\text{Sc}_3\text{CH}@C_{80}\text{-I}_h$ [33], (d) $\text{Sc}_4\text{O}_3@C_{80}\text{-I}_h$ [34], (e) $\text{Sc}_2\text{S}@C_{82}\text{-C}_{3v}$ [35], (f) $\text{Sc}_3\text{NC}@C_{80}\text{-I}_h$ [36]; Käfigkohlenstoff (grau), Stickstoff (blau), Clusterkohlenstoff (orange), Wasserstoff (hellgrün), Sauerstoff (rot), Scandium (magenta) [22].

hin zum Metall mit dem kleineren Radius beobachtet werden. Beispielsweise sind in $\text{Gd}_2\text{ScN}@C_{80}$ und $\text{GdSc}_2\text{N}@C_{80}$ die Sc-N-Bindungen kürzer und die Gd-N-Bindung länger als in $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ bzw. $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ [43, 47, 48].

Viele fälschlicherweise als Di- und Trimetallofullerene identifizierte Verbindungen konnten mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie den Carbid-Clusterfullerenen zugeordnet werden [24, 49–56]. Die Form des internen Clusters variiert in dieser Clusterfamilie stark und ist neben der Anzahl an möglichen Metallen im Cluster auch vom Kohlenstoffkäfig abhängig (s. Abb. 2.2b) [9, 50, 57–61].

Im Carbohydrid-Clusterfulleren $\text{Sc}_3\text{CH}@C_{80}\text{-I}_h$ bilden die drei Scandiumionen ein gleichseitiges Dreieck in dessen Mitte sich der Kohlenstoff befindet. Die C-H-Bindung steht senkrecht zur Ebene der Scandiumionen (s. Abb. 2.2c) [10, 33, 62].

Die Klasse der Oxid-Clusterfullerene beinhaltet die Clusterfullerene $\text{Sc}_4\text{O}_2@C_{80}\text{-I}_h$ [63], $\text{Sc}_4\text{O}_3@C_{80}\text{-I}_h$ [34] und $\text{Sc}_2\text{O}@C_{82}\text{-C}_s$ [64]. In den Sc_4O_2 - bzw. Sc_4O_3 -Clustern bilden die Scandiumionen ein verzerrtes Tetraeder und der μ^3 -Sauerstoff befindet sich oberhalb der aufgespannten Tetraederflächen (s. Abb. 2.2d) [34, 63]. Der Sc_2O -Cluster ist leicht gewinkelt angeordnet [64].

Auch in den Sulfid-Clusterfullerenen, wie beispielsweise $\text{M}_2\text{S}@C_{82}\text{-C}_{3v}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Lu}$) und $\text{Sc}_2\text{S}@C_{2n}$ ($2n = 70, 72$), nehmen die Cluster eine gewinkelte Struktur ein (s. Abb. 2.2e) [35, 65–67].

Wie in den Nitrid-Clusterfullerenen spannen die Scandiumionen der Cyano-Clusterfullerene $\text{Sc}_3\text{NC}@C_{80}\text{-I}_h$ und $\text{Sc}_3\text{NC}@C_{78}\text{-C}_2$ ein Dreieck auf, in dessen Zentrum der Stickstoff lokalisiert ist. Der Kohlenstoff liegt auf einer Seite dieses Dreiecks (s. Abb. 2.2f) [36, 68].

2.1.3 Edelgase und Nichtmetalle in Fullerenen

Neben endohedralen Metallo- und Metall-Clusterfullerenen konnten auch in Fullerenkäfigen eingeschlossene Edelgase nachgewiesen werden. Hierbei befindet sich das Edelgas im Zentrum des Kohlenstoffkäfigs und scheint keine Wechselwirkung mit diesem einzugehen. Allerdings liegen die Ausbeuten der Verbindungen $X@C_{2n}$ ($X = \text{Ne, Ar, Kr, Xe}$; $2n = 60, 70$) und $^3\text{He}@C_{2n}$ ($2n = 60, 70$) bei rund 0,1 % [69–74].

Auch eingeschlossene Nichtmetallspezies wie beispielsweise in $N@C_{2n}$, $N_2@C_{2n}$ ($2n = 60, 70$) und $P@C_{60}$ [75–77] oder kleine Moleküle, wie in $H_2@C_{60}$ und $H_2O@C_{60}$, gehen nur geringe Wechselwirkungen mit dem Kohlenstoffkäfig ein. Solche Fullerene lassen sich nur mit sehr geringen Ausbeuten synthetisieren [78, 79].

2.2 Darstellung endohedraaler Fullere

Für die Darstellung von Fullerenen wurden drei Synthesestrategien entwickelt. Eine Möglichkeit besteht in der Verdampfung von Graphit in einer Argon- oder Heliuminerten Atmosphäre, z. B. mittels Laser-Ablation [2, 11, 80–82], Lichtbogenentladung [83–86], Widerstandsheizung [87], Hochfrequenzofen [88] oder Plasma-Fackel [89].

Das Einbringen von Ionen oder Atomen über die Wände eines bereits bestehenden Kohlenstoffkäfigs gelingt durch Ionenbeschuss [75, 76, 90–92], Hochdruckbehandlung [69–74] oder Explosionen [93]. Die Ausbeuten sind allerdings sehr gering und die Methoden kostenintensiv.

Eine chemische Syntheseroute ist die sogenannte „Molekülchirurgie“. Der Fullerenkäfig wird in einem mehrstufigem Verfahren geöffnet, mit Atomen oder kleinen Molekülen gefüllt und anschließend wieder geschlossen [78, 79, 94–98].

Die erfolgreichste Herstellungsmethode ist allerdings die Verdampfung des Kohlenstoffs im Lichtbogen. Krätschmer und Huffman gelang über die Weiterentwicklung dieses Verfahrens der Zugang zu makroskopischen Ausbeuten endohedraaler Fullere. Das Verfahren wurde auch in dieser Arbeit für die Fullere

2.2.1 Darstellung endohedraaler Clusterfullere

Die Klasse der endohedralen Nitrid-Clusterfullere wurde 1999 von Dorn und seinen Mitarbeitern zufällig entdeckt. Während der Lichtbogensynthese mit Scandium(III)-oxid und Graphit gelangten geringe Mengen Luft in die Apparatur und das isolierte $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ wies mit 3 - 5 % deutlich höhere Ausbeuten auf als die anderen bis zu diesem Zeitpunkt hergestellten endohedralen Fullere [32]. Diese als trimetallischer Nitridtemplatprozess (TNT) bezeichnete Synthesemethode eröffnete unter Verwendung von molekularem Stickstoff den Zugang zu vielen weiteren Nitrid-Clusterfullerenen [32, 37, 38, 42, 99–108].

Ein Durchbruch in der Clusterfullere

Neben Ammoniak können auch andere Gase in der Fullere

Eine weitere Möglichkeit die Selektivität der Nitrid-Clusterfullerene zu erhöhen ist die Verwendung einer sauerstoff- und wasserfreien, festen, organischen Stickstoffquelle (selective organic solid route, SOS). Durch die Zugabe von Calciumcyanamid CaCN_2 zum Metalloxid-Graphitpulvergemisch erzielten Dunsch et al. Ausbeuten von 3 - 42 % für $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ [110]. Die Ursache der schwer reproduzierbaren Ausbeuten und variierenden Selektivität sind nicht eindeutig geklärt. Allerdings beeinflussen Spuren von Kohlenwasserstoffen und Feuchtigkeit die Ausbeuten stark [22].

Eine gute Reproduzierbarkeit mit hohen Selektivitäten gelingt auch durch den Einsatz der zwei Guanidiniumsalze Guanidiniumthiocyanat $\text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{HSCN}$ und Guanidiniumhydrochlorid $\text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ [22, 111]. Da Guanidiniumthiocyanat neben Stickstoff auch Schwefel enthält, konnten parallel zu den Nitrid-Clusterfullerenen ebenso Sulfid-Clusterfullerene $\text{M}_2\text{S}@C_{82}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}$) identifiziert werden [35].

Darüber hinaus sind die beiden festen und organischen Stickstoffverbindungen Melamin $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ [112] und Harnstoff $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ [113] erfolgreich für die Synthese von Nitrid-Clusterfullerenen eingesetzt worden.

Stevenson et al. entwickelten das CAPTEAR-Konzept (Chemically Adjusting Plasma Temperature, Energy and Reactivity) mit dem Ziel die optimalen Parameter der Fullersynthese zu finden. Die Methode basiert auf der Hypothese, dass alle kohlenstoffhaltigen Nanomaterialien, wie z. B. Kohlenstoff-Nanoröhren und Fullere, bevorzugte Bildungstemperaturen und -stabilitäten in einem gegebenem chemisch reaktiven Plasma aufweisen [22, 114]. Das in der Synthese zugesetzte $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ -Salz unterdrückt durch den Zersetzungsdampf des Nitridteils die Bildung leerer Fullere, während die Kupferionen katalytisch auf die Nitrid-Clusterfullerenbildung wirken [46].

2.3 Isolierung endohedraaler Clusterfullerene

Durch die π -konjugierte geschlossene Käfigstruktur sind leere und endohedrale Fullerene in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel löslich. Ruoff et al. bestimmten bereits 1993 bei Raumtemperatur die Löslichkeit von C_{60} in 47 Lösungsmitteln [115]. Die am häufigsten verwendeten Lösungsmittel für Fullerene sind jedoch Kohlenstoffdisulfid und die substituierten Benzole Toluol oder *o*-Dichlorbenzol. Aufgrund der guten Löslichkeit ist die Extraktion die am häufigsten genutzte Methode, um Fullerene aus dem Fullerenruß zu gewinnen.

Aus den vielen entwickelten Extraktionsverfahren [26, 116–121] [122] etablierte sich die Festflüssig-Extraktion mit einer Soxhlet-Apparatur (s. Kapitel 7.2.2). Allerdings können trotz der guten Lösungseigenschaften des Kohlenstoffdisulfids und Toluols endohedralen Fullerene im Ruß verbleiben [123–125].

Eine Option unterschiedliche Fullerene zu separieren, bietet die Sublimation, mit der auch die Isolierung „nichtlöslicher“ Fullerene gelingt [11, 124, 126, 127]. Die Sublimationsenthalpien endohedraaler Clusterfullerene sind aufgrund der höheren Molekülmassen und einem Ladungstransfer zwischen dem internen Cluster und dem Kohlenstoffkäfig höher als die leerer Fullerene vergleichbarer Käfiggröße [128]. Jedoch erzielt diese Technik nur eine grobe Reinigung endohedraaler Fullerene und ermöglicht auch keine Isomerentrennung, da deren Sublimationstemperaturen zu nah beieinander liegen [22].

2.3.1 Chromatographische Trennmethode

Die Flüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) ist die leistungsfähigste und am häufigsten genutzte Trennmethode für endohedrale Fullerene [129]. Die Retentionszeiten² werden neben der Molekülgröße durch die Polarität und der elektronischen Struktur der Fullerene bestimmt [116].

Leere Fullerene eluieren in Übereinstimmung mit ihrer Käfiggröße, d.h. mit steigender Käfiggröße nimmt die Retentionszeit zu. Infolge der veränderten elektronischen Eigenschaften zeigen endohedrale Fullerene jedoch längere Retentionszeiten verglichen mit leeren Fullerenen gleicher Käfiggröße (s. Abb. 2.3). Ebenso beeinflusst die Käfigsymmetrie die Retentionszeit. Je höher die Käfigsymmetrie, also je runder der Käfig ist, desto kürzere Retentionszeiten sind zu erwarten [22].

Für Fullerene wurden speziell modifizierte chromatographische Säulen entwickelt. Allerdings ist aufgrund der hohen Fullerenvielfalt im Rußextrakt und der abgestuften Änderungen der Käfiggrößen eine vollständige Isolierung einzelner endohedraaler Fullerene sehr zeit- und arbeitsintensiv [22]. Clusterfullerene mit gleichen Käfiggrößen aber

²Die Retentionszeit beschreibt die Zeit, die ein Stoff von der Injektion bis zur Detektion für das Passieren der chromatographischen Säule benötigt [130].

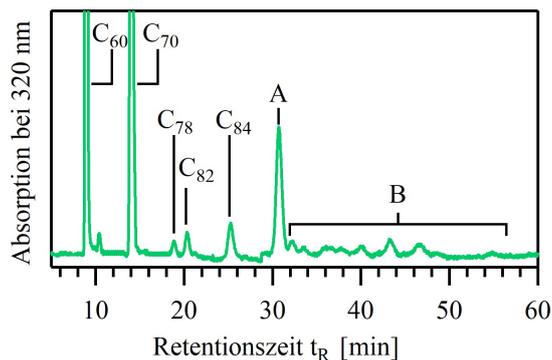


Abb. 2.3 Schematisches Chromatogramm eines toluolischen Extraktes des Fullerenrußes; Regionen A und B enthalten endohedrale Clusterfullerene.

unterschiedlicher Clusterzusammensetzung oder verschiedene Käfigisomere erschweren zusätzlich durch ihre geringen Unterschiede in der Retentionszeit die chromatographische Separierung.

In diesen Fällen wird die Recycling-HPLC herangezogen, da sie die Trennleistung erhöht, während die Peakverbreiterung minimal bleibt [47, 48, 131–137].

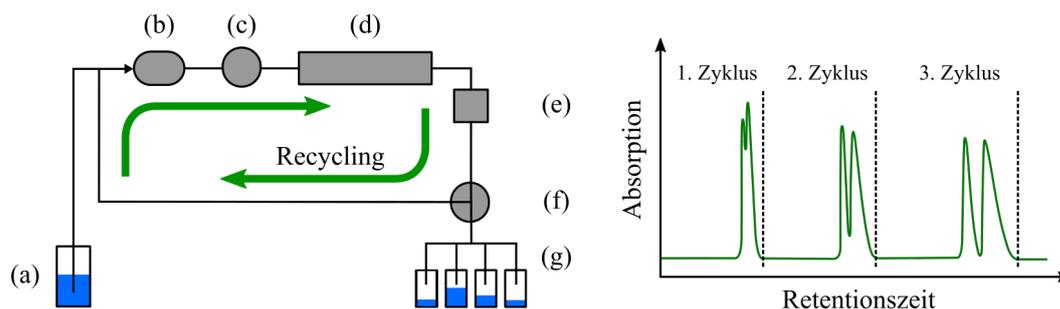


Abb. 2.4 Schematische Darstellung einer Recycling-HPLC-Anlage mit (a) Elutionsmittelreservoir, (b) Pumpe (c), Injektionsventil, (d) chromatographische Säule, (e) Detektor, (f) Recycling-Ventil und (g) Fraktionssammler und Chromatogramm der Peaktrennung [138].

Die Recycling-HPLC bietet, im Gegensatz zur konventionellen HPLC, die Möglichkeit nicht getrennte Peaks nach der Passage von Säule und Detektor über ein Recycling-Ventil erneut auf die Säule zu leiten (s. Abb. 2.4). Dadurch verlängert sich formal für jeden Zyklus die effektive Länge der Säule und die Auflösung der Komponenten des Recyclingpeaks nimmt zu. Nach mehreren Zyklen und einer ausreichenden Peaktrennung können beide Substanzen in getrennten Fraktionen gesammelt werden [139].

2.3.2 Nicht-chromatographische Trennmethode

Endohedrale Metallofullerene besitzen, im Vergleich zu leeren Fullerenen, höhere Reduktionspotenziale, was für deren Trennung voneinander genutzt werden kann. Durch Anlegen bestimmter Potenziale werden die endohedraalen Metallofullerene reduziert und im verwendeten Lösungsmittel löslich, während leere Fullere neutral und dadurch unlöslich bleiben [140]. Auf diese Weise gelingt auch die Separierung von Käfigisomeren [141, 142].

Durch den Transfer von Elektronen des internen Clusters auf den Kohlenstoffkäfig, sind Clusterfullerene weniger reaktiv, z. B. in Cycloadditionsreaktionen, als leere Fullere [22]. Die Isolierung der Nitrid-Clusterfullerene $M_3N@C_{80}$ gelingt daher über die Verwendung eines Cyclopentadien-funktionalisiertem Merrifield-Austauscherharzes. Leere Fullere und Metallofullerene reagieren über eine Diels-Alder-Reaktion mit dem Harz und werden immobilisiert, wohingegen Nitrid-Clusterfullerene die Säule passieren und mit hoher Reinheit isoliert werden können. Eine Retro-Diels-Alder-Reaktion gewährt die Wiedergewinnung der leeren Fullere und Metallofullerene (s. Abb. 2.5) [143].

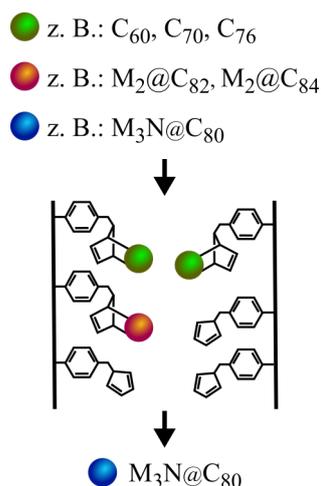


Abb. 2.5 Separierung der Nitrid-Clusterfullerene von leeren Fullerenen und Metallofullerenen über die selektive Cycloaddition an ein funktionalisiertes Merrifield-Austauscherharz [143].

Auf dem gleichen Prinzip basiert der von Stevenson et al. entwickelte SAFA-Ansatz (Stir and Filter Approach). Ein Cyclopentadienyl- und aminofunktionalisiertes Silicagel wird mit dem Fullerenextrakt gerührt und anschließend filtriert. Die Nitrid-Clusterfullerene können aus dem Filtrat isoliert werden, während leere Fullere und Metallofullerene auf dem festen Träger verbleiben [144]. Darüber hinaus ist über dieses Verfahren die Trennung von Käfigisomeren möglich [145].

In einer lösungsmittelfreien und nicht-chromatographischen Trennmethode wird niedrig schmelzendes 9-Methylantracen mit dem Fullerenextrakt zur Reaktion gebracht.

Leere und Metallofullerene bilden über eine Diels-Alder-Reaktion 9-Methylanthracenaddukte, welche in Diethylether löslich sind. Die Nitrid-Clusterfullerene bleiben unlöslich und können abgetrennt werden. Jedoch wird lediglich eine Reinheit von 60 % erreicht und nur durch eine anschließende chromatographische Trennung kann diese auf über 90 % erhöht werden [146].

Auch die Reaktivität gegenüber Lewis-Säuren kann zur Trennung von Fullerenen verwendet werden [147]. Nitrid-Clusterfullerene reagieren schneller mit einer Reihe von Lewissäuren, wie z. B. AlCl_3 , AlBr_3 und FeCl_3 , während leere Fullerene größtenteils unreaktiv sind [148]. Durch die Reaktion und Komplexierung von endohedralen Fullerenen mit TiCl_4 gelingt die quantitative Trennung von Mono-, Dimetallo- und Carbido-Clusterfullerenen von leeren Fullerenen [149, 150]. Die anschließende Zersetzung der TiCl_4 -Metallofullerenkomplexe mit Wasser liefert eine Reinheit bis über 99 %.

2.4 Molekulare und elektronische Struktur endohedralear Clusterfullerene

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die elektronische Struktur und die Bindungszustände endohedralear Nitrid-Clusterfullerene. Außerdem werden die Faktoren, welche die Stabilität der Käfigisomere beeinflussen, diskutiert.

2.4.1 Chemische Bindung endohedralear Nitrid-Clusterfullerene

Wesentliche Unterschiede zwischen endohedralen Metallo- bzw. Clusterfullerenen und den ungefüllten leeren Fullerenen beruhen auf der Elektronenübertragung von der internen metallischen Spezies auf den äußeren Kohlenstoffkäfig [151–157]. Die elektronische Struktur der Nitrid-Clusterfullerene kann daher als sechsfacher Elektronenübergang vom Cluster auf den Fullerenkäfig betrachtet und die formale Ladung mit $[(M^{3+})_3N^{3-}]^{6+}@C_{2n}^{6-}$ beschreiben werden [23, 129, 158, 159].

Allerdings erklärt das ionische Modell nicht alle spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften, da auch ein kovalenter Beitrag zur Metall-Käfig-Bindung in Betracht gezogen werden muss [22, 160–163].

Im Hinblick auf die Molekülorbitale kann die Metall(Cluster)-Käfig-Wechselwirkung daher formal als Elektronenübergang der internen Spezies auf den Käfig mit anschließender Koordination des Käfigs als „Ligand“ an das Metall angesehen werden [22]. Die berechneten Atomladungen sind kleiner als für rein ionische Bindungen erwartet [160].

Auch wenn der hohe kovalente Bindungsanteil in der Metall-Käfig-Bindung die tatsächliche Atomladung im Vergleich zu den formalen Ladungen reduziert, tragen die Metalle in endohedralen Fullerenen dennoch eine ausreichend hohe positive Ladung. Beim Einschluss von zwei oder mehreren Metallen im Kohlenstoffkäfig führt dies zu starken Coulomb-Abstoßungen [164]. Die Tendenz der Fullerene im Kohlenstoffkäfig Cluster mit Nichtmetallen einzugehen hat den Hintergrund die repulsiven Metall-Metall-Wechselwirkungen durch attraktive Wechselwirkungen mit negativ geladenen Spezies wie z. B. N^{3-} , C_2^{2-} , S^{2-} , O^{2-} zu kompensieren [35, 64, 165, 166]. Untersuchungen zeigen, dass auch die intra-Cluster-Wechselwirkungen einen signifikanten kovalenten Bindungsanteil aufweisen [165–167].

2.4.2 Einfluss der Käfigladung auf die Stabilität endohedralear Clusterfullerene

In endohedralen Fullerenen beeinflusst die Elektronenübertragung von der internen Spezies auf den Kohlenstoffkäfig dessen Stabilität [168, 169]. Beispielsweise zeigt das C_{80} - I_h -Isomer mit den Ladungszuständen +2 und 0 die instabilsten Strukturen, während die Erhöhung der negativen Ladung auf -4 und -6 zum stabilsten Isomer führt [169, 170].

Für Nitrid-Clusterfullerene liefert eine detaillierte Studie eine Abschätzung, welche Kohlenstoffkäfige aufgrund der Stabilitätszunahme durch den Elektronenübergang als „Gastgeber“ für Nitrid-Cluster geeignet sind [171, 172]. Im Bereich von C_{60} bis C_{84} konnten nur die Isomere C_{60} , C_{78} - D_{3h} , C_{80} - I_h und C_{80} - D_{5h} als passende Käfigisomere unter allen IPR-Fullerenen identifiziert werden [171]. Die Regel der isolierten Fünfecke (Isolated Pentagon Rule, IPR) besagt, dass in den stabilsten Fullerenen alle Pentagone durch einen Ring aus Hexagonen voneinander getrennt sein müssen [173]. Für $Sc_3N@C_{2n}$ konnten, bis auf C_{60} , welches zu klein für den Sc_3N -Cluster ist, auch nur diese IPR-Käfigisomere experimentell nachgewiesen werden [32, 101, 174].

Dunsch et al. untersuchten in einem anderen Ansatz die thermodynamische Stabilität des Hexaanions verschiedener IPR- und nicht-IPR-Isomere [131, 175–177]. Anhand der Vielzahl untersuchter Fullerenkäfige gelang es generelle Stabilitätstrends abzuleiten [176]. Abbildung 2.6 zeigt die Verringerung der Energien der C_{2n}^{6-} -Isomere mit steigender Kohlenstoffkäfiggröße. Gründe sind die Verringerung der Käfigkrümmung und der damit verbundene Abbau an Spannungsenergie und die verringerte Coulomb-Abstoßung der sechs überschüssigen Elektronen mit Erhöhung der Käfiggröße [176].

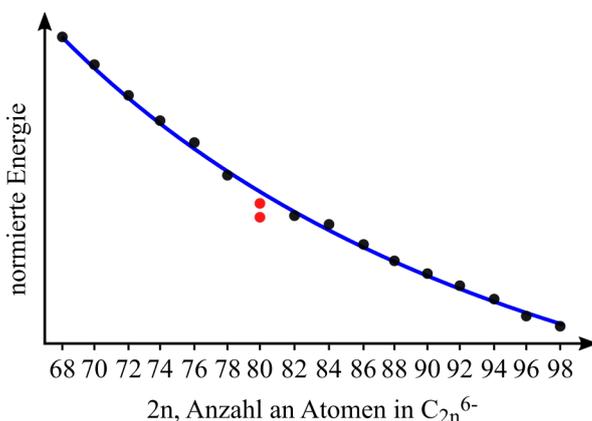


Abb. 2.6 Normierte Energien der stabilsten C_{2n}^{6-} -Isomere (schwarze Punkte), welche einem exponentiellen Verlauf folgen (blaue Linie). Die Energien der C_{80}^{6-} - I_h - und C_{80}^{6-} - D_{5h} -Isomere sind als rote Punkte gekennzeichnet [176].

Die Isomere C_{80} - I_h und C_{80} - D_{5h} weichen allerdings von dieser Kurve ab. Die erhöhte Stabilität dieser Käfigisomere resultiert aus der Verteilung der Fünfecke im Fullerenkäfig. In Fullerenkäfigen induzieren Fünfecke eine Krümmung der Käfigoberfläche und die negativen Ladungen der Käfiganionen sind hauptsächlich in den Pentagonen lokalisiert. Die dadurch entstehende sterische Spannung und die lokalen Coulomb-Abstoßung können über die maximale Trennung bzw. gleichmäßige Verteilung der Pentagone über den gesamten Käfig minimiert werden [176, 178, 179]. Bei Fullerenen C_{2n} mit $2n < 120$ sind diese Bedingungen für die Käfigisomere C_{60} , C_{80} - I_h und C_{80} - D_{5h} erfüllt [176].

2.4.3 Verletzung der Isolierten-Fünfeck-Regel

Eine Besonderheit endohedralear Fullere ist die Verletzung der isolierten Fünfeckregel [173]. Das erste isolierte Nitrid-Clusterfulleren mit benachbarten Pentagonen ist $\text{Sc}_3\text{N@C}_{68}\text{-D}_3$ [99]. Die Struktur enthält drei benachbarte Pentagone, die über die Käfigoberfläche verteilt sind. Unter jedem Pentagonpaar ist ein Scandiumion lokalisiert, welches stark mit den Pentagonkohlenstoff wechselwirkt (s. Abb. 2.7) [100].

Eine Vielzahl endohedralear nicht-IPR Fullere konnte nachgewiesen werden [66–68, 105–107, 131, 175, 177, 180–182].

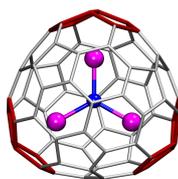


Abb. 2.7 Molekulare Struktur des Nitrid-Clusterfullerens $\text{Sc}_3\text{N@C}_{68}\text{-D}_3$ [99]; Käfigkohlenstoff (grau), Kohlenstoff der benachbarten Pentagone (rot), Stickstoff (blau), Scandium (magenta) [22].

Die benachbarten Fünfecke können die Struktur der Käfigsomere stabilisieren. Durch den Übergang von zwei Elektronen des koordinierenden Metalls auf den Kohlenstoffkäfig wandelt sich ein 8π -antiaromatisches Pentalen formal zu einem stabileren 10π -aromatischen Pentalendianion um [183].

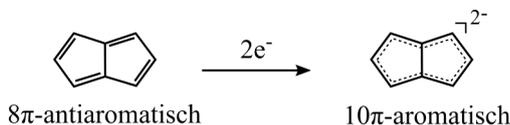


Abb. 2.8 Reaktion des 8π -antiaromatischen Pentalens zu einem 10π -aromatischen Pentalendianion durch Aufnahme von zwei Elektronen [184].

Mit steigender Käfiggröße nimmt die Anzahl benachbarter Pentagonpaare im stabilsten Isomer ab. Durch die Zunahme der Käfiggröße ist eine einheitlichere Verteilung der Fünfecke über das Fulleren möglich. Folglich wird die Lokalisierung der sterischen Spannung und der Überschussladung in benachbarten Pentagonen ungünstiger als in kleinen Kohlenstoffkäfigen [176].

Neben der Stabilität des geladenen Fullerenkäfigs spielt auch die räumliche Struktur des Kohlenstoffkäfigs und die damit verbundene Verteilung der Metall-Bindungsplätze eine zentrale Rolle in der Stabilisierung von Metallclustern [22].

Das Fulleren $\text{M}_3\text{N@C}_{80}$ ist, im Vergleich zu anderen möglichen Käfiggrößen, für Sc- und Y, sowie für die Lanthanoide von Gd bis Lu das am häufigsten gebildete Clusterfulleren. [37, 108].

Für das kleinere Scandium wurden auch Clusterfullerene mit geringeren Käfiggrößen wie $\text{Sc}_3\text{N}@C_{68}$ [99, 100], $\text{Sc}_3\text{N}@C_{70}$ [175] und $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}$ isoliert und charakterisiert [22, 101]. Für Metalle mit größerem Ionenradius sind Käfige kleiner als C_{80} deutlich seltener. Für $M_3\text{N}@C_{80}$ konnten beispielsweise nur die gemischt-metallischen Scandium-Nitrid-Clusterfullerene $\text{LuSc}_2\text{N}@C_{68}$, $\text{Lu}_2\text{ScN}@C_{68}$ and $\text{DySc}_2\text{N}@C_{68}$ gefunden werden [132].

Bei größeren Lanthanoiden, wie Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym, tendiert die Verteilung der Käfiggrößen zu größeren Käfigen [159]. Das Hauptprodukt in Nd-basierten Nitrid-Clusterfullerenen bildet beispielsweise das Fulleren $\text{Nd}_3\text{N}@C_{88}$ [185], während für Lanthan die Verbindungen $\text{La}_3\text{N}@C_{92}$ und $\text{La}_3\text{N}@C_{96}$ die größten isolierbaren Nitrid-Clusterfullerene sind.

In nicht-IPR-Käfigen beeinflusst die Verteilung der benachbarten Fünfecke die Stabilität der endohedralen Fullerene. Vor allem für Clusterfullerene spielen die Clusterform und -größe eine entscheidende und limitierende Rolle für die Käfiggrößenverteilung [22]. Beispielsweise hat der Käfig C_{72}^{6-} eine gestreckte Struktur mit je zwei Fünfeckpaaren an den gegenüberliegenden Polen des Moleküls. Während dieser Käfig für Dimetallofullerene wie $\text{La}_2@C_{72}$ geeignet ist [186], konnten keine Nitrid-Clusterfullerene $M_3\text{N}@C_{72}$ isoliert werden. Die gestreckte Struktur des Fulleren ist nicht kompatibel mit der trigonal-planaren Struktur des $M_3\text{N}$ -Clusters [22]. Die Anordnung des Clusters in diesem Käfig würde den trigonalen Cluster verformen und die repulsiven Wechselwirkungen der positiven Ladung der Metallionen erhöhen. Dadurch wird das gesamte Fulleren $M_3\text{N}@C_{72}\text{-D}_2$ instabiler [176].

Endohedrale Fullerene sind über eine Vielzahl von Methoden zugänglich. Eine auf der Lichtbogenverdampfung von Graphit basierende Synthesestrategie ist das Krätschmer-Huffman-Verfahren, welches die Herstellung von Fullerenen im makroskopischen Maßstab ermöglicht. In Abhängigkeit der eingesetzten Gase und Feststoffe gelingt die Synthese vielfältiger endohedraaler Fullerenfamilien.

Für die Isolierung und Trennung einzelner Fullerenverbindungen eignet sich die Flüssigkeitschromatographie, welche allerdings sehr arbeits- und zeitintensiv ist. Alternative nicht-chromatographische Trennmethode beruhen auf den unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der leeren und endohedralen Fullerene.

Die Struktur des endohedralen Clusters hängt neben der zentralen Spezies auch von den Cluster-bildenden Metallen und deren Ionenradien ab. Ebenso wird die Struktur der Clusterfullerene stark durch die Wechselwirkungen zwischen dem Kohlenstoffkäfig und der endohedralen Einheit beeinflusst.

2.5 Magnetische Eigenschaften endohedraaler Nitrid-Clusterfullerene

2.5.1 Magnetische Eigenschaften der Lanthanoide

Die magnetischen Eigenschaften der Lanthanoide beruhen auf ihren unvollständig gefüllten 4f-Orbitalen und unterscheiden sich stark von denen der Übergangsmetalle [3, 8, 187–189]. Aufgrund der hohen wirksamen Kernladungszahl und der Abschirmung durch die äußeren 5d- und 6s-Elektronen liegt in den Lanthanoidionen M^{3+} eine starke Spin-Bahn-Kopplung vor. Die Spins und Bahndrehimpulse der einzelnen Elektronen koppeln miteinander und bilden jeweils einen individuellen Elektronendrehimpuls [8, 31].

Aus der Gesamtspinquantenzahl S und dem Gesamtbahndrehimpuls L (Formel 2.1) kann die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J bestimmt werden.

$$S = \sum_i m_{s_i} \qquad L = \sum_i m_{L_i} \qquad (2.1)$$

Hierbei gilt für die leichten Lanthanoide Lanthan bis Europium

$$J = L - S \qquad (2.2)$$

während für Gadolinium und die höhere Lanthanoide bis Lutetium

$$J = L + S \qquad (2.3)$$

angewendet wird.

Das magnetische Moment eines freien trivalenten Lanthanoidions resultiert aus der Formel 2.4

$$\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} \qquad (2.4)$$

wobei der Landé-Faktor g_J über die Formel 2.5 bestimmt wird [190, 191].

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \qquad (2.5)$$

Die magnetischen Momente werden als Vielfaches des Bohrschen Magnetons μ_B angegeben. Die entsprechenden Werte für die Lanthanoide M^{3+} sind in Tabelle 2.1 gegeben. Abbildung 2.9 beschreibt den Verlauf des magnetischen Momentes mit steigender f-Elektronenanzahl.

Für die f-Elemente ist die Spin-Bahn-Kopplungsenergie im allgemeinen deutlich höher als der Effekt des Ligandenfeldes [8].

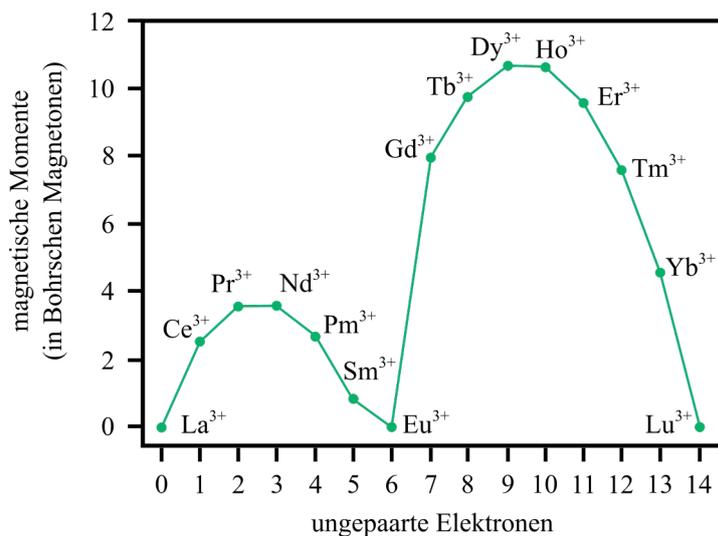


Abb. 2.9 Magnetische Momente der Lanthanoidionen M^{3+} [31, 191].

Tab. 2.1 Lanthanoidionen M^{3+} : Gesamtbahndrehimpuls L , Gesamtspinquantenzahl S ; Gesamtdrehimpulsquantenzahl J , Landé-Faktor g_J , magnetisches Moment μ_{eff} [191].

M^{3+}	Anzahl der 4f-Elektronen	L	S	J	g	μ_{eff} [Bohrsche Magnetonen]
La ³⁺	0	0	0	0		0
Ce ³⁺	1	3	$1/2$	$5/2$	$6/7$	2,54
Pr ³⁺	2	5	1	4	$4/5$	3,58
Nd ³⁺	3	6	$3/2$	$9/2$	$8/11$	3,63
Pm ³⁺	4	6	2	4	$3/5$	2,68
Sm ³⁺	5	5	$5/2$	$5/2$	$2/7$	0,85
Eu ³⁺	6	3	3	0	0	0
Gd ³⁺	7	0	$7/2$	$7/2$	2	7,94
Tb ³⁺	8	3	3	6	$3/2$	9,72
Dy ³⁺	9	5	$5/2$	$14/2$	$4/3$	10,65
Ho ³⁺	10	6	2	8	$5/4$	10,60
Er ³⁺	11	6	$3/2$	$14/2$	$6/5$	9,58
Tm ³⁺	12	5	1	6	$7/6$	7,56
Yb ³⁺	13	3	$1/2$	$7/2$	$8/7$	4,54
Lu ³⁺	14	0	0	0		0

Exemplarisch ist der Grundzustand mit der Quantenzahl J des freien Dy^{3+} -Ions ($S = 5/2$; $L = 5$; $J = 15/2$) 16-fach entartet und aus den magnetischen Unterzuständen m_J ($m_J = \pm 15/2, \pm 13/2, \pm 11/2, \pm 9/2, \pm 7/2, \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ ($+J, J-1, J-2, \dots, -J$)) zusammengesetzt [3]. Allerdings hebt die Wechselwirkung der Spin-Bahn-gekoppelten J -Zustände mit dem umgebenden Ligandenfeld die vorliegende $(2J+1)$ -fache Entartung auf [3]. Die resultierende magnetische Anisotropie trennt die entgegengesetzt orientierten Spinzustände voneinander [3].

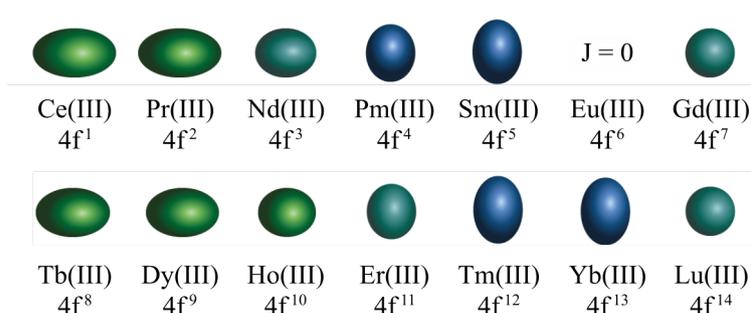


Abb. 2.10 Quadrupolnäherung der 4f-Elektronenverteilung für trivalente Lanthanoide im Ligandenfeld. Europium ist aufgrund des $J = 0$ Grundzustandes nicht dargestellt [3].

Die Grundform des energetisch niedrigsten J -Zustandes kann mathematisch über das Quadrupolmoment der f-Elektronendichteverteilung als axial gestreckt (prolat), äquatorial abgeflacht (oblat) oder isotrop beschreiben werden (s. Abb. 2.10). Diese Formvariation der f-Elektronen-Ladungsverteilung ist eine Folge der starken Winkelabhängigkeit der f-Orbitale (s. Abb. 2.11) [3]. Da die Orbitalbesetzung über die Hundschen Regeln bestimmt ist, kann für jedes Ion die Verteilung der f-Elektronendichte annähernd beschrieben werden [3].

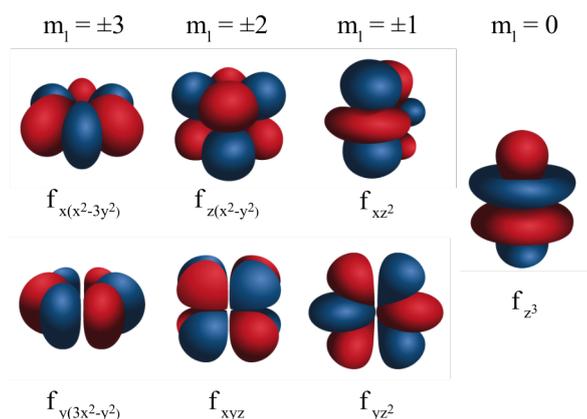


Abb. 2.11 Darstellung der 4f-Orbitale von der höchsten magnetischen Quantenzahl des Drehimpulses m_l (hauptsächlich oblate Form) zur niedrigsten magnetischen Quantenzahl des Drehimpulses m_l (hauptsächlich prolate Form) [3].

Die Stärke der magnetischen Anisotropie kann über die Koordinationsumgebung des Lanthanoidions beeinflusst werden [3]. Für äquatorial gestreckte Ionen, wie beispielsweise Dy^{3+} , Ho^{3+} und Tb^{3+} , erhöht sich die Anisotropie durch Liganden mit einer Elektronendichte oberhalb und unterhalb der xy -Ebene. In diesem axial koordinierten Ligandenfeld werden die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen der Ladungsdichte der f -Elektronen und dem Liganden minimiert [3].

Axial gestreckte Lanthanoidionen, wie Er^{3+} und Tm^{3+} , bevorzugen hingegen eine äquatoriale Koordinationsgeometrie, um die Wechselwirkungen mit der axial angeordneten Elektronendichte der f -Elektronen zu minimieren. Folglich erhöht sich die Anisotropie dieser Verbindungen [3].

2.5.2 Magnetische Eigenschaften endohedraaler Clusterfullerene

Bereits 1995 beschrieben Funasaka et al. erstmals die magnetischen Eigenschaften endohedraaler Fullerenen. Die untersuchten Verbindungen $\text{Gd}@C_{82}$ und $\text{La}@C_{82}$ wiesen beide paramagnetisches Verhalten auf [192, 193]. Interessanterweise zeigten die magnetischen Untersuchungen, dass die Lanthanoide in den Metallofullerenen $\text{M}@C_{82}$ ($\text{M} = \text{Gd}$, Tb , Dy , Ho , Er) deutlich kleinere magnetische Momente aufweisen, als deren freie M^{3+} -Ionen [194]. Die Autoren begründen diese Beobachtung mit der Elektronenrückgabe vom Kohlenstoffkäfig auf das eingeschlossene Lanthanoid [194, 195].

In Nitrid-Clusterfullerenen wird das magnetische Verhalten hauptsächlich durch den internen Cluster M_3N und nicht durch den diamagnetischen Käfig bestimmt [196].

Das zentrale dreifach negativ geladene N^{3-} -Ion führt ein Ligandenfeld in den Cluster ein, welches auf die Lanthanoidionen wirkt. Die Wechselwirkung mit dem Ligandenfeld hebt die $(2J+1)$ -Entartung des Grundzustandes der M^{3+} -Ionen auf (s. Kapitel 2.5.1) und erzeugt eine Vorzugsachse entlang der M-N -Bindung (s. Abb. 2.12). Infolgedessen richten sich die magnetischen Momente bevorzugt parallel oder antiparallel zur Bindungsrichtung aus [196, 197].

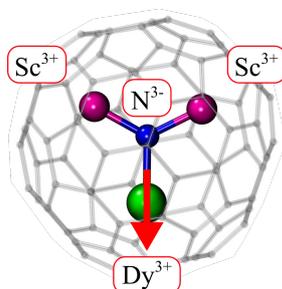


Abb. 2.12 Bevorzugte Anordnung der magnetischen Momente entlang der M-N -Bindung aufgrund des Ligandenfeldes des N^{3-} -Ions am Beispiels von $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}$.

Die Auswirkung der magnetischen Anisotropie der Lanthanoide in Nitrid-Clusterfullerenen wird beim Vergleich ihrer magnetischen Eigenschaften deutlich.

Durch die isotrope 4f-Ladungsverteilung des Gd^{3+} -Ions verhalten sich $Gd_3N@C_{80}$ und heterometallische $Gd_xM_{3-x}N@C_{80}$ ($x = 1 - 3$; $M = Sc, Y, La, Lu$) Nitrid-Clusterfullerene nahezu wie ideale Paramagneten, bei denen das magnetische Moment sich entsprechend dem externen Feld ausrichtet [198, 199]. Allerdings zeigt die schrittweise Erhöhung der Gd-Anzahl in $Gd_xSc_{3-x}N@C_{80}$ ($x = 1 - 3$), dass sich die Lanthanoide gegenseitig beeinflussen. Durch die Wechselwirkung der magnetischen Momente liegt das Gadolinium in diesen Nitrid-Clusterfullerenen nicht vollständig isotrop vor [61, 198].

Ebenso konnte für die Erbium-Scandium-Nitrid-Clusterfullerene paramagnetisches Verhalten beobachtet werden. Das magnetische Moment wird beim Übergang vom Fulleren $ErSc_2N@C_{80}$ über $Er_2ScN@C_{80}$ zu $Er_3N@C_{80}$ verringert, was den Einfluss des Ligandenfeldes und der intramolekularen Wechselwirkungen zwischen den Er^{3+} -Ionen zeigt [199, 200]. Allerdings ist die Anisotropie in Erbium-Nitrid-Clusterfullerenen durch die axial gestreckten 4f-Orbitale marginal [199, 200].

Die Nitrid-Clusterfullerene $Tb_3N@C_{80}$ und $Ho_3N@C_{80}$ mit einer axial gestreckten 4f-Elektronendichteverteilung weisen hingegen eine hohe magnetische Anisotropie der enthaltenen Lanthanoide auf [196, 197]. Diese zeigen paramagnetisches Verhalten ohne Hysterese der Magnetisierungskurven [196, 197]. Allerdings sind die gemessenen magnetischen Momente kleiner als von drei unabhängigen M^{3+} -Ionen. Wie bereits in Kapitel 2.5.1 beschrieben, können die magnetischen Wechselwirkungen, aufgrund des Ligandenfeldes des N^{3-} -Ions, über die parallele oder antiparallele Anordnung der magnetischen Momente beschreiben werden [196, 197].

2.5.3 Endohedrale Clusterfullerene als Einzelmolekülmagnete

Die heterometallischen Dysprosium-Scandium-Nitrid-Clusterfullerene $Dy_xSc_{3-x}N@C_{80-I_h}$ ($x = 1 - 3$) veranschaulichen wie stark sich die Anzahl an magnetischen Momenten im Kohlenstoffkäfig und deren Wechselwirkungen auf das magnetische Verhalten des Fulleren auswirkt. In Abhängigkeit der Dysprosiumionen unterscheiden sich die beobachteten Hysteresekurven stark voneinander (s. Abb. 2.13) [4, 5].

Das unterschiedliche magnetische Verhalten der Nitrid-Clusterfullerene $Dy_xSc_{3-x}N@C_{80-I_h}$ ($x = 1 - 3$) kann über die entlang der Dy-N-Bindungsachse parallel oder antiparallel ausgerichteten Spins erklärt werden (s. Abb. 2.12). Für jedes x können 2^{x-1} -Dubletts beschrieben werden, wobei jedes Dublett aus zwei umgekehrt symmetrischen Zuständen mit entgegengesetzter Magnetisierung, aber gleicher Energie im Nullfeld, besteht (s. Abb. 2.14). Die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Spins hebt allerdings die Entartung der Dubletts auf [5].

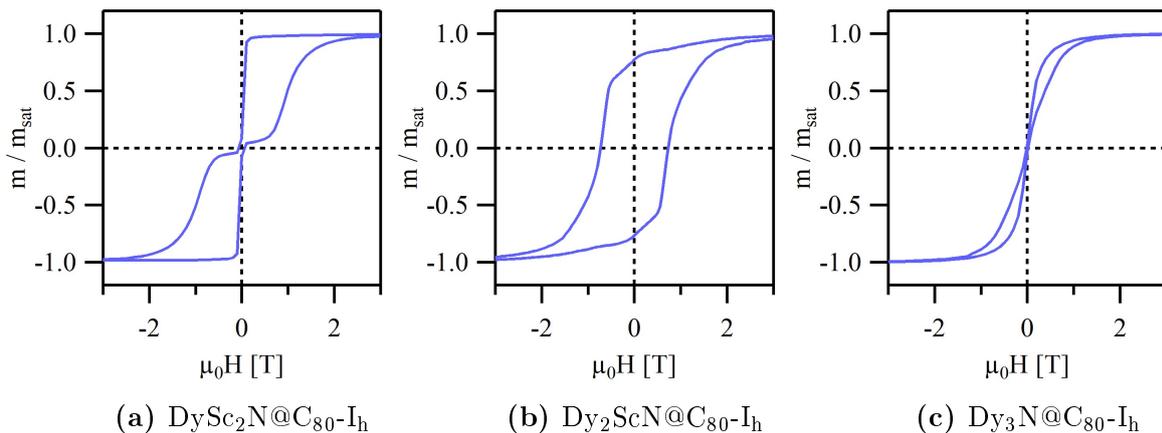


Abb. 2.13 Hysteresekurven der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1 - 3$) bei $T = 1,8 \text{ K}$ und $dH/dt = 5 \text{ mT s}^{-1}$; aufgenommen mittels SQUID-Magnetometrie [5].

Für $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ kann eine Hysterese der Magnetisierung beobachtet werden, wobei ein starker Abfall der Magnetisierung bei kleinen Feldern verzeichnet wird (s. Abb. 2.14a). Die Ursache ist, dass in diesem Fall zusätzlich zur thermischen Relaxation die Magnetisierung vor allem bei niedrigen Feldstärken ($\mu_0H < 0,3 \text{ T}$) über Quantentunnelung relaxiert [4, 5]. Auf die Vorgänge, welche an der Relaxation der Magnetisierung beteiligt sind, wird im folgenden Kapitel 2.5.4 vertiefend eingegangen.

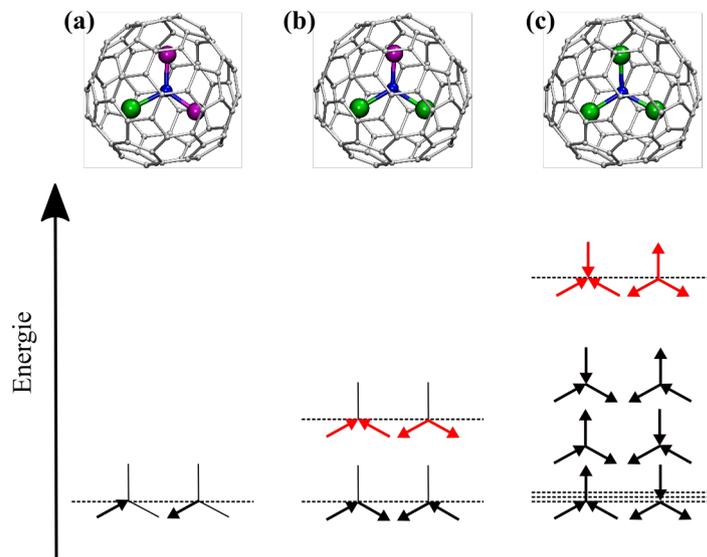


Abb. 2.14 Grundzustand der magnetischen Struktur von $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1 - 3$) basierend auf 2^{x-1} -gekoppelten Dubletts [5, 6].

Die Magnetisierungskurve von $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$ zeigt die breiteste Hysterese der drei Verbindungen (s. Abb. 2.14b). Ursache sind zwei nicht entartete Dubletts, welche jeweils ferromagnetisch und antiferromagnetisch gekoppelt sind. Diese beiden Dubletts

erzeugen eine Remanenz, da eine vollständige Demagnetisierung die simultan ablaufende Umkehr der beiden magnetischen Momente erfordert [5, 199]. Diese Tatsache wiederum stabilisiert folglich die Magnetisierung bei niedrigen Magnetfeldern.

Das Nitrid-Clusterfulleren $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ weist eine deutlich schmalere Hysterese auf als $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ und $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$ auf (s. Abb. 2.14c). Die drei magnetischen Momente sind ferromagnetisch gekoppelt und führen zu einem sechsfach entartetem Grundzustand. Tunnelvorgänge zwischen diesen sechs Zuständen ermöglichen die Demagnetisierung [5]. Allerdings führen die drei Dubletts der ferromagnetisch gekoppelten Spins zur magnetischen Frustration, da sich die drei Spins nicht paarweise entgegengesetzt ausrichten können [5, 199].

Das beschriebene Magnetisierungsverhalten der Dysprosium-Scandium-Nitrid-Clusterfullerene zeigt, dass $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ und $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$ als Einzelmolekülmagnete (single-molecule magnets, SMM) eingestuft werden können. Dies sind Moleküle, welche sich durch einen bistabilen magnetischen Grundzustand und eine langsame Relaxation der Magnetisierung auszeichnen [4, 5].

Mit Einzelmolekülmagneten können auf molekularer Ebene schaltbare Elemente aufgebaut werden. Durch gezielte Ausrichtung der Spins können Informationen gespeichert und verarbeitet werden [3, 201–206].

Voraussetzungen für einen starken auf f-Elektronen basierten Einzelmolekülmagneten ist neben einem zweifach entartetem Grundzustand mit einer hohen Quantenzahl $\pm m_J$ auch eine hohe Aufspaltung zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand [3].

Beide Anforderungen werden vom Dy^{3+} -Ion erfüllt. Es weist einen zweifach entartetem $\pm m_J$ Grundzustand mit einem hohen magnetischen Moment (${}^6\text{H}_{15/2}$) auf und zeigt eine hohe Anisotropie der 4f-Schale (s. Kapitel 2.5.1). Diese Eigenschaften machen es zu einem geeigneten Ion für die Synthese von Einzelmolekülmagneten [3].

2.5.4 Relaxation der Magnetisierung

Die Relaxation der Magnetisierung kann über das Modell des doppelten Potenzialtopfes erklärt werden, in dem die Energieniveaus wie in Abbildung 2.15 dargestellt sind. Ohne ein externes magnetisches Feld sind alle Energieniveaus entartet und die beiden Komponenten $\pm m_J$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt. Entsprechend zeigt das System keine Nettomagnetisierung (s. Abb. 2.15a) [199, 207, 208].

Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes wird die Entartung des Dubletts aufgehoben und der energetisch günstigere Zustand selektiv besetzt (s. Abb. 2.15b) [199, 207, 208]. Die Magnetisierung nimmt einen Gleichgewichtswert an, der durch die entsprechende Zeemann-Aufspaltung und die Temperatur des Systems bestimmt ist [199]. Bei niedrigen Temperaturen und hoher angelegter Magnetfeldstärke wird hauptsächlich der

energetisch niedrigste Zustand besetzt sein und die Magnetisierung einen Sättigungswert erreichen [207, 208].

Die zwei Komponenten des Dubletts sind durch eine Energiebarriere getrennt, die größer als die Zeemann-Energie ist. Bei niedrigen Temperaturen ist daher die thermische Energie des Systems nicht groß genug um das Gleichgewicht sofort wieder herzustellen [199].

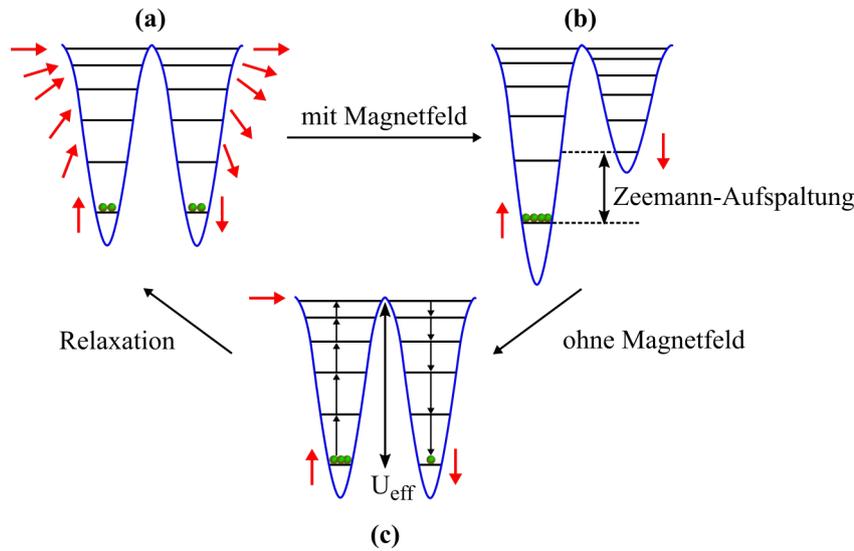


Abb. 2.15 Relaxation der Magnetisierung: (a) ohne angelegtes Magnetfeld sind beide Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt, (b) das Anlegen eines externen Magnetfeldes resultiert in der selektiven Besetzung eines Zustandes, (c) nach Entfernen des Magnetfeldes relaxiert das System zum Gleichgewichtszustand [207, 208]

Nach dem Herunterfahren des Magnetfeldes kann sich durch eine thermische Relaxation über die Energiebarriere ΔE erneut ein thermisches Gleichgewicht einstellen (s. Abb. 2.15c) [207, 208]. Experimentell kann diese Relaxation über die Messung der Magnetisierung M als Funktion der Zeit t beobachtet werden [207, 208]. Der Relaxationsprozess manifestiert sich in der Relaxationszeit τ , welche abhängig von der Temperatur und der Energiebarriere ΔE (Formel 2.6) ist [199].

$$\tau \sim \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

Sind die Relaxationszeiten klein gegenüber der Messzeit zeigt das System magnetische Hysterese [199]. Als Vergleich für das Relaxationsverhalten unterschiedlicher Substanzen kann die Blocktemperatur der Magnetisierung T_B herangezogen werden [209].

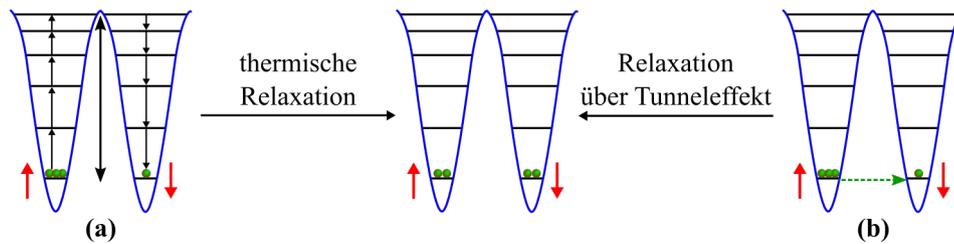


Abb. 2.16 Die Relaxation der Magnetisierung kann über (a) thermische Relaxation oder (b) über einen Tunneleffekt erfolgen [207, 208].

Bei kleinen externen Magnetfeldern ($\mu_0 H < 0,3$ T) kann ein weiterer Mechanismus beobachtet werden. In diesem Bereich sind die Energiezustände zwischen den Potentialtöpfen entartet und über einen Tunneleffekt kommt es zur Umkehr des Spins und folglich zur Relaxation der Magnetisierung (s. Abb. 2.16) [199, 207, 208].

2.6 Potenzielle Anwendungen endohedraaler Clusterfullerene

Die einzigartige Struktur endohedraaler Fullereene eröffnet interessante und vielversprechende medizinische Anwendungen. Da das interne Metall wirksam durch den nicht toxischen Kohlenstoffkäfig isoliert wird, weist das gesamte Molekül keine Toxizität auf. Auch die hohe chemische Stabilität und geringere erforderliche Substanzdosen bilden einen hohen Vorteil gegenüber den Metallchelatkomplexen, welche herkömmlicherweise in der Radiomedizin und der diagnostischen Radiologie eingesetzt werden [210, 211]. Da sich der Einsatz von Lanthanoid-basierten Verbindungen als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie eignet, um die Sichtbarkeit interner Körperstrukturen zu erhöhen [212], wurden bereits im Jahr 1996 erste Verwendungen endohedraaler Fullereene als MRT-Kontrastmittel vorhergesagt und seitdem intensiv untersucht [23, 213–227].

Insbesondere eignen sich Gadolinium-basierte Verbindungen aufgrund des hohen Spins von Gd^{3+} ($S = 7/2$) als Kontrastmittel. Neben ihrer Stabilität und geringen Toxizität weisen sowohl polyhydroxylierte Fullereene $M@C_{82}(OH)_n$ ($M = La, Ce, Gd, Dy, Er$), als auch carboxylierte endohedrale Metallofullerene wie $Gd@C_{60}[C(COOH)_2]_{10}$ [219], höhere Signalverstärkungen auf und haben geringere Verweilzeiten im menschlichen Körper als die konventionell eingesetzten Gd-DTPA-Verbindungen (Diethylentriamin-pentaessigsäure) [222, 228]. Ebenso können Nanopartikel von hydroxyliertem $Gd@C_{82}$ aufgrund ihrer antioxidativen Wirkung therapeutische Anwendung finden [229–233].

Auch Nitrid-Clusterfullerene können als MRT-Kontrastmittel dienen. Die Funktionalisierung von $Gd_3N@C_{80}$ [226, 227] und $Gd_xSc_{3-x}N@C_{80}$ ($x = 1, 2$) [234] erhöht die Wasserlöslichkeit und verbessert die spezifische Verteilung und Anreicherung endohedraaler Verbindungen in den Geweben.

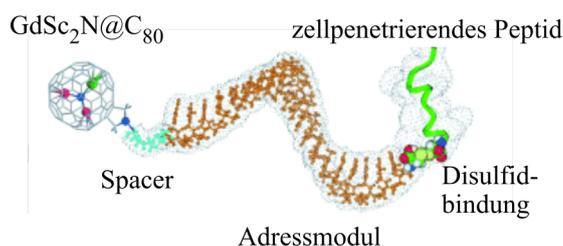


Abb. 2.17 Die modulare Struktur des Gd-Cluster@-BioShuttle-Komplexes: Das zellpenetrierende Peptid (grün) ist über eine spaltbare Disulfidbindung (gelb) an das Adressmodul (braun) angebunden, welches über einen molekularen Abstandshalter (Spacer) (blau) kovalent an der bildgebenden Komponente $GdSc_2N@C_{80}$ gebunden ist [112].

Die Anknüpfung von organismuseigenen Biomolekülen, sogenannten Targets (z. B. spezielle Proteine), an endohedrale Metallofullerene kann die Spezifität von Fulleren-basierenden Kontrastmitteln erhöhen, in dem diese nur mit bestimmten Zelltypen wechselwirken

[225]. Das als „Gd-Cluster@-BioShuttle“ abgekürzte modulare Molekülsystem umfasst die kovalent gebundenen Moleküle $\text{GdSc}_2\text{N@C}_{80}$ als Kontrastmittel, ein atomares Adressatom und ein Peptid, welches die Passage der Zellmembran erleichtert [112, 225].

Bereits bei Untersuchungen an humanen Brustkrebszellen konnte eine 500-fache Erhöhung der Empfindlichkeit im Vergleich zu Gd-DTPA-Verbindungen nachgewiesen werden [225].

Da $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}$ scharfe Kontraste in der Röntgendiagnostik zeigt, können gemischt-metallische Clusterfullerene wie beispielsweise $\text{Lu}_x\text{M}_{3-x}\text{N@C}_{80}$ ($x = 0 - 2$; $M = \text{Gd}, \text{Ho}$) vermutlich sowohl als MRT- als auch als Röntgenkontrastmittel eingesetzt werden. Die Signalverstärkung eines Kontrastmittels in verschiedenen spektroskopischen Methoden erhöht die Vergleichbarkeit der erhaltenen Bilder und minimiert die Patientenbelastung [102].

Bereits 1995 untersuchten Kobayashi et al. den Einsatz von endohedralen Metallofullerenen als Radiotracer und Radiopharmazeutika. Durch die Injektion von mit ^{140}La -markiertem La@C_{80} und La@C_{82} in Rattenherzen konnte nach 24 Stunden die Radioaktivität mittels γ -Strahlenspektroskopie in allen Organen gemessen werden [235].

Shultz und seine Mitarbeiter berichteten 2011 von einem funktionalisiertem $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}$ -Fulleren, verbunden mit einem radiomarkiertem ^{177}Lu -DOTA-Chelatkomplex (1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraessigsäure), welches effektiv in der Brachytherapie eingesetzt werden kann. $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}$ ermöglicht hierbei die Abbildung des Tumors, während ^{177}Lu -DOTA als Radiotherapeutikum wirkt [236].

Die Kombination von Radiodiagnostika und -therapeutika gelingt auch durch die Verwendung von hydroxyliertem $^{166}\text{Ho}_x\text{@C}_{82}$ ($x = 1, 2$) [237] und $^{177}\text{Lu}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N@C}_{80}$ ($x = 1 - 3$) [238].

Aufgrund der hohen Elektronenaffinität der Fullerene ist die Anwendung von Fullerenbasierten Donor-Akzeptorpaaren in der organischen Photovoltaik eine sehr vielversprechende Realisierung von günstigen, druckfähigen und flexiblen Energiequellen [239–241]. Eine weitere mögliche Anwendung endohedraaler Fullerene bildet der Einsatz als Supraleiter. Im Fulleren Ar@C_{60} beispielsweise bewirken bereits schwache Wechselwirkungen zwischen dem Edelgasatom und dem Kohlenstoffkäfig einen supraleitenden Zustand [242, 243].

Über den Einschluss von polaren Molekülen, wie z. B. LiF , LiCl , NaF und NaCl in einem C_{60} -Kohlenstoffkäfig können ferroelektrische Materialien aufgebaut werden [244, 245]. Ein möglicher Ansatz für die Realisierung von Quantencomputern auf der Basis von endohedralen Fullerenen scheint die Verwendung von N@C_{60} und P@C_{60} zu sein [246, 247].

3 Synthese der Dysprosium-Nitrid-Clusterfullerene

Die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen chemischer Struktur und magnetischen Eigenschaften endohedrales Nitrid-Clusterfullerene erfordert neben einer effektiven Synthese auch die vollständige Isolierung einzelner Clusterfullerene. Das folgende Kapitel stellt die Synthese der Dysprosium-Nitrid-Clusterfullerene dar. Neben der Isolierung ausgewählter Nitrid-Clusterfullerene $Dy_xSc_{3-x}N@C_{2n}$ ($x = 1, 2$; $2n = 68 - 88$) unterschiedlicher Clusterzusammensetzung und Käfiggröße wird auch der Einfluss der festen und organischen Stickstoffquellen Melamin und Guanidiniumthiocyanat auf die Fullersynthese beschrieben.

Ebenso wird der Einfluss der Lanthanoide Gadolinium, Erbium, Thulium und Lutetium auf die Synthese der gemischt-metallischen Dysprosium-Nitrid-Clusterfullerene $Dy_xM_{3-x}N@C_{80}$ ($x = 0 - 3$; $M = Gd, Er, Tm, Lu$) aufgeführt und auf die Isolierung dieser Verbindungen eingegangen.

Die in dieser Arbeit synthetisierten endohedralen Nitrid-Clusterfullerene wurden in einem modifizierten Krätschmer-Huffman-Verfahren nach der trimetallischen Nitridtemplatmethode hergestellt. Die Synthese beruht auf der Verdampfung von Graphitstäben im Lichtbogen unter Heliumatmosphäre. Die Graphitstäbe wurden vor der Synthese mit einem Gemisch aus zwei Metallen, einer festen organischen Stickstoffquelle und Graphitpulver im molaren Verhältnis $Dy : M : N : C = 1 : 1 : 10 : 15$ ($M = Sc, Gd, Er, Tm, Lu$) befüllt (s. Kapitel 7.2.1).

Jede gemischt-metallische Dysprosium-Nitrid-Clusterfulleren-Synthese wurde mehrfach durchgeführt. Die erhaltenen Rußextrakte wurden mittels analytischer Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) und Massenspektrometrie (MS) auf endohedrale Fullere geprüft und anschließend zusammengefügt und gemeinsam fraktioniert.

3.1 Synthese und Isolierung der Dysprosium-Scandium-Nitrid-Clusterfullerene

Für die Synthese der gemischt-metallischen Nitrid-Clusterfullerene $Dy_xSc_{3-x}N@C_{2n}$ ($x = 1, 2$; $2n = 68 - 88$) wurden die festen und organischen Stickstoffquellen Melamin und Guanidiniumthiocyanat eingesetzt. Der Einfluss der zwei Stickstoffquellen auf die Bildung der Nitrid-Clusterfullerene und deren Trennung und Isolierung wird im folgenden Kapitel dargelegt.

3.1.1 Einfluss der Stickstoffquelle auf die Synthese der Nitrid-Clusterfullerene

Die Chromatogramme der Fullerenextrakte, die aus der Lichtbogensynthese unter Verwendung der unterschiedlichen Stickstoffquellen erhalten wurden, weisen auf die Bildung einer Vielzahl endohedralearer Fullerenen hin (s. Abb. 3.1).

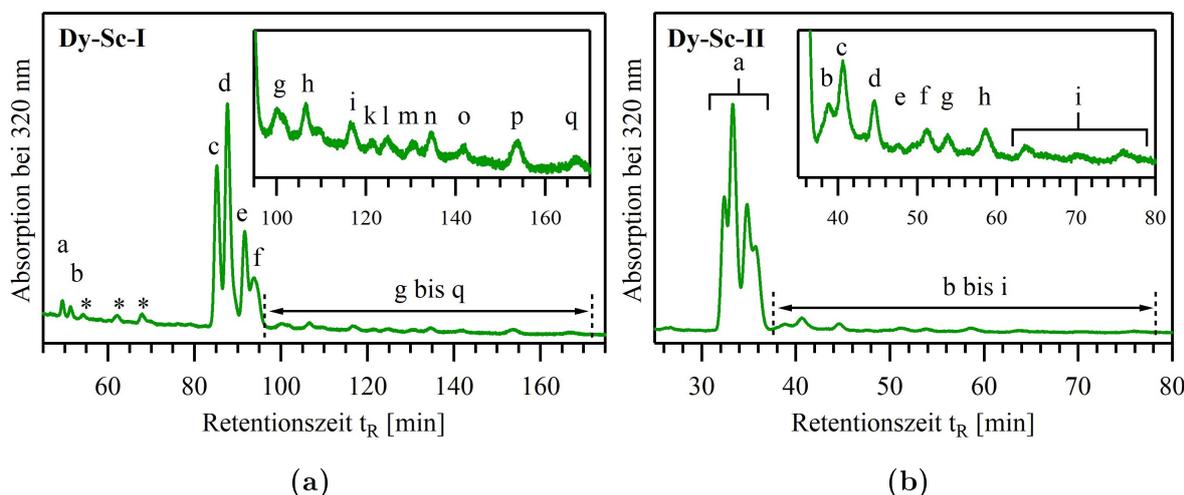


Abb. 3.1 Chromatogramme des Dy-Sc-Fullerenextraktes erhalten aus der Lichtbogensynthese mit (a) Melamin ($\dot{V} = 0,8 \text{ ml min}^{-1}$) und (b) Guanidiniumthiocyanat ($\dot{V} = 1,6 \text{ ml min}^{-1}$) als feste und organische Stickstoffquellen; die Einsätze zeigen die vergrößerten Chromatogramme der höheren Fullerenen; die mit * gekennzeichneten Peaks enthalten leere Fullerenen.

Die analytische Trennung der gebildeten Fullerenen gelang mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie. Die massenspektrometrische Analyse der Fraktionen liefert den Nachweis der Nitrid-Clusterfullerenen. Eine Übersicht über die Haupt- und Nebenbestandteile der Fullerenfraktionen der Synthesen mit Melamin und Guanidiniumthiocyanat geben Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2.

Die Rußextrakte der Synthesen mit Melamin wurden durch zwei aufeinanderfolgende BuckyPrep- und einer 5PYE-Säule¹ ($\dot{V} = 0,8 \text{ ml min}^{-1}$) realisiert (Fraktionen *Dy-Sc-I*). Die Rußextrakte der Synthesen mit Guanidiniumthiocyanat als Stickstoffquelle hingegen wurden lediglich über zwei BuckyPrep-Säulen ($\dot{V} = 1,6 \text{ ml min}^{-1}$) fraktioniert (Fraktionen *Dy-Sc-II*). Die voneinander abweichenden Gesamtretentionszeiten der Chromatogramme resultieren aus den unterschiedlich gewählten Fließgeschwindigkeiten des Elutionsmittels Toluol.²

¹Die BuckyPrep- und 5PYE-Säulen sind speziell für die Isolierung von Fullerenen entwickelte chromatographische Säulen.

²Durch die Verwendung von drei aufeinander folgenden analytischen Säulen in der analytischen Trennung der Synthesen mit Melamin hätte eine Fließgeschwindigkeit von $\dot{V} = 1,6 \text{ ml min}^{-1}$ den maximalen Arbeitsdruck der verwendeten Anlagen überschritten. Daher wurde eine Fließgeschwindigkeit von $\dot{V} = 0,8 \text{ ml min}^{-1}$ gewählt.

Allerdings zeigt die Fraktionierung *Dy-Sc-I* aufgrund der geringeren Fließgeschwindigkeit und der höheren Säulenanzahl eine bessere Peakauflösung, auch wenn keine Basislinientrennung der Peaks erreicht werden konnte.

Tab. 3.1 Fraktionierung der Rußextrakte erhalten aus den Dy-Sc-Nitrid-Clusterfullerensynthesen unter Verwendung von Guanidiniumthiocyanat als feste, organische Stickstoffquelle und deren Haupt- und Nebenbestandteile; $\dot{V} = 1,6 \text{ ml min}^{-1}$, $\vartheta = 40^\circ\text{C}$.

Fraktion	Retentionszeit t_R [min]	Hauptbestandteile	Nebenbestandteile
Dy-Sc-II-a	32,4 - 35,6	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 78, 80$), $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}$, $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$	$\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{78}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{76}$
Dy-Sc-II-b	38,7	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$, $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}$	$\text{DySc}_2\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 76, 78, 80$), $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}$, $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$
Dy-Sc-II-c	40,6	$\text{DySc}_2\text{N@C}_{82}$	$\text{Sc}_2\text{S@C}_{82}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 78, 82, 84$), $\text{Dy}_3\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 84, 86$)
Dy-Sc-II-d	44,6	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{82}$	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 78, 80, 84$), $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{2n}$ ($2n = 78, 82$), $\text{Dy}_3\text{N@C}_{86}$
Dy-Sc-II-e	47,5	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{82}$, $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{82}$, $\text{Dy}_3\text{N@C}_{84}$	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$, $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_{2n}$ ($2n = 84, 86, 88$), $\text{DySc}_2\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 80, 82$)
Dy-Sc-II-f	51,2	$\text{DySc}_2\text{N@C}_{84}$, $\text{Dy}_3\text{N@C}_{88}$	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 78, 80$), $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}$, $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_{86}$
Dy-Sc-II-g	53,8	$\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{88}$	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 78, 80$), $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{84}$
Dy-Sc-II-h	58,5	$\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{88}$	$\text{DySc}_2\text{N@C}_{84}$
Dy-Sc-II-i	59,5 - 80,0	$\text{Dy}_3\text{N@C}_{88}$, $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{84}$,	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 78, 80$)

Tab. 3.2 Fraktionierung der Rußextrakte erhalten aus den Dy-Sc-Nitrid-Clusterfullerensynthesen unter Verwendung von Melamin als feste, organische Stickstoffquelle und deren Haupt- und Nebenbestandteile; $\dot{V} = 0,8 \text{ ml min}^{-1}$, $\vartheta = 40^\circ\text{C}$.

Fraktion	Retentionszeit t_R [min]	Hauptbestandteile	Nebenbestandteile
Dy-Sc-I-a	49,4	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{68}$	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{68}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{82}$
Dy-Sc-I-b	51,2	$\text{DySc}_2\text{N@C}_{68}$, $\text{Sc}_3\text{N@C}_{68}$	$\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}$, $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$
Dy-Sc-I-c	85,1	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{78}$, $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80\text{-I}}$	$\text{Sc}_4\text{C}_2\text{@C}_{80}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 78, 80$), $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}$
Dy-Sc-I-d	87,5	$\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80\text{-I}}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80\text{-I}}$, $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$, $\text{Sc}_4\text{C}_2\text{@C}_{80}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{78}$, $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}$
Dy-Sc-I-e	91,5	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$	$\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}$, $\text{Sc}_3\text{N@C}_{78}$
Dy-Sc-I-f	93,6	$\text{DySc}_2\text{N@C}_{80\text{-II}}$, $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{78}$
Dy-Sc-I-g	100,1	$\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{82}$, $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$	$\text{Sc}_2\text{C}_2^{\text{a}}$, $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_{84}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 78, 82$), $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$, $\text{Dy}_3\text{N@C}_{82}$
Dy-Sc-I-h	109,4	$\text{DySc}_2\text{N@C}_{82}$, $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{84}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}$	$\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{78}$, $\text{Sc}_3\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 78, 80$)
Dy-Sc-I-i	116,6	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{82}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{78}$	$\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_{80}$, $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 80, 82$), $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{2n}$ ($2n = 78, 82, 92$), $\text{Dy}_3\text{N@C}_{86}$
Dy-Sc-I-k	121,4	$\text{Dy}_3\text{N@C}_{84}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{78}$	$\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_{2n}$ ($2n = 80, 84, 86$), $\text{Sc}_3\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 78, 80, 82$), $\text{DySc}_2\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 82, 92$)
Dy-Sc-I-l	124,7	$\text{DySc}_2\text{N@C}_{82}$	$\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_{2n}$ ($2n = 80, 84$), $\text{Sc}_3\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 80, 82$), $\text{DySc}_2\text{N@C}_{78}$, $\text{Dy}_3\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 84, 88$)
Dy-Sc-I-m	130,2	$\text{Dy}_3\text{N@C}_{88}$	$\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_{86}$, $\text{Sc}_3\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 78, 80$), $\text{DySc}_2\text{N@C}_{82}$, $\text{Dy}_3\text{N@C}_{88}$
Dy-Sc-I-n	134,4	$\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{84}$	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{78}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{82}$, $\text{Dy}_3\text{N@C}_{88}$
Dy-Sc-I-o	141,6	$\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{88}$	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{78}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{84}$, $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{84}$
Dy-Sc-I-p	153,6	$\text{DySc}_2\text{N@C}_{84}$, $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{86}$	$\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_{2n}$ ($2n = 84, 86, 88, 92$), $\text{Sc}_3\text{N@C}_{82}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{88}$
Dy-Sc-I-q	166,8	$\text{DySc}_2\text{N@C}_{86}$	$\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_{2n}$ ($2n = 86, 92$), $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$

^a Massenspektrometrisch kann nicht zwischen den Fullerenen $\text{Sc}_2\text{C}_2\text{@C}_{80}$ und $\text{Sc}_2\text{@C}_{82}$ unterschieden werden. Beide Strukturen sind bekannt.

Hauptprodukte der Dysprosium-Scandium-Nitrid-Clusterfullerensynthese

Die vier Hauptpeaks der Fullerenensynthesen mit Melamin konnten in den Fraktionen *Dy-Sc-I-c* bis *Dy-Sc-I-f* (s. Abb. 3.1; $t_R = 85,1 - 93,6$ min) aufgefangen werden. Jedoch wurde durch die Gesamtzeit von 180 min pro chromatographischen Durchgang die analytische Trennung der endohedralen Fullerene sehr zeitaufwendig und langwierig. Daher wurde der Rußextrakt der gemischt-metallischen Nitrid-Clusterfullerene aus den Synthesen mit Guanidiniumthiocyanat in einem ersten Trennungsschritt nur über zwei BuckyPrep-Säulen fraktioniert und die vier Hauptpeaks in der Fraktion *Dy-Sc-II-a* gemeinsam eluiert. Durch die Verwendung von nur zwei chromatographischen Säulen laufen die vier intensivsten Peaks stark ineinander. Daher ist für die Fraktion *Dy-Sc-II-a* in Tabelle 3.1 ein Retentionszeitbereich angegeben. In einem anschließenden zweiten Fraktionierungsschritt wurde die analytische Trennung der Fraktion *Dy-Sc-II-a* analog zu den Synthesen mit Melamin über drei analytische Säulen (zwei BuckyPrep- und eine 5PYE-Säule) realisiert ($\dot{V} = 0,8$ ml min⁻¹) (s. Abb. 3.2).

Unabhängig von den eingesetzten chromatographischen Säulen finden sich in den Chromatogrammen beider Synthesevarianten vier Hauptpeaks (s. Abb. 3.1). Für die Synthesen mit Melamin können diese bei einer Retentionszeit t_R von 85,1 bis 93,6 min beobachtet werden (*Dy-Sc-I-c* bis *Dy-Sc-I-f*), während sie beim Einsatz von Guanidiniumthiocyanat als organische Stickstoffquelle bei 32,4 bis 35,6 min liegen (*Dy-Sc-II-a*). Massenspektrometrisch können in den vier Hauptpeaks der Fraktionierung *Dy-Sc-I* die gemischt-metallischen Nitrid-Clusterfullerene Dy₂ScN@C₈₀-I (Fraktion *Dy-Sc-I-c*, $t_R = 85,1$ min; Fraktion *Dy-Sc-I-d*, $t_R = 87,5$ min), DySc₂N@C₈₀-I (Fraktion *Dy-Sc-I-d*, $t_R = 87,5$ min) und DySc₂N@C₈₀-II (Fraktion *Dy-Sc-I-f*, $t_R = 93,6$ min) nachgewiesen werden.

Zusätzlich befinden sich die trimetallischen Nitrid-Clusterfullerene Sc₃N@C₇₈ in der Fraktion *Dy-Sc-I-c* ($t_R = 85,1$ min) und Sc₃N@C₈₀ in den Fraktionen *Dy-Sc-I-d* bis *Dy-Sc-I-f* (s. Tab. 3.2).

Analog konnte in der Fraktion *Dy-Sc-II-a* der Fullerenensynthese mit Guanidiniumthiocyanat Dy₂ScN@C₈₀ und DySc₂N@C₈₀ wie auch Sc₃N@C_{2n} (2n = 78, 80) ($t_R = 32,4 - 35,6$ min) identifiziert werden.

Nach dem zweiten chromatographischen Reinigungsschritt der Fraktion *Dy-Sc-II-a* (s. Abb. 3.2) über drei analytische Säulen konnten die Hauptbestandteile der Fullerenensynthese mit Guanidiniumthiocyanat in vier Hauptfraktionen aufgetrennt werden. Wie bei der Synthese mit Melamin eluieren Sc₃N@C₇₈ und Dy₂ScN@C₈₀-I (Fraktion *Dy-Sc-II-a-I*, $t_R = 84,7$ min) vor DySc₂N@C₈₀-I (Fraktion *Dy-Sc-II-a-II*, $t_R = 86,9$ min) und Sc₃N@C₈₀ (Fraktion *Dy-Sc-II-a-III*, $t_R = 91,1$ min). Der Hauptbestandteil der vierten Fraktion ist neben Sc₃N@C₈₀ auch das zweite Kohlenstoffkäfigisomer von DySc₂N@C₈₀ (Fraktion *Dy-Sc-II-a-IV*, $t_R = 93,9$ min) (s. Tab. 3.3).

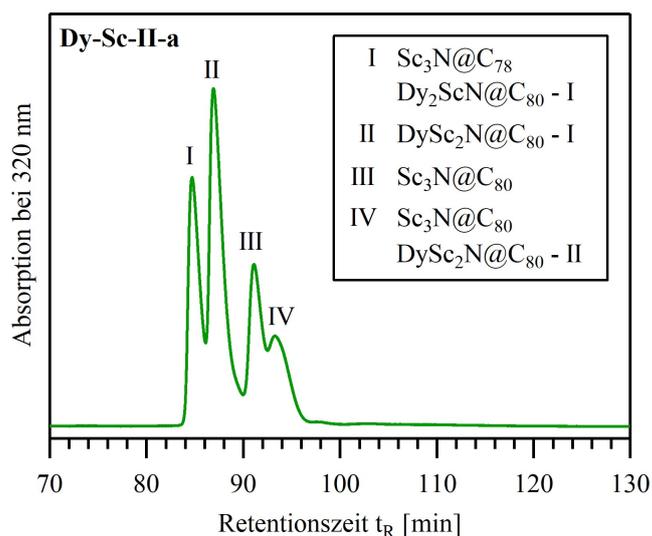


Abb. 3.2 Chromatogramm des zweiten Fraktionierungsschrittes der Fraktion *Dy-Sc-II-a* mit drei analytischen Säulen; $\dot{V} = 0,8 \text{ ml min}^{-1}$, $\vartheta = 40^\circ\text{C}$.

Die hohen Ausbeuten des Clusterfullerens $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ können über die besonders hohe Stabilität des Fulleren erklärt werden. Als Folge dessen ist $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ auch nach den leeren Fullerenen C_{60} und C_{70} das am häufigsten gebildete Fulleren [248].

Tab. 3.3 Retentionszeiten des zweiten Fraktionierungsschritt der Fraktion *Dy-Sc-II-a* und deren Haupt- und Nebenbestandteile; $\dot{V} = 0,8 \text{ ml min}^{-1}$, $\vartheta = 40^\circ\text{C}$.

Fraktion	Retentionszeit t_R [min]	Hauptbestandteile	Nebenbestandteile
Dy-Sc-II-a-I	84,7	$\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-I}$, $\text{Sc}_3\text{N@C}_{78}$	$\text{DySc}_2\text{N@C}_{78}$
Dy-Sc-II-a-II	86,9	$\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{78}$, $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{78}$
Dy-Sc-II-a-III	91,1	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$	$\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}$, $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$
Dy-Sc-II-a-IV	93,3	$\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$, $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-II}$	$\text{DySc}_2\text{N@C}_{76}$

Die Hauptpeaks der Fraktionierung *Dy-Sc-I* und *Dy-Sc-II-a* zeigen neben ähnlichen Retentionszeiten der einzelnen Fraktionen (*Dy-Sc-I-c* bis *-f* bzw. *Dy-Sc-II-a-I* bis *-IV*; s. Tab. 3.2 und 3.3) auch vergleichbare Peakhöhenverhältnisse zueinander (s. Abb. 3.1a und 3.2). Für die Synthesen mit Melamin liegt das Verhältnis der vier Peakhöhen bei $0,7 : 1 : 0,4 : 0,2$ und ähnelt dem der Synthesen mit Guanidiniumthiocyanat mit $0,7 : 1 : 0,5 : 0,3$.

Lediglich eine Erhöhung des dritten Hauptpeaks (Fraktion *Dy-Sc-I-e* und *Dy-Sc-II-a-III*) kann verzeichnet werden, welche vermutlich auf eine verstärkte Bildung von $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ zurückzuführen ist.

Wie bereits beschrieben, wurden Dysprosium und Scandium in den Synthesen der Clusterfullerene im molaren Verhältnis von 1 : 1 eingesetzt. Unter der Annahme, dass für beide Metalle die Wahrscheinlichkeit in den Cluster eingebaut zu werden gleich groß ist, kann eine theoretische 1 : 3 : 3 : 1-Verteilung der Nitrid-Clusterfullerene $Dy_3N@C_{80-I} : Dy_2ScN@C_{80-I} : DySc_2N@C_{80-I} : Sc_3N@C_{80-I}$ angenommen werden. Anhand der Chromatogramme kann allerdings keine Aussage über das Verhältnis der Nitrid-Clusterfullerene $Dy_xSc_{3-x}N@C_{80}$ ($x = 0 - 3$) untereinander getroffen werden. In Kapitel 3.3 wird dieser Sachverhalt und der Einfluss des Ionenradius auf die Clusterkomposition detaillierter aufgeschlüsselt.

Nebenprodukte der Dysprosium-Scandium-Nitrid-Clusterfullerensynthese

Neben den beschriebenen Hauptprodukten finden sich in den Chromatogrammen der Rußextrakte eine Vielzahl an Fullerenen mit deutlich geringeren Ausbeuten (s. Einschübe in Abb. 3.1). Im Gegensatz zu den Hauptprodukten $Dy_2ScN@C_{80}$, $DySc_2N@C_{80}$ und $Sc_3N@C_{2n}$ ($2n = 78, 80$), die unabhängig von der Stickstoffquelle identifiziert wurden, wurden die gebildeten Nebenprodukte von der Wahl der Stickstoffquelle verstärkt beeinflusst.

Die eingesetzten BuckyPrep- und PYE-Säulen trennen Clusterfullerene nach ihrer Größe [249]. Folglich eluieren die Nitrid-Clusterfullerene $Sc_3N@C_{68}$ (s. Abb. 3.1; Fraktion *Dy-Sc-I-a*, $t_R = 49,4$ min) und $DySc_2N@C_{68}$ (s. Abb. 3.1; Fraktion *Dy-Sc-I-b*, $t_R = 51,2$ min) bei kürzeren Retentionszeiten als die Clusterfullerene mit C_{80} -Käfig. Allerdings wurden Clusterfullerene mit dieser Kohlenstoffkäfiggröße nur in den Synthesen mit Melamin als Stickstoffquelle beobachtet. Beim Einsatz von Guanidiniumthiocyanat sind $Sc_3N@C_{78}$ bzw. $Dy_2ScN@C_{80}$ und $DySc_2N@C_{80}$ die kleinsten Clusterfullerene, die als Hauptbestandteil einer Fraktion identifiziert werden konnten.

Neben den bereits erwähnten Hauptprodukten $Dy_xSc_{3-x}N@C_{80}$ ($x = 1, 2$) wurden ebenso $Dy_2ScN@C_{2n}$ ($2n = 82, 84, 88$) und $DySc_2N@C_{2n}$ ($2n = 82, 84$) unabhängig von der eingesetzten Stickstoffquelle als Hauptbestandteile einzelner Fraktionen nachgewiesen. Lediglich $Dy_xSc_{3-x}N@C_{86}$ ($x = 1, 2$) wurde nur in den Rußextrakten der Fullersynthesen mit Melamin als Stickstoffquelle identifiziert (s. Tab. 3.4).

Die Abwesenheit von klassischen endohedralen Metallofullerenen kann auf die Verwendung von Melamin und Guanidiniumthiocyanat als organische Stickstoffquellen zurückgeführt werden. Der hohe Wasserstoffanteil in diesen Molekülen unterdrückt die Bildung endohedraler Metallofullerene [250].

Einen weiteren Nebenbestandteil bilden die Carbid-Clusterfullerene $Sc_4C_2@C_{80}$ und $Sc_2C_2@C_{84}$. Trotz des in Guanidiniumthiocyanat enthaltenen Schwefels konnten, wie in den Arbeiten von Yang et al. beschrieben [35], keine Dysprosium-Sulfid-Clusterfullerene

rene beobachtet werden. Nur in der Fraktion *Dy-Sc-II-c* war $\text{Sc}_2\text{S}@C_{82}$ als Nebenprodukt massenspektrometrisch nachweisbar.

Neben $\text{Sc}_3\text{N}@C_{2n}$ ($2n = 78, 80$) konnte auch $\text{Sc}_3\text{N}@C_{82}$ als Hauptbestandteil der Fraktionen *Dy-Sc-I-i* bzw. *Dy-Sc-II-d* und *Dy-Sc-II-e* identifiziert werden (s. Tab. 3.2 und Tab. 3.1). Zudem konnten $\text{Sc}_3\text{N}@C_{2n}$ ($2n = 78, 80$) auch in sehr vielen weiteren Fraktionen als Nebenbestandteile nachgewiesen werden.

Tab. 3.4 Vergleich der nachgewiesenen Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{2n}$ ($x = 1, 2$) in Abhängigkeit der in der Synthese eingesetzten Stickstoffquelle.

Fulleren	Stickstoffquelle	
	Melamin	Guanidiniumthiocyanat
$\text{DySc}_2\text{N}@C_{68}$	×	
$\text{DySc}_2\text{N}@C_{78}$	×	
$\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}$ -I, -II	×	×
$\text{DySc}_2\text{N}@C_{82}$	×	×
$\text{DySc}_2\text{N}@C_{84}$	×	×
$\text{DySc}_2\text{N}@C_{86}$	×	
$\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}$	×	×
$\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{82}$	×	×
$\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{84}$	×	×
$\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{86}$	×	
$\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{88}$	×	×

Darüber hinaus traten kaum trimetallische Clusterfullerene $\text{Dy}_3\text{N}@C_{2n}$ auf. Einzig die Fullerene $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}$ (Fraktion *Dy-Sc-II-b*), $\text{Dy}_3\text{N}@C_{84}$ (Fraktion *Dy-Sc-I-k* und *Dy-Sc-II-e*) und $\text{Dy}_3\text{N}@C_{88}$ (Fraktion *Dy-Sc-I-m* und *Dy-Sc-II-i*) konnten als Hauptbestandteile einzelner Fraktionen identifiziert werden. Ansonsten liegen die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_3\text{N}@C_{2n}$ ($2n = 80, 82, 86, 88$) nur in geringen Konzentrationen als Nebenbestandteile vor.

Diese Beobachtung deckt sich mit der bereits in der Literatur beschriebenen Darstellung, dass für gemischt-metallische Nitrid-Clusterfullerene höhere Ausbeuten verzeichnet werden als für ihre trimetallischen Käfiganaloga [32, 48, 99, 102]. Die Ursache ist der deutlich größere Ionenradius von Dy^{3+} im Vergleich zum Sc^{3+} -Ion (s. Tab. 3.9). Der damit einhergehende höhere Raumbedarf des trimetallischen Dy_3N -Clusters im Kohlenstoffkäfig, im Vergleich zu den gemischt-metallischen oder reinen Sc_3N -Clustern [99], begünstigt den Einbau des kleineren Scandiums in den Kohlenstoffkäfig.

3.1.2 Isolierung ausgewählter Dy-Sc-Nitrid-Clusterfullerene

Über die Lichtbogensynthesen mit den Metallen Dysprosium und Scandium und der Stickstoffquelle Melamin gelang die Isolierung der zwei Clusterfullerene $\text{DySc}_2\text{N}@C_{68}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{84}$. Das Clusterfulleren $\text{DySc}_2\text{N}@C_{68}$ konnte aus der Fraktion *Dy-Sc-I-b* über einen zweiten chromatographischen Reinigungsschritt mittels Recycling-HPLC (s. Kapitel 2.3.1) vom ebenfalls in der Fraktion enthaltenden $\text{Sc}_3\text{N}@C_{68}$ abgetrennt und isoliert werden. In der Fraktion *Dy-Sc-I-n* bildete $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{84}$ den Hauptbestandteil, wodurch die Reinigung der Verbindung über die Recycling-HPLC erleichtert wurde.

Das Fulleren $\text{DySc}_2\text{N}@C_{68}$ konnte nach 19 Recyclingzyklen und einer Retentionszeit von $t_R = 1098$ min isoliert werden ($\dot{V} = 1,5$ ml min^{-1}) (s. Abb. 3.3). Bereits 8 Zyklen lieferten reines $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{84}$ ($t_R = 1242$ min, $\dot{V} = 1,5$ ml min^{-1}) (s. Abb. 3.4).

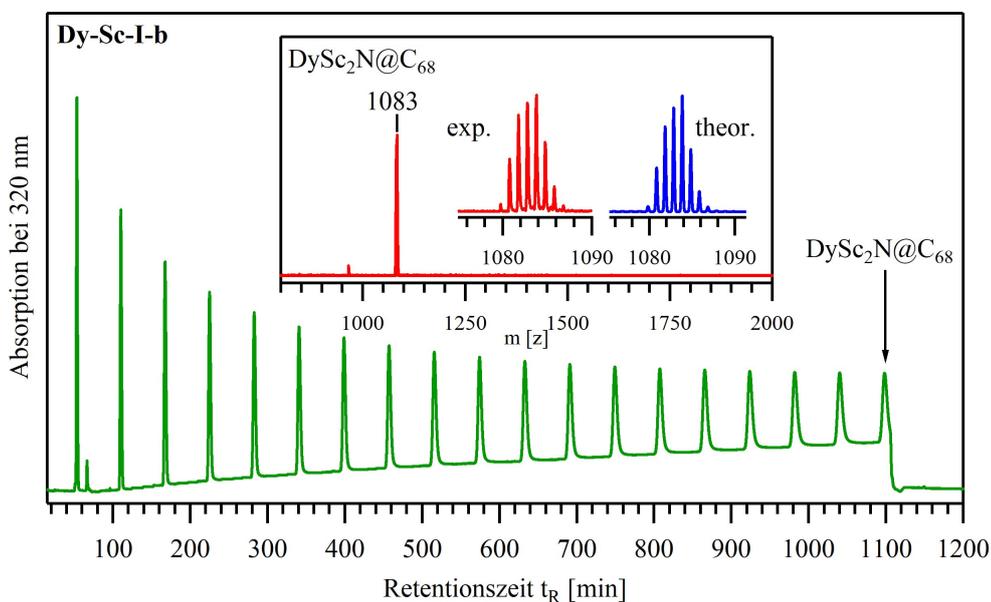


Abb. 3.3 Zweiter Fraktionierungsschritt der Fraktion *Dy-Sc-I-b*: Chromatogramm der Isolierung von $\text{DySc}_2\text{N}@C_{68}$ über die Recycling-HPLC; der Einschub zeigt das Massenspektrum (positive Ionisation) mit der Massenzahl des Peaks mit höchster Intensität und den Vergleich zwischen experimenteller und berechneter Isotopenverteilung für $\text{DySc}_2\text{N}@C_{68}$; $\dot{V} = 1,5$ ml min^{-1} , $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.

Die Massenspektrometrie bestätigte die Reinheit der beiden Nitrid-Clusterfullerene. Auch die gute Übereinstimmung der gemessenen und theoretisch berechneten Isotopenverteilungen beider Clusterfullerene unterstützt die vorgeschlagene chemische Form (s. Abb. 3.3 und Abb. 3.4).

Über die Fulleren synthese mit Guanidiniumthiocyanat gelang die Isolierung des Nitrid-Clusterfullerens $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{88}$ aus der Fraktion *Dy-Sc-II-g*. Nach 8 Recyclingzyklen und einer Retentionszeit von $t_R = 1231$ min ($\dot{V} = 1,5$ ml min^{-1}) konnte das Cluster-

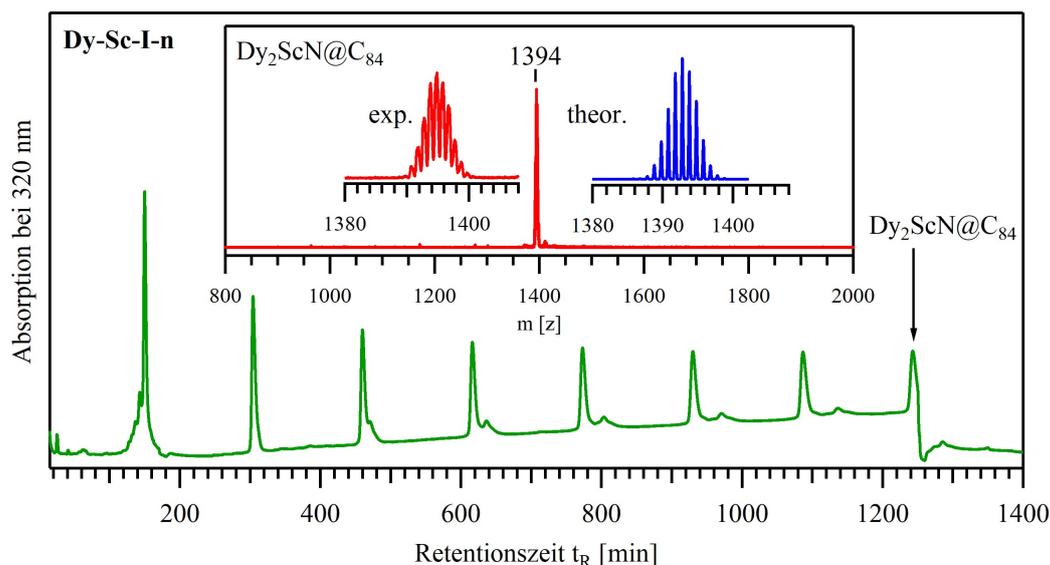


Abb. 3.4 Zweiter Fraktionierungsschritt der Fraktion *Dy-Sc-I-n*: Chromatogramm der Isolierung von Dy₂ScN@C₈₄ über die Recycling-HPLC; der Einschub zeigt das Massenspektrum (positive Ionisation) mit der Massenzahl des Peaks mit höchster Intensität und den Vergleich zwischen experimenteller und berechneter Isotopenverteilung für Dy₂ScN@C₈₄; $\dot{V} = 1,5 \text{ ml min}^{-1}$, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.

fulleren isoliert werden. Die Massenspektrometrie und der Vergleich aus theoretisch berechneter und experimentell bestimmter Isotopenverteilung bestätigen die Reinheit des Nitrid-Clusterfullerens (s. Abb. 3.5).

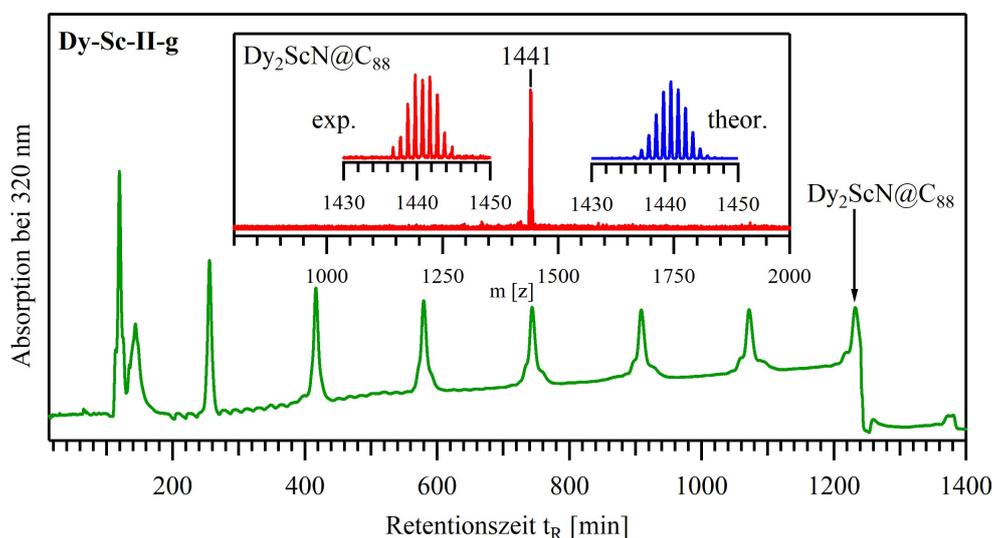


Abb. 3.5 Zweiter Fraktionierungsschritt der Fraktion *Dy-Sc-II-g*: Chromatogramm der Isolierung von Dy₂ScN@C₈₈ über die Recycling-HPLC; der Einschub zeigt das Massenspektrum (positive Ionisation) mit der Massenzahl des Peaks mit höchster Intensität und den Vergleich zwischen experimenteller und berechneter Isotopenverteilung für Dy₂ScN@C₈₈; $\dot{V} = 1,5 \text{ ml min}^{-1}$, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.

Die analytische Trennung der Synthesen mit der Stickstoffquelle Guanidiniumthiocyanat liefert die mit $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$ -I und $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}$ -I angereicherten Fraktionen *Dy-Sc-II-a-I* und *Dy-Sc-II-a-II*. Beide Substanzen können nach 12 ($t_R = 1327$ min, $\dot{V} = 1,5$ ml min $^{-1}$) bzw. 11 ($t_R = 1243$ min, $\dot{V} = 1,5$ ml min $^{-1}$) Recyclingzyklen mit einer massenspektrometrisch bestätigen Reinheit von $> 99\%$ isoliert werden (s. Abb. 3.6 und Abb. 3.7).

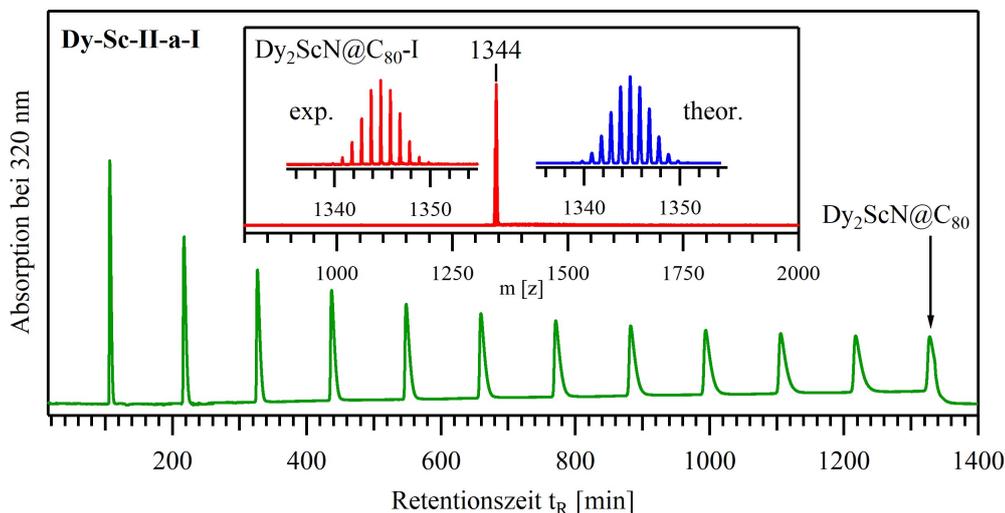


Abb. 3.6 Dritter Fraktionierungsschritt der Fraktion *Dy-Sc-II-a-I*: Chromatogramm der Isolierung von $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$ -I über die Recycling-HPLC; der Einschub zeigt das Massenspektrum (positive Ionisation) mit der Massenzahl des Peaks mit höchster Intensität und den Vergleich zwischen experimenteller und berechneter Isotopenverteilung für $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$ -I; $\dot{V} = 1,5$ ml min $^{-1}$, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.

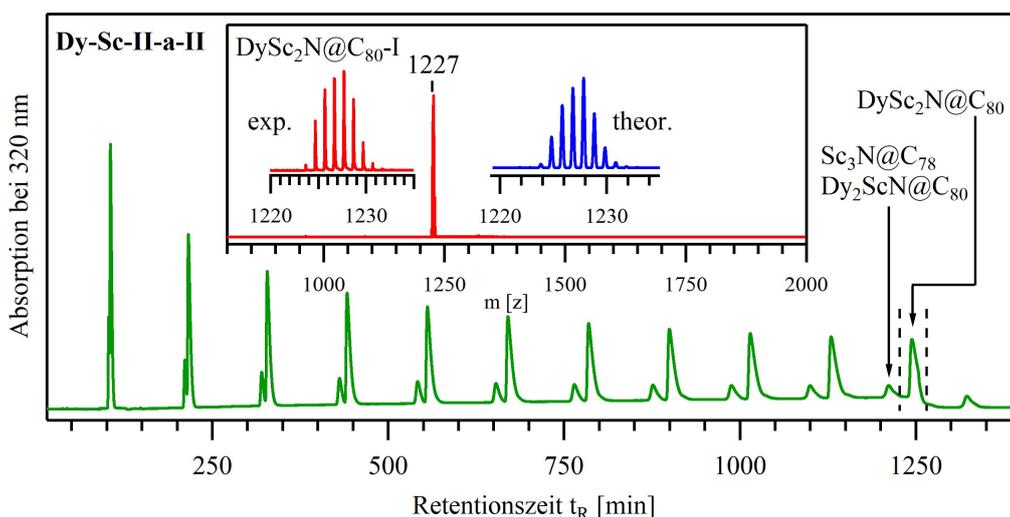


Abb. 3.7 Dritter Fraktionierungsschritt der Fraktion *Dy-Sc-II-a-II*: Chromatogramm der Isolierung von $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}$ -I über die Recycling-HPLC; der Einschub zeigt das Massenspektrum (positive Ionisation) mit der Massenzahl des Peaks mit höchster Intensität und den Vergleich zwischen experimenteller und berechneter Isotopenverteilung für $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}$ -I; $\dot{V} = 1,5$ ml min $^{-1}$, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.

Der in Abbildung 3.7 dem Hauptpeak vorangehende Peak repräsentiert die Nebenbestandteile $\text{Sc}_3\text{N@C}_{78}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$ der Fraktion *Dy-Sc-II-a-II* (s. Tab. 3.3).

Die Isomere II der Fullerene $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$ ($t_{\text{R}} = 2635$ min, 26 Zyklen, $\dot{V} = 1,5$ ml min⁻¹) und $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}$ ($t_{\text{R}} = 1473$ min, 14 Zyklen, $\dot{V} = 1,5$ ml min⁻¹) wurden durch erneute Reinigung mittels Recycling-HPLC aus bereits vorhandenen Proben erhalten (s. Abb. 3.8) [134].

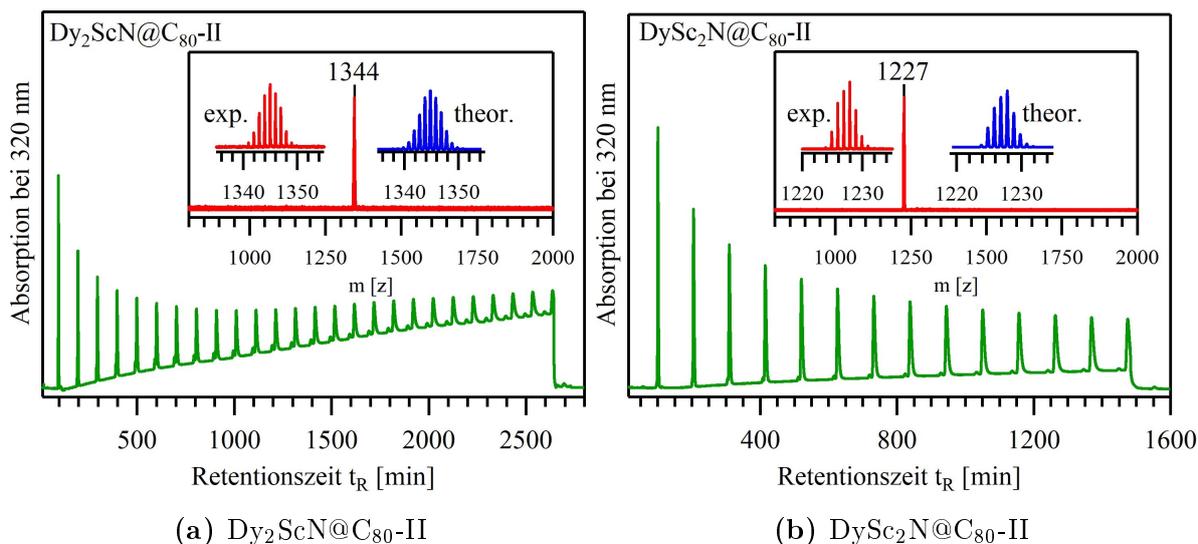


Abb. 3.8 Chromatogramme der Isolierung von (a) $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-II}$ und (b) $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-II}$ über die Recycling-HPLC; die Einschübe zeigen die Massenspektren (positive Ionisation) mit der Massenzahl des Peaks mit höchster Intensität und den Vergleich zwischen experimenteller und berechneter Isotopenverteilung für $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-II}$ ($x = 1, 2$); $\dot{V} = 1,5$ ml min⁻¹, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.

Die Synthese der heterometallischen Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N@C}_{2n}$ ($x = 0 - 3$; $2n = 68 - 88$) liefert eine Vielzahl an Fullerenen unterschiedlicher Käfiggröße und Clusterzusammensetzung. Ein Faktor, welcher die Bildung der Nitrid-Clusterfullerene stark beeinflusst, ist die Wahl der festen und organischen Stickstoffquelle. Als Hauptprodukte der Fulleren-synthesen können zwar sowohl für Melamin als auch unter Verwendung von Guanidiniumthiocyanat die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N@C}_{80}$ ($x = 1, 2$) und $\text{Sc}_3\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 78, 80$) beobachtet werden. In Abhängigkeit der Stickstoffquelle unterscheiden sich allerdings die als Nebenprodukte identifizierten Nitrid-Clusterfullerene stark in ihren Ausbeuten und der Cluster- bzw. Käfigstruktur.

Über die Fraktionierung mittels analytischer HPLC und anschließender Reinigung über die Recycling-HPLC gelang die Isolierung der Nitrid-Clusterfullerene $\text{DySc}_2\text{N@C}_{68}$, $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}$ und -II ($x = 1, 2$) und $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{2n}$ ($2n = 84, 88$).

3.2 Synthese und Isolierung der gemischt-metallischen Dysprosium-Nitrid-Clusterfullerene

3.2.1 Synthese der gemischt-metallischen Dysprosium-Nitrid-Clusterfullerene

Um die Auswirkungen der Cluster-bildenden Lanthanoide auf das magnetische Verhalten der Nitrid-Clusterfullerene zu studieren, wurden weitere Lanthanoide für die Synthese der Nitrid-Clusterfullerene eingesetzt. Grundsätzlich können für die Synthese alle Vertreter der Lanthanoide verwendet werden. Eine Ausnahme bilden Samarium, Europium und Ytterbium, da sie keine Nitrid-Clusterfullerene bilden (s. Kapitel 3.3 und Abb. 3.9).

Da das Fulleren $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-I}_h$ aus der Familie der gemischt-metallischen Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$) die höchste Remanenz zeigt und damit der beste Einzelmolekülmagnet dieser Reihe ist [5], wurde Scandium in den Synthesen der heterometallischen Dysprosium-Nitrid-Clusterfullerene formal durch ein weiteres Lanthanoid ausgetauscht.

57 La 138,91	58 Ce 140,11	59 Pr 138,91	60 Nd 138,91	61 Pm 144,91	62 Sm 150,36	63 Eu 151,97	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97
---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

Abb. 3.9 Übersicht über die magnetischen Eigenschaften der Lanthanoide; rot - isotrop (La, Gd, Lu), grün - anisotrop mit Vorzugsachse (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho), blau - anisotrop mit Vorzugsebene (Er, Tm), orange - diese Metalle bilden keine Nitrid-Clusterfullerene, dick umrandete Metalle stellen in dieser Arbeit verwendete Lanthanoide dar.

Das diamagnetische Metall Lutetium bietet die Möglichkeit zusätzlich den Einfluss des Ionenradius zu untersuchen. Durch das isotrope magnetische Verhalten des paramagnetischen Gadoliniums wird eine Verbesserung der magnetischen Eigenschaften erwartet. Da $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ der schwächste Einzelmolekülmagnet in der Reihe der Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$) ist, wird für die Verwendung eines weiteren anisotropen Lanthanoids mit magnetischer Vorzugsachse (z. B. Ce, Pr, Nd, Tb, Ho) ebenso eine Abnahme der magnetischen Eigenschaften erwartet. Demzufolge wurden zusätzlich Erbium und Thulium, welche eine magnetische Vorzugsebene aufweisen, für die Synthese der gemischt-metallischen Nitrid-Clusterfullerene eingesetzt (s. Kapitel 2.5.1).

Die endohedralen Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N@C}_{2n}$ ($x = 1, 2$; $M = \text{Gd, Er, Tm, Lu}$) wurden über die trimetallische Nitridtemplatmethode in einer modifizierten Krätschmer-Huffman-Apparatur im molaren Verhältnis $\text{Dy} : \text{M} : \text{N} : \text{C} = 1 : 1 : 10 : 15$ ($M = \text{Gd, Er, Tm, Lu}$) hergestellt (s. Kapitel 7.2.1). Aufgrund der guten Ergebnisse in den Synthesen der Dysprosium-Scandium-Nitrid-Clusterfullerene wurde Melamin als feste und organische Stickstoffquelle eingesetzt (s. Kapitel 3.1).

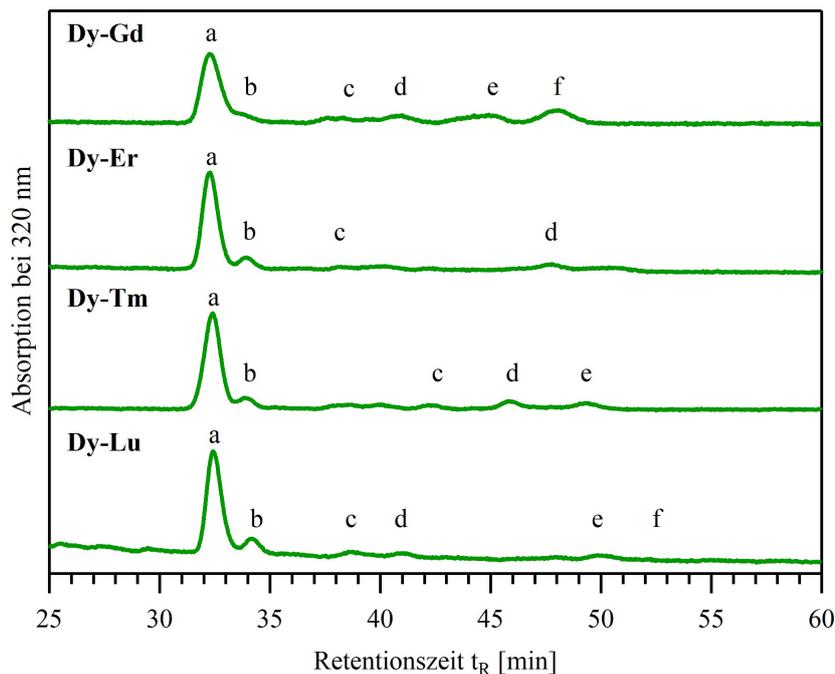


Abb. 3.10 Chromatogramme der Fullerenextrakte synthetisiert über die Lichtbogensynthese mit den Metallen Dy und M (M = Gd, Er, Tm, Lu) und Melamin als feste und organische Stickstoffquelle; die mit Buchstaben gekennzeichneten Peaks enthalten endohedrale Fullerene; $\dot{V} = 1,6 \text{ ml min}^{-1}$, $\vartheta = 40^\circ\text{C}$.

Die Chromatogramme der nach der Fulleren synthese mit den Metallen Dy und M (M = Gd, Er, Tm, Lu) erhaltenen Rußextrakte werden in Abbildung 3.10 vergleichend gezeigt und weisen auf eine Vielzahl von gebildeten endohedralen Fullerenen hin. Unabhängig vom eingesetzten Lanthanoid M wurden die Hauptfraktionen der Synthesen bei einer Retentionszeit von $t_R = 32 \text{ min}$ beobachtet. Die gebildeten Nebenprodukte scheinen jedoch deutlich voneinander abzuweichen (s. Abb. 3.11).

Über zwei aufeinander folgende BuckyPrep-Säulen ($\dot{V} = 1,6 \text{ ml min}^{-1}$) wurde die analytische HPLC-Fraktionierung der Syntheseprodukte erzielt und die enthaltenden Nitrid-Clusterfullerene massenspektrometrisch identifiziert. Tabelle 3.5 liefert eine Zusammenstellung der einzelnen Fraktionen sowie deren Haupt- und Nebenbestandteile. Die Nitrid-Clusterfullerene eluieren mit ansteigender Kohlenstoffanzahl des Käfigs. Fullere mit gleicher Käfiggröße aber unterschiedlicher Clusterzusammensetzung zeigen ein ähnliches chromatographisches Verhalten und eluieren entsprechend ihrer Käfiggröße gemeinsam in einer Fraktion. Dieses Verhalten lässt auf eine ähnliche Polarität und vergleichbare chemische Eigenschaften der endohedralen Clusterfullerene einer Käfiggröße schließen.

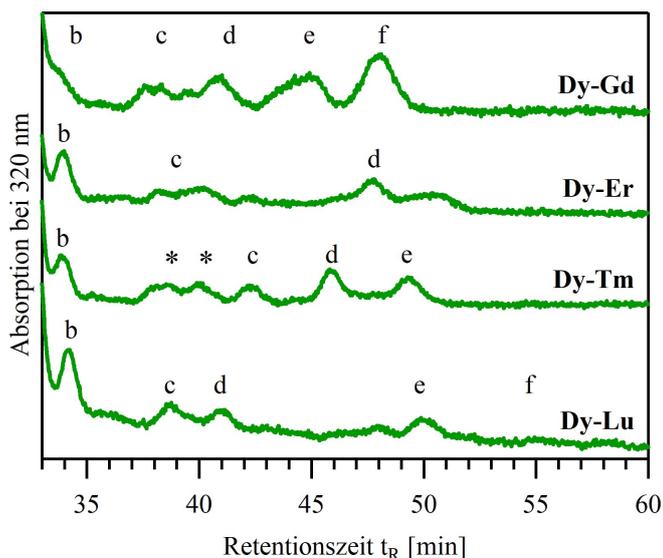


Abb. 3.11 Vergrößerter chromatographischer Bereich der Fullerenextrakte erhalten aus der Lichtbogensynthese mit den Metallen Dy und M (M = Gd, Er, Tm, Lu) und Melamin; die mit Buchstaben gekennzeichneten Peaks enthalten endohedrale Fullerene, die mit * gekennzeichneten Peaks enthalten lediglich leere Fullerene; $\dot{V} = 1,6 \text{ ml min}^{-1}$, $\vartheta = 40^\circ\text{C}$.

Die Fullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x = 0 - 3$; M = Gd, Er, Tm, Lu) besitzen die kleinste nachgewiesene Käfiggröße und bilden jeweils die Hauptfraktion der Synthesen (Fraktion *Dy-M-a*; $t_R \approx 32 \text{ min}$). Ebenso werden sie in der nachfolgenden Fraktion mit deutlich geringerer Ausbeute nachgewiesen (Fraktion *Dy-M-b*; $t_R \approx 34 \text{ min}$). Daraufhin kann die Bildung von zwei verschiedenen Kohlenstoffkäfigisomeren, $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}$ und $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-II}$, angenommen werden.

Die Peaks mit geringerer Ausbeute konnten als Fraktionen *Dy-M-b* bis *Dy-M-f* (M = Gd, Er, Tm, Lu) isoliert werden. Sie enthalten die gemischt-metallischen Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{2n}$ ($x = 0 - 3$; M = Gd, Er, Tm, Lu) mit Käfiggrößen von C_{80} bis C_{86} .

Für die Fulleren-synthesen mit den Lanthanoiden Dysprosium und Thulium konnten in einigen Fraktionen nur leere Fullerene nachgewiesen werden (s. Abb. 3.11; mit * gekennzeichnete Peaks). Ebenso sind die Ausbeuten der Dysprosium-Thulium-Nitrid-Clusterfullerene deutlich geringer als die der anderen Dy-M-Nitrid-Clusterfullerene (M = Gd, Er, Lu). Mögliche Gründe werden in Kapitel 3.3 näher erläutert.

Tab. 3.5 Fraktionierung der Rußextrakte erhalten aus den Dy-M-Nitrid-Clusterfullerensynthesen (M = Gd, Er, Tm, Lu) und deren Haupt- und Nebenbestandteile; $\dot{V} = 1,6 \text{ ml min}^{-1}$, $\vartheta = 40^\circ\text{C}$.

Fraktion		Retentionszeit t_R [min]	Hauptbestandteile	Nebenbestandteile
Dy-Gd	a	32,7	$\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}$	
	b	34,2	$\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-II}$	
	c	38,4	$\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N@C}_{82}$	$\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 78, 80, 96$)
	d	41,3	$\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N@C}_{86}$	$\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 78, 82, 84, 96$)
	e	45,2	$\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N@C}_{84}$	$\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N@C}_{86}$
	f	48,3	$\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N@C}_{88}$	
Dy-Er	a	32,2	$\text{Dy}_x\text{Er}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}$	
	b	33,9	$\text{Dy}_x\text{Er}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-II}$	
	c	38,0	$\text{Dy}_x\text{Er}_{3-x}\text{N@C}_{82}$	$\text{Dy}_2\text{ErN@C}_{80}$, $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}$
	d	47,7	$\text{Dy}_x\text{Er}_{3-x}\text{N@C}_{84}$	$\text{Er}_3\text{N@C}_{86}$, $\text{Dy}_3\text{N@C}_{94}$
Dy-Tm	a	32,3	$\text{Dy}_x\text{Tm}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}$	Dy@C_{2n} ($2n = 84, 92$)
	b	33,8	$\text{Dy}_x\text{Tm}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-II}$	Dy@C_{92}
	c	42,2	$\text{Dy}_x\text{Tm}_{3-x}\text{N@C}_{86}$	Dy@C_{2n} ($2n = 80 - 94$), Tm@C_{96} , $\text{Dy}_x\text{Tm}_{3-x}\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 78, 82$)
	d	45,8	$\text{Dy}_3\text{N@C}_{84}$	Dy@C_{2n} ($2n = 92 - 94$), Tm@C_{90}
	e	49,3	$\text{Dy}_3\text{N@C}_{86}$	Dy@C_{2n} ($2n = 90 - 92$), $\text{Dy}_2\text{@C}_{2n}$ ($2n = 80 - 94$), $\text{Tm}_2\text{@C}_{2n}$ ($2n = 78, 88, 90$), $\text{Dy}_2\text{TmN@C}_{2n}$ ($2n = 84, 88$), $\text{DyTm}_2\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 84 - 88$), $\text{Dy}_3\text{N@C}_{86}$
Dy-Lu	a	32,0	$\text{Dy}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}$	
	b	33,1	$\text{Dy}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-II}$	
	c	37,6	$\text{Lu}_2\text{@C}_{82}$	$\text{Dy}_2\text{LuN@C}_{80}$, $\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}$, $\text{Dy}_3\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 78, 80$), $\text{Lu}_3\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 78, 80$)
	d	40,0	$\text{Dy}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N@C}_{82}$,	$\text{Lu}_2\text{@C}_{2n}$ ($2n = 84, 86$), $\text{Dy}_2\text{LuN@C}_{2n}$ ($2n = 78 - 84$), $\text{DyLu}_2\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 80, 84$), $\text{Dy}_3\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 78, 80$)
	e	48,9	$\text{Dy}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N@C}_{84}$	$\text{Lu}_2\text{@C}_{2n}$ ($2n = 82 - 90$), $\text{Dy}_2\text{LuN@C}_{2n}$ ($2n = 88, 90$), $\text{DyLu}_2\text{N@C}_{2n}$ ($2n = 86, 88$)
	f	54,3	$\text{Dy}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N@C}_{86}$	$\text{Lu}_2\text{@C}_{2n}$ ($2n = 84 - 94$), $\text{Dy}_2\text{LuN@C}_{2n}$ ($2n = 80, 90$), $\text{DyLu}_2\text{N@C}_{90}$

3.2.2 Isolierung ausgewählter Dysprosium-Nitrid-Clusterfullerene

Die Flüssigkeitschromatographie identifiziert die gemischt-metallischen Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ($x = 0 - 3$; $M = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) als Hauptprodukte der Fullerenensynthesen mit zwei verschiedenen Lanthanoiden. Im folgenden Abschnitt soll auf die Isolierung der endohedralen Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{MN}@C_{80}\text{-I}$ und $\text{DyM}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ($M = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$) aus den Fraktionen *Dy-M-a* näher eingegangen werden.

Eine Isolierung der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{TmN}@C_{80}\text{-I}$ und $\text{DyTm}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}$ war aufgrund der geringen Gesamtausbeuten der Synthese mit Dysprosium und Thulium nicht möglich.

Die Massenspektren (positive Ionisation) der Fraktionen *Dy-M-a* ($M = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) sind in Abbildung 3.12 dargestellt.

Aufgrund der Vielzahl an Isotopen von Dysprosium, Gadolinium und Erbium und den geringen Unterschieden in deren Massenzahlen, überlappen die Massenpeaks der entsprechenden Clusterfullerene stark. Für eine bessere Erkennbarkeit wurde daher für den Fall $M = \text{Gd}, \text{Er}$ und Tm auf die experimentell bestimmten Massenspektren (s. Abb. 3.12, grau) die theoretisch berechneten Isotopenverteilungen modelliert (s. Abb. 3.12, farbig).

Alle Fraktionen enthalten die Nitrid-Cluster Dy_3N , Dy_2M , DyM_2N und M_3N ($M = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) eingeschlossen in einem C_{80} -Kohlenstoffkäfig, allerdings in unterschiedlichen Verhältnissen zueinander. Diese Beobachtung und mögliche Ursachen werden in Kapitel 3.3 vertiefend diskutiert.

Da für spektroskopische und magnetische Charakterisierungsmethoden isolierte Verbindungen mit hoher Reinheit erforderlich sind, wurden die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ($x = 1, 2$; $M = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$) über die Recycling-HPLC unter Verwendung einer semipräparativen BuckyPrep-Säule isoliert. Andere, wie in Kapitel 2.3.2 beschriebene nicht-chromatographische Trennmethode, sind aufgrund der hohen strukturellen Ähnlichkeit und der damit verbundenen vergleichbaren chemischen Reaktivität der zu trennenden Clusterfullerene, nicht möglich.

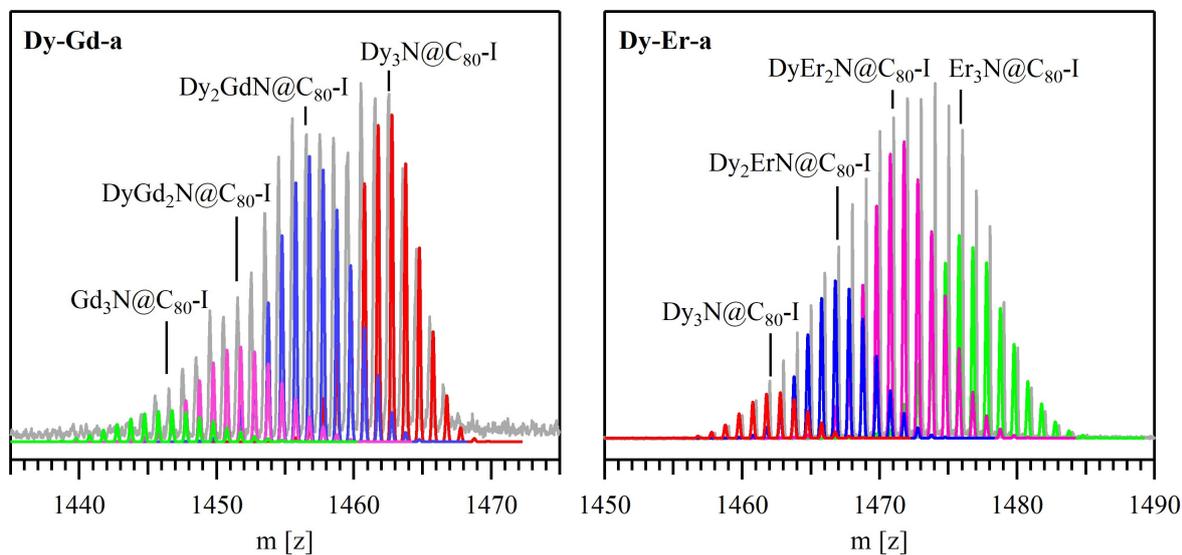
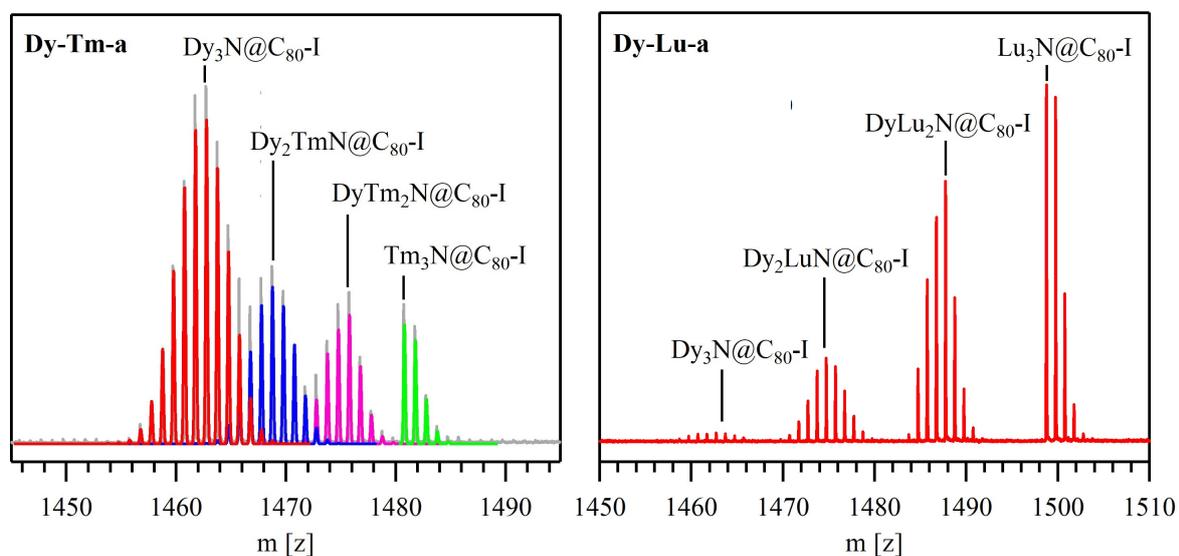
(a) Massenspektrum der Fraktion *Dy-Gd-a*(b) Massenspektrum der Fraktion *Dy-Er-a*(c) Massenspektrum der Fraktion *Dy-Tm-a*(d) Massenspektrum der Fraktion *Dy-Lu-a*

Abb. 3.12 Massenspektren (positive Ionisation) der Fraktionen *Dy-M-a* ($M = Gd, Er, Tm, Lu$); experimentell bestimmte Massenspektren (grau), berechnete Massenspektren (farbig).

Isolierung der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{GdN@C}_{80}\text{-I}$ und $\text{DyGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$

Die Fraktion *Dy-Gd-a* enthält die Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{GdN@C}_{80}\text{-I}$ und $\text{DyGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$. Nach der Injektion auf die chromatographische Säule wird durch den Recycling-Prozess der HPLC eine Aufspaltung der Fraktion in vier Peaks mit unterschiedlicher Intensität beobachtet (s. Abb. 3.13).

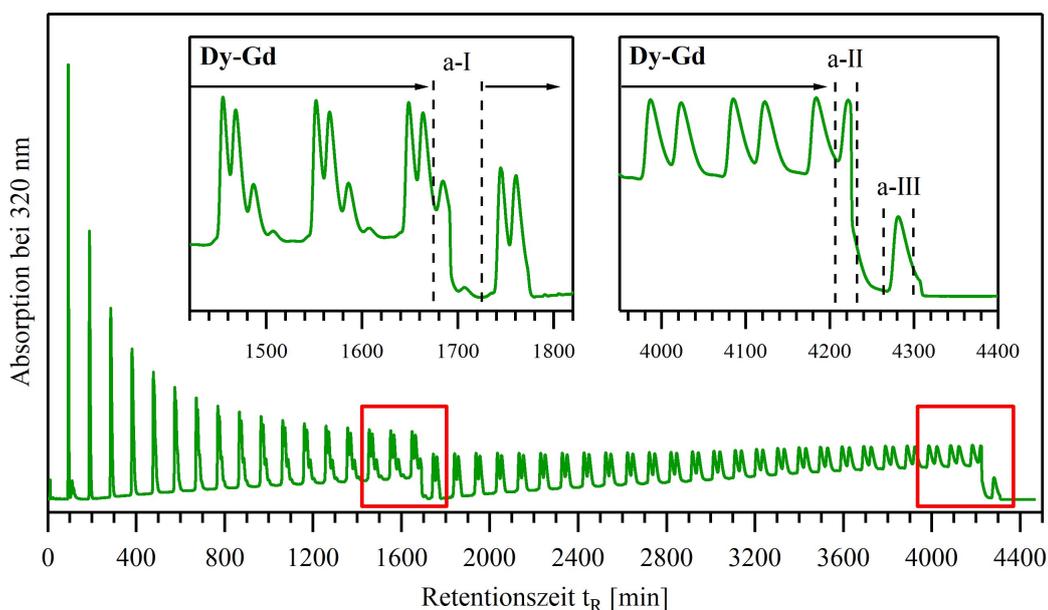
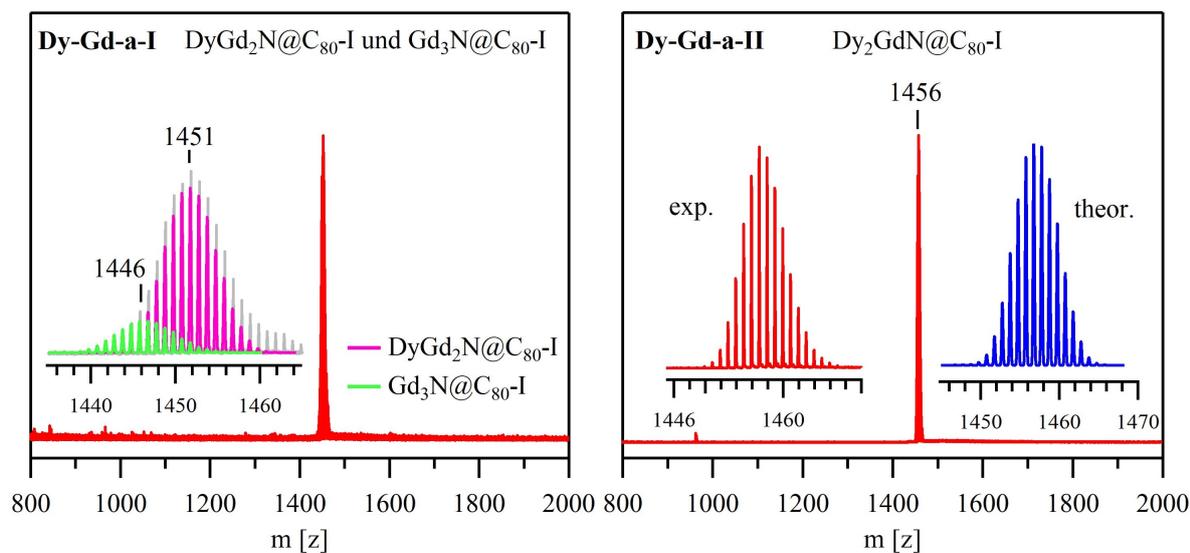


Abb. 3.13 Zweiter Fraktionierungsschritt der Fraktion *Dy-Gd-a*: Chromatogramm der Isolierung der Fraktionen *Dy-Gd-a-I*, *Dy-Gd-a-II* und *Dy-Gd-a-III*; die Einschübe zeigen die vergrößerten Chromatogramme aus den rot den markierten Bereichen; $\dot{V} = 1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.

Der dritte und vierte Peak wurden aufgrund ihrer geringen Intensität zunächst nach 17 Recyclingzyklen ($t_R = 1680 - 1780 \text{ min}$) gemeinsam als Fraktion *Dy-Gd-a-I* eluiert (s. Abb. 3.13). Dadurch konnte die chromatographische Trennung der zwei höchsten Peaks mittels Recycling-HPLC fortgesetzt werden. Verunreinigungen durch den dritten und vierten Peak konnten auf diese Weise minimiert werden.

Nach weiteren 26 Recyclingzyklen gelang die Isolierung des ersten und zweiten Peaks als Fraktion *Dy-Gd-a-II* ($t_R = 4210 - 4225 \text{ min}$) und *Dy-Gd-a-III* ($t_R = 4270 - 4300 \text{ min}$). Die massenspektrometrische Analyse zeigt, dass der dritte und vierte Peak den Fullerenen $\text{DyGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$ und $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$ zugeordnet werden können (s. Tab. 3.6 und Abb. 3.14a). Während Fraktion *Dy-Gd-a-III* (1. Peak) lediglich $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$ enthält, konnte in Fraktion *Dy-Gd-a-II* (2. Peak) die Zielsubstanz $\text{Dy}_2\text{GdN@C}_{80}\text{-I}$ mit hoher massenspektrometrischer Reinheit nachgewiesen und somit erfolgreich isoliert werden (s. Tab. 3.6 und Abb. 3.14b).



(a) Massenspektrum der Fraktion *Dy-Gd-a-I*; Vergleich zwischen dem experimentell bestimmte MS (grau) und dem berechneten MS (farbig).

(b) Massenspektrum der Fraktion *Dy-Gd-a-II*; Vergleich zwischen der experimentellen (rot) und berechneten (blau) Isotopenverteilung.

Abb. 3.14 Massenspektren (positive Ionisation) der Fraktionen (a) *Dy-Gd-a-I* und (b) *Dy-Gd-a-II* und die Isolierung von $\text{Dy}_2\text{GdN@C}_{80}\text{-I}$.

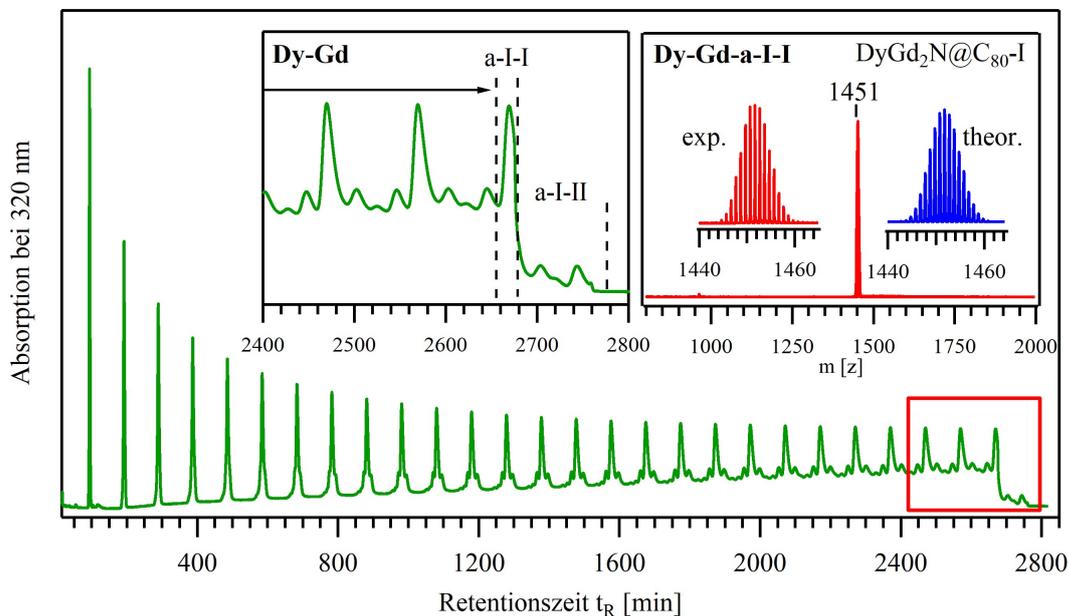


Abb. 3.15 Dritter Fraktionierungsschritt der Fraktion *Dy-Gd-a-I*: Chromatogramm der Isolierung von $\text{DyGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$ über die Recycling-HPLC; die Einschübe zeigen das vergrößerte Chromatogramm aus dem rot markierten Bereich und das Massenspektrum (positive Ionisation) mit der Massenzahl des Peaks mit höchster Intensität und den Vergleich zwischen experimenteller und berechneter Isotopenverteilung für $\text{DyGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$; $\dot{V} = 1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.

Die Isolierung des Fullerenes $\text{DyGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$ gelang über einen erneuten chromatographischen Recycling-Prozess der Fraktion *Dy-Gd-a-I*. Nach 27 Recyclingzyklen konnte $\text{DyGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$ als Hauptbestandteil dieser Fraktion isoliert werden (*Dy-Gd-a-I-I*, $t_{\text{R}} = 2660 - 2680$ min) (s. Tab. 3.6 und Abb. 3.15).

Die massenspektrometrischen Aufnahmen zeigt die Reinheit des Nitrid-Clusterfullerenes $\text{DyGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$ und eine hohe Übereinstimmung des experimentell aufgenommenen mit dem theoretisch berechneten Massenspektrums.

Tab. 3.6 Retentionszeiten des zweiten Fraktionierungsschrittes der Fraktion *Dy-Gd-a*; $\dot{V} = 1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.

Fraktion	Retentionszeit t_{R} [min]	Bestandteile
Dy-Gd a-I	1680 - 1730	$\text{DyGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$, $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$
a-II	4210 - 4225	$\text{Dy}_2\text{GdN@C}_{80}\text{-I}$
a-III	4270 - 4300	$\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$
a-I-I	2660 - 2680	$\text{DyGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$
a-I-II	2680 - 2765	$\text{DyGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$, $\text{Dy}_2\text{GdN@C}_{80}\text{-I}$, $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$

Zusammenfassend eluieren die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}$ ($x = 0 - 3$) in der Reihenfolge $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$, $\text{Dy}_2\text{GdN@C}_{80}\text{-I}$, $\text{DyGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$ und $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$ (s. Tab. 3.6).

Isolierung der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{ErN@C}_{80}\text{-I}$ und $\text{DyEr}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$

Mittels Recycling-HPLC wurde auch für die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Er}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}$ ($x = 0 - 3$) eine Aufspaltung der Fraktion *Dy-Er-a* in vier Peaks mit abnehmender Intensität beobachtet.

Analog zu den Nitrid-Clusterfullerenen $\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}$ wurden der dritte und vierte Peak, welche die geringsten Intensitäten aufwiesen, nach 39 Zyklen ($t_{\text{R}} = 5565 - 5650$ min) gemeinsam als Fraktion *Dy-Er-a-I* eluiert. Die massenspektrometrische Analyse zeigt, dass die Fraktion sowohl das Nitrid-Clusterfulleren $\text{Dy}_2\text{ErN@C}_{80}\text{-I}$ als auch $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$ beinhaltet (s. Tab. 3.7 und Abb. 3.16).

Für die Trennung der zwei höchsten Peaks wurde der Recycling-Prozess anschließend fortgeführt. Verunreinigungen durch die in Peak 3 und 4 befindlichen Verbindungen konnten durch die Eluierung der Fraktion *Dy-Er-a-I* stark verringert werden. Nach

weiteren 29 Zyklen konnte Peak 2 als Fraktion *Dy-Er-a-II* und Peak 1 als Fraktion *Dy-Er-a-III* aufgefangen werden (s. Abb. 3.16).

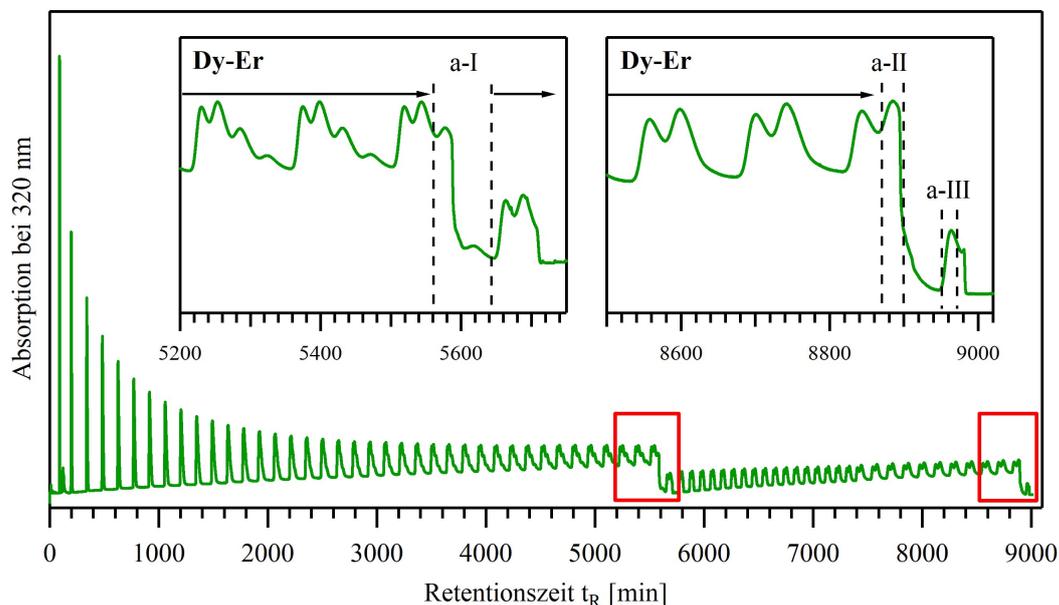
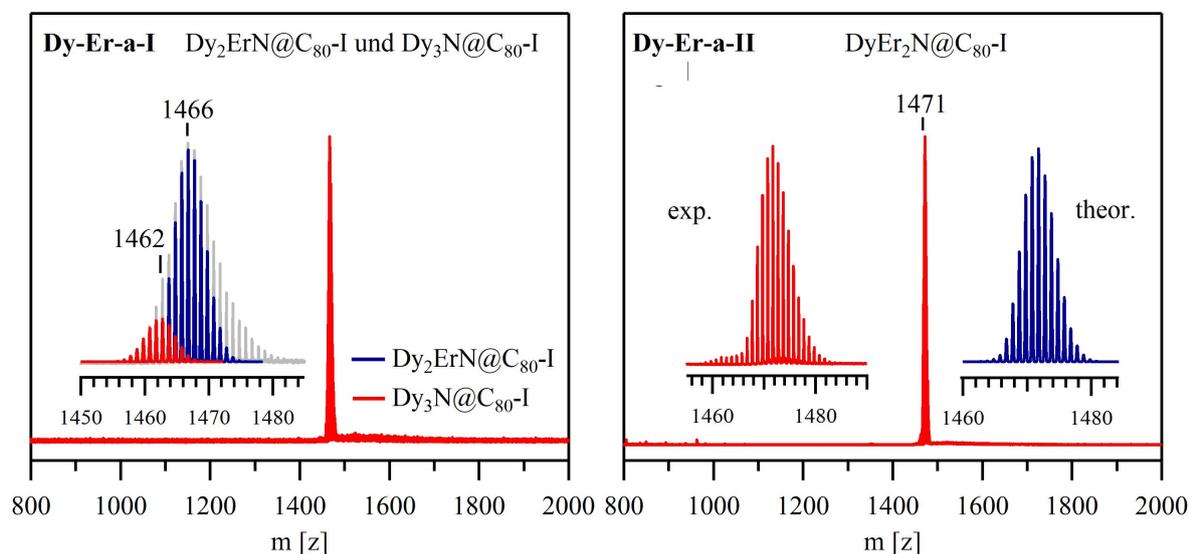


Abb. 3.16 Zweiter Fraktionierungsschritt der Fraktion *Dy-Er-a*: Chromatogramm der Isolierung der Fraktionen *Dy-Er-a-I*, *Dy-Er-a-II* und *Dy-Er-a-III*; die Einschübe zeigen die vergrößerten Chromatogramme aus den rot markierten Bereichen; $\dot{V} = 1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.



(a) Massenspektrum der Fraktion *Dy-Er-a-I*; (b) Massenspektrum der Fraktion *Dy-Er-a-II*; Vergleich zwischen der experimentellen (rot) und berechneten (blau) Isotopenverteilung von $\text{DyEr}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$.

Abb. 3.17 Massenspektren (positive Ionisation) der Fraktionen (a) *Dy-Er-a-I* und (b) *Dy-Er-a-II* und Isolierung von $\text{DyEr}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$.

Die Aufnahme des Massenspektrums mit positiver Ionisation belegt, dass in der Fraktion *Dy-Er-a-II* das Fulleren $\text{DyEr}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$ isoliert werden konnte. Ebenso stimmen die experimentelle und berechnete Isotopenverteilung des Fulleren überein (s. Abb. 3.17). Die Fraktion *Dy-Er-a-III* enthält lediglich das trimetallische Nitrid-Clusterfulleren $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$.

$\text{Dy}_2\text{ErN@C}_{80}\text{-I}$ konnte aus der Fraktion *Dy-Er-a-I* in einem zweiten Recycling-Schritt isoliert werden. Kleinere Peaks wurden nach 31 Zyklen als Fraktion *Dy-Er-a-I-I* eluiert und deren Hauptbestandteile als Fulleren $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$ identifiziert. Nach weiteren 20 Recyclingzyklen konnte $\text{Dy}_2\text{ErN@C}_{80}\text{-I}$ in der Fraktion *Dy-Er-a-I-II* isoliert werden. Die Fraktion *Dy-Er-a-I-III* enthielt $\text{DyEr}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$ in geringer Reinheit (s. Abb. 3.18). Das Massenspektrum des Clusterfullerens $\text{Dy}_2\text{ErN@C}_{80}\text{-I}$ und der Vergleich der experimentell bestimmten und theoretisch berechneten Isotopenverteilung ist in Abbildung 3.19 gezeigt.

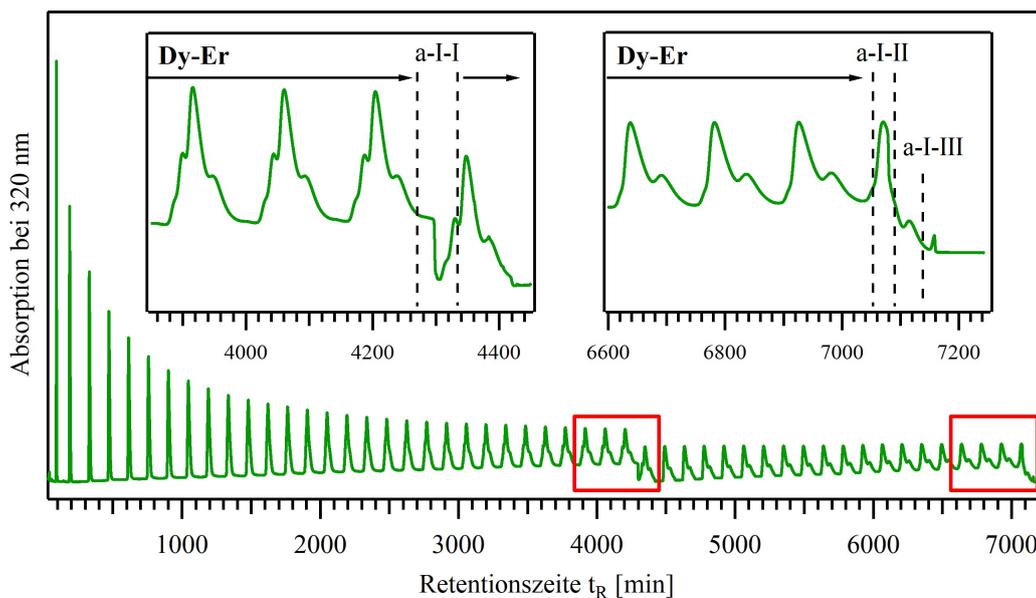


Abb. 3.18 Dritter Fraktionierungsschritt der Fraktion *Dy-Er-a-I*: Chromatogramm der Isolierung der Fraktionen *Dy-Er-a-I-I*, *Dy-Er-a-I-II* und *Dy-Er-a-I-III*; die Einschübe zeigen die vergrößerten Chromatogramme aus den rot markierten Bereichen; $\dot{V} = 1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.

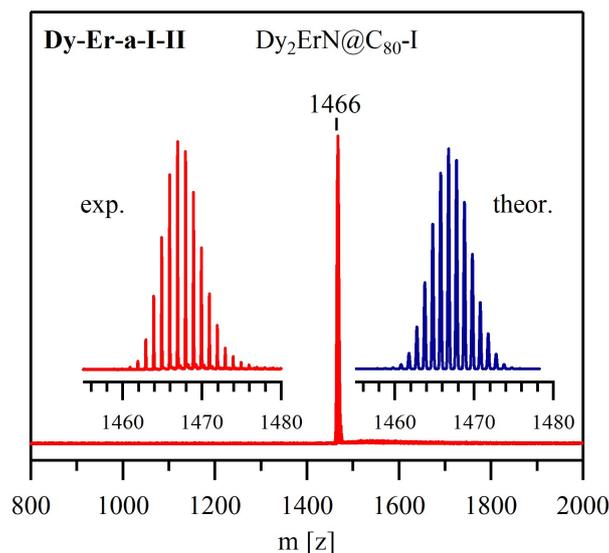


Abb. 3.19 Massenspektrum (positive Ionisation) der Fraktion *Dy-Er-a-I-II*, Vergleich zwischen der experimentellen (rot) und berechneten (blau) Isotopenverteilung von $\text{Dy}_2\text{ErN@C}_{80}\text{-I}$.

Für die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Er}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}$ ($x = 0 - 3$) weist $\text{Er}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$ die niedrigste Retentionszeit auf, gefolgt von $\text{DyEr}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$ und $\text{Dy}_2\text{ErN@C}_{80}\text{-I}$. $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$ eluiert an vierter Stelle.

Tab. 3.7 Retentionszeiten des zweiten Fraktionierungsschrittes der Fraktion *Dy-Er-a*; $\dot{V} = 1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.

Fraktion	Retentionszeit t_R [min]	Bestandteile
Dy-Er a-I	5565 - 5650	$\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$, $\text{Dy}_2\text{ErN@C}_{80}\text{-I}$
a-II	8875 - 8895	$\text{DyEr}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$
a-III	8950 - 8970	$\text{Er}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$
a-I-I	4275 - 4340	$\text{Er}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$
a-I-II	7055 - 7080	$\text{Dy}_2\text{ErN@C}_{80}\text{-I}$
a-I-III	7080 - 7140	$\text{DyEr}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$

Eine Zusammenfassung der mittels Recycling-HPLC erhaltenen Fraktionen und deren massenspektrometrisch bestimmten Bestandteile liefert Tabelle 3.7 für die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Er}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}$ ($x = 0 - 3$).

Isolierung der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{LuN@C}_{80}\text{-I}$ und $\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$

Bei der Fraktionierung der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}$ ($x = 0 - 3$) aus der Fraktion *Dy-Lu-a* über die Recycling-HPLC zeigte sich eine Aufspaltung des Hauptpeaks in zunächst drei Peaks (s. Abb. 3.20). Nach 24 Zyklen wurde der dritte und kleinste Peak in Fraktion *Dy-Lu-a-I* eluiert, welcher lediglich $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$ enthält (s. Abb. 3.20).

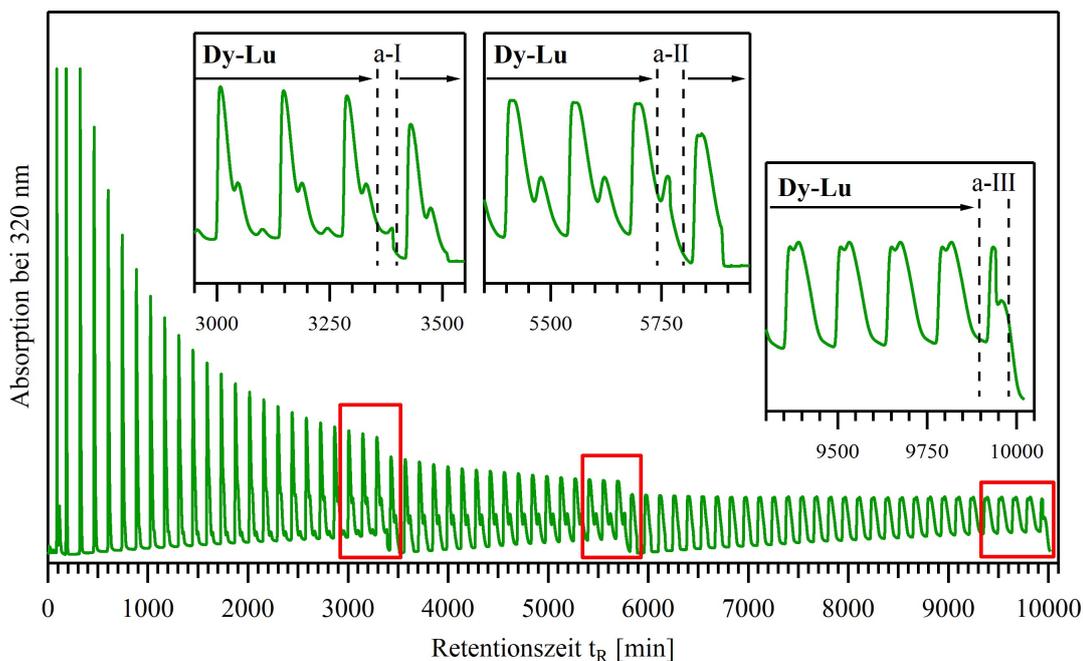
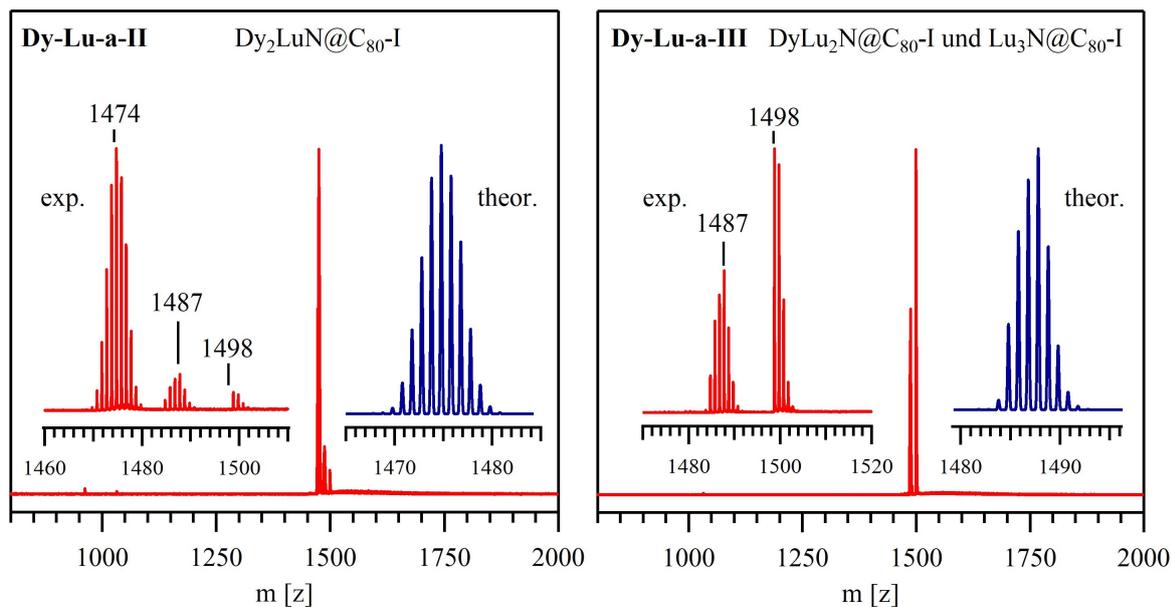


Abb. 3.20 Zweiter Fraktionierungsschritt der Fraktion *Dy-Lu-a*: Chromatogramm der Isolierung der Fraktionen *Dy-Lu-a-I*, *Dy-Lu-a-II* und *Dy-Lu-a-III*; die Einschübe zeigen die vergrößerten Chromatogramme aus den rot markierten Bereichen; $\dot{V} = 1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.

In 17 weiteren Recyclingzyklen konnten der erste und zweite Peak weiter voneinander getrennt werden. Der zweite Peak wurde in Fraktion *Dy-Lu-a-II* aufgefangen. Interessanterweise zeigte sich während des Recycling-Prozesses beim ersten Peak eine erneute Aufspaltung. Allerdings konnte auch nach weiteren 30 Zyklen und einer Retentionszeit von knapp $t_R = 10000 \text{ min}$ keine ausreichende Trennung der Peaks erreicht werden, sodass sie gemeinsam in der Fraktion *Dy-Lu-a-III* eluierten (s. Abb. 3.20).

Mittels Massenspektrometrie zeigte sich, dass in Fraktion *Dy-Lu-a-II* das Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{LuN@C}_{80}\text{-I}$ mit einer Reinheit von 87 % isoliert werden konnte. Lediglich geringe Verunreinigungen von $\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$ ($\sim 9 \%$) und $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$ ($\sim 3 \%$) liegen vor. Die Fraktion *Dy-Lu-a-III* beinhaltet $\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$ und $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$ im Verhältnis 1 : 1,25 (s. Abb. 3.21). Eine weitere Trennung beider Substanzen über chromatographische bzw. nicht-chromatographische Trennmethode gestaltet sich aufgrund der hohen physikalischen und chemischen Ähnlichkeiten beider Fullerene als schwierig.



(a) Massenspektrum der Fraktion *Dy-Lu-a-II*; Vergleich zwischen der experimentellen (rot) und berechneten (blau) Isotopenverteilung von $\text{Dy}_2\text{LuN@C}_{80}\text{-I}$.

(b) Massenspektrum der Fraktion *Dy-Lu-a-III*; Vergleich zwischen der experimentellen (rot) und berechneten (blau) Isotopenverteilung von $\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$ und $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$.

Abb. 3.21 Massenspektren (positive Ionisation) der Fraktionen (a) *Dy-Lu-a-II* und (b) *Dy-Lu-a-III* und die Isolierung von $\text{Dy}_2\text{LuN@C}_{80}\text{-I}$ und $[\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I} + \text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}]$.

Entsprechend der Erwartung, dass das diamagnetische $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$ die magnetische Charakterisierung des Fullerenes $\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$ nicht beeinflusst, wurden beide Nitrid-Clusterfullerene in den folgenden spektroskopischen und magnetischen Charakterisierungsmethoden gemeinsam untersucht. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird diese Probe als $[\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I} + \text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}]$ bezeichnet.

Die Reihenfolge der Elution beträgt für die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_3\text{Lu}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}$ ($x = 1 - 3$): $[\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I} + \text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}]$ gefolgt von $\text{Dy}_2\text{LuN@C}_{80}\text{-I}$ und $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$ (s. Tab. 3.8 und Abb. 3.21).

Tab. 3.8 Retentionszeiten des zweiten Fraktionierungsschrittes der Fraktion *Dy-Lu-a*; $\dot{V} = 1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$.

Fraktion	Retentionszeit t_R [min]	Bestandteile
Dy-Lu a-I	3380 - 3390	$\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$
a-II	5750 - 5790	$\text{Dy}_2\text{LuN@C}_{80}\text{-I}$
a-III	9920 - 9975	$\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$, $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}$

In den Fullersynthesen mit Dysprosium und einem weiterem Lanthanoid M (M = Gd, Er, Tm, Lu) konnten die gemischt-metallischen Nitrid-Clusterfullerene $Dy_xM_{3-x}N@C_{2n}$ ($x = 0 - 3$; $2n = 80 - 88$) mit unterschiedlicher Käfiggröße massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Hierbei bildeten die Clusterfullerene des C_{80} -I-Kohlenstoffkäfigs die Hauptprodukte der Synthesen. Über mehrstufige Fraktionierungsschritte gelang die Isolierung der Nitrid-Clusterfullerene $Dy_2MN@C_{80}$ -I und $DyM_2N@C_{80}$ -I (M = Gd, Er, Lu), deren Reinheit über die Massenspektrometrie bestätigt werden konnte.

3.3 Zusammenhang zwischen Clusterkomposition und eingesetzten Lanthanoiden

Als Hauptprodukte für die Synthesen der gemischt-metallischen Nitrid-Clusterfullerene mit Dysprosium und einem weiteren Metall der Seltenen Erden M (M = Sc, Gd, Er, Tm, Lu) werden aufgrund der hohen Stabilität des C₈₀-Kohlenstoffkäfigs die Nitrid-Cluster Dy₃N, Dy₂MN, DyM₂N und M₃N jeweils eingeschlossen in einen C₈₀-Käfig erwartet. Die Wahrscheinlichkeit in den Cluster eingebaut zu werden, ist theoretisch betrachtet für beide Metalle Dy und M gleich hoch. Bei einem in der Synthese eingesetzten Dysprosium-Metall-Verhältnis von 1 : 1 wird daher mit einem Verhältnis von 1 : 3 : 3 : 1 der Nitrid-Clusterfullerene $Dy_3N@C_{80} : Dy_2MN@C_{80} : DyM_2N@C_{80} : M_3N@C_{80}$ gerechnet.

Während der C₈₀-Kohlenstoffkäfig als Hauptprodukt der Nitrid-Clusterfullerensynthese identifiziert werden konnte (s. Kapitel 3), weichen die Verhältnisse der eingeschlossenen Nitrid-Cluster stark von der theoretisch angenommenen Verteilung ab (s. Abb. 3.22 und Tab. 3.9).

Um die experimentellen Verhältnisse der gemischt-metallischen Nitrid-Clusterfullerene Dy_xM_{3-x}N@C₈₀-I (x = 0 - 3; M = Sc, Gd, Er, Tm, Lu) beschreiben zu können, wurden die Peakintensitäten aus den positiv ionisierten Massenspektren der Fraktion *Dy-M-a* (M = Gd, Er, Tm, Lu) (s. Abb. 3.12) betrachtet. Für den Fall M = Sc wurde das Massenspektrum, welches gemeinsam für die Fraktionen *Dy-Sc-I-c* bis *-f* aufgenommen wurde, herangezogen. Da Dy₃N@C₈₀-I jeweils als Bestandteil dieser Fraktionen identifiziert werden konnte, wurden die Massenpeaks der Clusterfullerene auf den des Fullerens Dy₃N@C₈₀-I bezogen. Die Intensitäten aller Isotopenlinien wurden hierbei für die Betrachtung berücksichtigt.

Tab. 3.9 Ionenradien M³⁺ und Anteile der Nitrid-Clusterfullerene Dy_xM_{3-x}N@C₈₀-I (x = 0 - 3) in den Fraktionen *Dy-M-a* (M = Lu, Er, Gd, Tm) bzw. *Dy-Sc-I-c* bis *-f* in Abhängigkeit des Metalls M.

M	Ionenradius M ³⁺ [Å]	Dy ₃ N@C ₈₀ -I	Dy ₂ MN@C ₈₀ -I	DyM ₂ N@C ₈₀ -I	M ₃ N@C ₈₀ -I
Sc	0,75	1	18	42	28
Gd	0,94	1	0,8	0,4	0,2
Dy	0,91	-	-	-	-
Er	0,89	1	3	6	4
Tm	0,88	1	0,5	0,3	0,2
Lu	0,86	1	6	14	13

Diese Vorgehensweise ist möglich, da sich die untersuchten endohedralen Clusterfullerene nur durch ihren internen Nitrid-Cluster unterscheiden. In der Massenspektrometrie wird die Intensität der Ionisierung jedoch hauptsächlich durch den Kohlenstoffkäfig beeinflusst. Tabelle 3.9 liefert die Zusammenfassung der erhaltenen und berechneten Verhältnisse der Nitrid-Cluster in den C_{80} -Fullerenkäfigen, welche zur besseren Veranschaulichung in Abbildung 3.22 dargestellt wurden. Der Einfluss der Metallradien M^{3+} und der Clustergeometrie auf die prozentualen Anteile der Clusterfullerene werden im Folgenden näher erläutert.

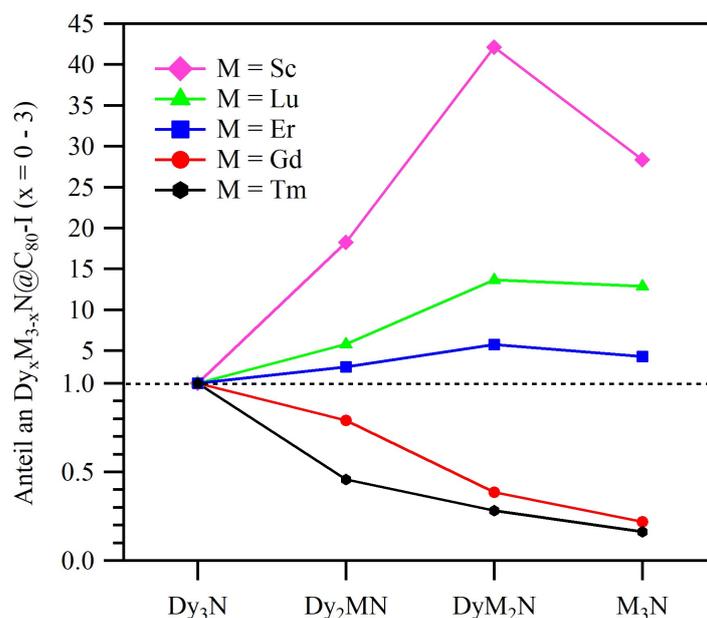


Abb. 3.22 Anteile der Nitrid-Clusterfullerene $Dy_xM_{3-x}N@C_{80}-I$ ($x = 0 - 3$) in den Fraktionen $Dy-M-a$ ($M = Lu, Er, Gd, Tm$) bzw. $Dy-Sc-I-c$ bis $-f$ in Abhängigkeit des Metalls M .

In der Familie der Nitrid-Clusterfullerene $Dy_xSc_{3-x}N@C_{80}-I$ ($x = 0 - 3$) wird das Fulleren $DySc_2N@C_{80}-I$ bevorzugt gebildet, gefolgt von $Sc_3N@C_{80}-I$ und $Dy_2ScN@C_{80}-I$. Das Clusterfulleren $Dy_3N@C_{80}-I$ wurde nur zu sehr geringen Anteilen nachgewiesen. Das Verhältnis der Nitrid-Clusterfullerene konnte mit $Dy_3N@C_{80}-I : Dy_2ScN@C_{80}-I : DySc_2N@C_{80}-I : Sc_3N@C_{80}-I = 1 : 18 : 42 : 28$ bestimmt werden. Die hohen Unterschiede zwischen dem experimentell bestimmten und dem theoretischen erwarteten Cluster-Verhältnis kann mit Blick auf die Ionenradien M^{3+} der beteiligten Metalle geklärt werden.

Da das Volumen des C_{80} -Kohlenstoffkäfigs begrenzt ist, wird bevorzugt das deutlich kleinere Scandiumion in den Nitrid-Cluster eingebaut. Zudem weist $Sc_3N@C_{80}-I$ im Vergleich zu anderen Clusterfullerenen eine besonders hohe Stabilität auf [248]. Mit

steigender Dysprosiumanzahl im Cluster steigt der Raumbedarf des Nitrid-Clusters, wodurch die Anteile an $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}$ und $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$ in der untersuchten Fraktion abnehmen.

Eine mögliche Ursache für den hohen beobachteten Anteil des Fulleren $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}$ liegt in dem ebenfalls in den Fraktionen *Dy-Sc-I-a* bis *-f* vorliegendem zweiten Isomers $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}\text{-II}$ (s. Tab. 3.2). Massenspektrometrisch kann nicht zwischen Fullerenisomeren unterschieden werden.

Der Austausch des Scandiums durch das Lanthanoid Luthetium verschiebt das Verhältnis der eingeschlossenen Nitrid-Cluster. Analog zu den Nitrid-Clusterfullerenen $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ($x = 0 - 3$) wurde $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$ nur mit geringen Ausbeuten gebildet. Mit Abnahme der Dysprosiumanzahl im Nitrid-Cluster nimmt der Anteil der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}$ in der untersuchten Fraktion *Dy-Lu-a* zu, wobei für $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}$ und $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$ fast gleiche Anteile beobachtet werden konnten (s. Tab. 3.9 und Abb. 3.22).

Lutetium wird aufgrund seines geringeren Ionenradius Lu^{3+} bevorzugt in den Nitrid-Cluster eingebaut und führt zur bevorzugten Bildung der Fullerene $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$ und $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}$. Die Unterschiede der Ionenradien zwischen dem Dy^{3+} - und Lu^{3+} -Ion sind allerdings im Vergleich zum Sc^{3+} -Ion deutlich kleiner. Dementsprechend wurden auch geringere Unterschiede in den Ausbeuten der Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ($x = 0 - 3$) identifiziert.

Für die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Er}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ($x = 0 - 3$) setzt sich dieser Trend fort. Das Fulleren $\text{DyEr}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}$ bildet den Hauptbestandteil der untersuchten Fraktion *Dy-Er-a* und die Anteile nehmen über $\text{Er}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$ und $\text{Dy}_2\text{ErN}@C_{80}\text{-I}$ bis zu $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$ stetig ab (s. Tab. 3.9 und Abb. 3.22). Trotz der sehr ähnlichen Ionenradien von Dy^{3+} und Er^{3+} wird bevorzugt Erbium in den vom C_{80} -Kohlenstoffkäfig eingeschlossenen Nitrid-Cluster eingebaut.

Für den Fall $M = \text{Gd}$ konnte beobachtet werden, wie sich ein Lanthanoid mit größerem Ionenradius als das Dy^{3+} -Ion auf das Verhältnis der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ($x = 0 - 3$) auswirkt. In dieser Fullerenfamilie bildet $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$ den Hauptbestandteil der Fraktion *Dy-Gd-a*. Das kleinere Dysprosiumion wird bevorzugt in den C_{80} -Kohlenstoffkäfig eingebaut. Die Ausbeute der endohedralen Clusterfullerene nimmt von $\text{Dy}_2\text{GdN}@C_{80}\text{-I}$ über $\text{DyGd}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}$ zu $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$ stark ab (s. Tab. 3.9 und Abb. 3.22).

Auch für die bereits in der Literatur beschriebenen Clusterfullerene $\text{Gd}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ($x = 0 - 3$) wurden für das Fulleren $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$ die niedrigsten Ausbeuten beobachtet [47]. Diese Ergebnisse bestätigen den Einfluss der Clustergröße auf die Bildung der Nitrid-Clusterfullerene [251].

Eine Besonderheit des Nitrid-Clusterfullerens $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ist die pyramidale Geometrie des eingeschlossenen Clusters, welche als Folge des hohen Gd^{3+} -Ionenradius entsteht [37]. Daraufhin kann für die Reihe $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$, $\text{Dy}_2\text{GdN}@C_{80}\text{-I}$, $\text{DyGd}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}$ und $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ein Übergang von der planaren zur pyramidalen Clustergeometrie angenommen werden. Eine Bestätigung über die Röntgeneinkristallstrukturanalyse liegt jedoch nicht vor.

In den Nitrid-Clusterfullerenen $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ($x = 0 - 3$; $M = \text{Sc}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) ist der Nitrid-Cluster mit hoher Wahrscheinlichkeit planar angeordnet, da für die homogenen Clusterfullerene $\text{M}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ($M = \text{Sc}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) jeweils eine planare Clustergeometrie beobachtet wurde [32, 39–41, 100]. Allerdings scheint die Clustergeometrie keinen direkten Einfluss auf die Ausbeuten der Nitrid-Clusterfullerene zu haben. Sie stellt, wie auch die Ausbeuten, lediglich eine Folge der Ionenradien der Lanthanoide dar.

Für die Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Tm}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ($x = 0 - 3$) wurde aufgrund des Ionenradius des Thuliumions ein ähnliches Verhalten wie für $M = \text{Lu}$ und $M = \text{Er}$ erwartet. Jedoch hat die Verteilung der Nitrid-Cluster im C_{80} -Kohlenstoffkäfig hohe Ähnlichkeit mit denen der $\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}$ -Fullerene ($x = 0 - 3$). Ein Hauptbestandteil der Fraktion *Dy-Tm-a* nimmt das Fulleren $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ein. Mit steigender Thuliumanzahl im Cluster sinkt die Ausbeute der Nitrid-Clusterfullerene (s. Tab. 3.9 und Abb. 3.22). Ebenso waren die absoluten Ausbeuten der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Tm}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}$ von allen untersuchten Dy-M-Systemen am geringsten.

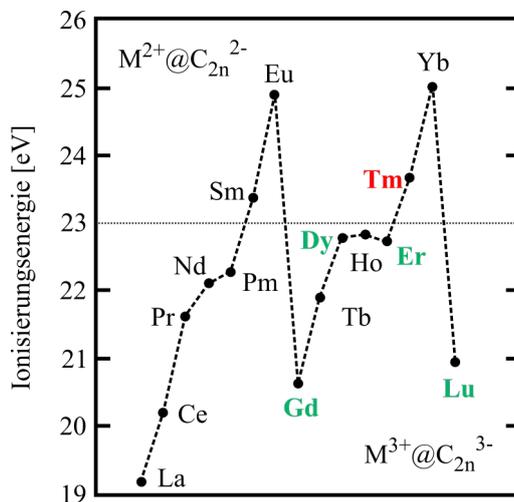


Abb. 3.23 Dritte Ionisierungsenergie der Lanthanoide; dick und farbig hervorgehobene Metalle stellen die in dieser Arbeit verwendeten Lanthanoide dar [31, 156].

Die Ursache für die beobachtete Verteilung der Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Tm}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ($x = 0 - 3$) kann mittels der dritten Ionisierungsenergie der Lanthanoide gefunden werden. Aufgrund der halb bzw. vollbesetzten 4f-Schalen ist die dritte Ionisationsenergie

der Ionen Eu^{2+} - und Yb^{2+} -Ionen maximal. Die La^{2+} -, Gd^{2+} - und Lu^{2+} -Ionen besitzen zusätzlich zur nicht-, halb- bzw. vollbesetzten Elektronenschale ein überzähliges Elektron, wodurch die dritte Ionisierungsenergie minimale Werte annimmt [31].

Untersuchungen an endohedralen Metallofullerenen zeigen, dass Lanthanoide mit einer dritten Ionisierungsenergie von über 23 eV bevorzugt die Oxidationszahl +2 annehmen, da hohe Energien notwendig sind um den +3-Zustand zu erreichen. Lanthanoide, bei denen die dritte Ionisierungsenergie kleiner als 23 eV ist, liegen im Fullerenkäfig mit der Oxidationsstufe +3 vor (s. Abb. 3.23) [156]. Da die Bildung des Nitrid-Clusters die Oxidationsstufe +3 der Metalle erfordert, bilden die Lanthanoide Samarium, Europium und Ytterbium keine Nitrid-Clusterfullerene (s. Kapitel 2.4.1) [22].

Thulium stellt, trotz der hohen dritten Ionisierungsenergie von 23,6 eV, einen Sonderfall dar. Während das Metall in endohedralen Metallofullerenen die Oxidationsstufe +2 annimmt, bildet es ebenso Nitrid-Clusterfullerene. Die geringen Ausbeuten der Thulium-Nitrid-Clusterfullerene zeigen jedoch, dass die Tendenz diesen +3-Zustand anzunehmen sehr gering ist. Ebenso erklärt dieser Umstand warum in den Fulleren-synthesen mit Dysprosium und Thulium hauptsächlich Dysprosium enthaltende Nitrid-Clusterfullerene nachgewiesen wurden.

Zwischen den Anteilen der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ($x = 0 - 3$; $M = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$) in den Fraktionen *Dy-M-a* und deren Retentionszeiten t_R fällt darüber hinaus ein Zusammenhang auf. Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, wurde mittels Recycling-HPLC eine Aufspaltung des Hauptpeaks in vier Peaks mit abnehmender Intensität beobachtet. Hierbei zeigt sich, dass die Nitrid-Clusterfullerene jeweils entsprechend ihren massenspektrometrisch bestimmten Anteilen in der Fraktion *Dy-M-a* eluieren (s. Abb. 3.22 und Kapitel 3.2.2).

Der intensivste und erste Peak wird dabei jeweils von dem trimetallischen Nitrid-Clusterfulleren $\text{M}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$ gebildet. Das Lanthanoid M repräsentiert dabei das kleinere der beiden in der Fulleren-synthese eingesetzten Metalle.

Für die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ($x = 0 - 3$; $M = \text{Er}, \text{Lu}$) stellen dies die Fullerene $\text{Er}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$ bzw. $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$, zusammen mit $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}$, dar. Anschließend eluieren die Fullerene $\text{DyEr}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}$, $\text{Dy}_2\text{ErN}@C_{80}\text{-I}$ und $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$ bzw. $\text{Dy}_2\text{LuN}@C_{80}\text{-I}$ und $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$.

Im Falle der Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ($x = 0 - 3$) bildet $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$ in der Fraktion *Dy-M-a* den ersten und intensivsten Peaks. Anschließend eluieren die Fullerene $\text{Dy}_2\text{GdN}@C_{80}\text{-I}$, $\text{DyGd}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}$ und $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}$ mit abnehmenden Peakintensitäten und sinkenden Ausbeuten.

Die Größe des Nitrid-Clusters im C_{80} -Kohlenstoffkäfig scheint daher auch die Elektronenverteilung zwischen Cluster und Käfig zu beeinflussen, wodurch sich die unterschiedlichen Retentionszeiten t_R in der Recycling-HPLC ergeben.

3.4 Zusammenfassung der Synthese der Nitrid-Clusterfullerene

Über ein modifiziertes Krätschmer-Huffman-Verfahren gelang mittels der trimetalischen Nitridtemplatmethode die Synthese einer Vielzahl von Dysprosium-Nitrid-Clusterfullerenen. Als feste und organische Stickstoffquellen wurden Melamin und Guanidiniumthiocyanat eingesetzt sowie deren Einfluss auf die Synthesen der heterometallischen Nitrid-Clusterfullerene $Dy_xSc_{3-x}N@C_{2n}$ ($x = 1, 2$; $2n = 68 - 88$) untersucht. Die gebildeten Fullerene wurden mittels analytischer Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie fraktioniert und massenspektrometrisch analysiert.

Unabhängig von der Stickstoffquelle stellen die Nitrid-Clusterfullerene $Dy_2ScN@C_{80}$, $DySc_2N@C_{80-I}$ und $DySc_2N@C_{80-II}$ sowie $Sc_3N@C_{78}$ und $Sc_3N@C_{80}$ die Hauptbestandteile der Fullerenensynthesen dar. Auf die Bildung der Nebenprodukte wirkt sich die Wahl der Stickstoffquelle jedoch entscheidend aus. Während durch die Synthese mit Melamin ebenso Clusterfullerene mit kleinen Kohlenstoffkäfigen, wie z. B. $DySc_2N@C_{68}$, identifiziert wurden, besitzen die Clusterfullerene $Sc_3N@C_{78}$ bzw. $Dy_xSc_{3-x}N@C_{80}$ ($x = 1, 2$) hingegen unter Einsatz von Guanidiniumthiocyanat die kleinsten beobachteten Kohlenstoffkäfige.

Die Clusterfullerene $Dy_2ScN@C_{2n}$ ($2n = 82, 84, 88$) und $DySc_2N@C_{2n}$ ($2n = 82, 84$) wurden in den Synthesen mit beiden Stickstoffquellen gebildet. Andererseits konnten die Fullerene $Dy_xSc_{3-x}N@C_{86}$ ($x = 1, 2$) lediglich unter Melamin als Stickstoffquelle nachgewiesen werden. Ebenso variieren die chromatographisch beobachteten Ausbeuten der Nebenprodukte in Abhängigkeit der eingesetzten Stickstoffquelle voneinander. Anhand der Recycling-HPLC konnten die Fullerene $DySc_2N@C_{68}$, $Dy_xSc_{3-x}N@C_{80-I}$ und -II ($x = 1, 2$) sowie die Nitrid-Clusterfullerene $Dy_2ScN@C_{2n}$ ($2n = 84, 88$) mit hoher massenspektrometrischer Reinheit isoliert werden.

Über die Nitridtemplatmethode mit Melamin gelang ebenfalls die Synthese der Nitrid-Clusterfullerene $Dy_xM_{3-x}N@C_{2n}$ ($x = 0 - 3$; $M = Gd, Er, Tm, Lu$; $2n = 80 - 86$), welche neben Dysprosium ein weiteres Lanthanoid im Cluster aufweisen. Hierbei bilden die Clusterfullerene $Dy_xM_{3-x}N@C_{80-I}$ ($x = 0 - 3$) die Hauptprodukte der Synthese.

Die Isolierung der Fullerene $Dy_2MN@C_{80-I}$ und $DyM_2N@C_{80-I}$ ($M = Gd, Er, Lu$) wurde mittels Recycling-HPLC realisiert. Lediglich $DyLu_2N@C_{80-I}$ und $Lu_3N@C_{80-I}$ konnten nicht vollständig voneinander getrennt werden und wurden im Verhältnis von $DyLu_2N@C_{80-I} : Lu_3N@C_{80-I} = 1 : 1,25$ isoliert.

Des Weiteren konnte ein Zusammenhang zwischen den Ionenradien der Cluster-bildenden Metalle und der Ausbeute der einzelnen Nitrid-Clusterfullerene beobachtet werden. Die massenspektrometrischen Untersuchungen der Hauptfraktionen zeigen, dass für die Fullerene $Dy_xM_{3-x}N@C_{80-I}$ ($x = 0 - 3$; $M = Sc, Gd, Er, Tm, Lu$) bevorzugt das jeweils kleinere Metallion in den C_{80} -Käfig eingebaut wird.

Für die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Tm}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ($x = 0 - 3$) wurde ein abweichendes Verhalten beobachtet. Aufgrund der hohen dritten Ionisierungsenergie des Thuliums ist die Tendenz den Oxidationszustand +3 anzunehmen, welcher für die Bildung von Nitrid-Clustern erforderlich ist, gering. Folglich fielen die Ausbeuten dieser Verbindungen deutlich niedriger aus, als die der anderen in dieser Arbeit untersuchten Clusterfullerene.

4 Spektroskopische Charakterisierung der Dysprosium-Nitrid-Clusterfullerene

Die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{MN}@C_{80}\text{-I}$ und $\text{DyM}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ($M = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$) konnten über die trimetallische Nitridtemplatmethode hergestellt und isoliert werden. Die spektroskopische Charakterisierung dieser Verbindungen mittels UV-Vis-NIR-, Infrarot- und Raman-Spektroskopie gibt Aufschlüsse über die Geometrie des Kohlenstoffkäfigs. Ebenso ermöglichen diese Methoden die Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoffkäfig und internem Nitrid-Cluster zu untersuchen.

4.1 UV-Vis-NIR-Spektroskopie

Die UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie ist aufgrund ihrer hohen strukturellen Empfindlichkeit und der einfachen und günstigen Messmethodik eine wichtige Charakterisierungsmethode für endohedrale Clusterfullerene. Die Absorptionsspektren der Fullereene werden hauptsächlich durch die ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Anregungen des π -Systems des Kohlenstoffkäfigs dominiert. Dieses π -System ist unmittelbar von der Struktur und dem Ladungszustand des Kohlenstoffkäfigs abhängig. Der Einfluss der eingeschlossenen Metalle des internen Clusters auf die UV-Vis-NIR-Spektren ist dagegen erheblich geringer [22, 32].

Die in Toluol aufgenommenen UV-Vis-NIR-Spektren der trimetallischen Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ($x = 1, 2; M = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$) sind in Abbildung 4.1 den Spektren der reinen trimetallischen Nitrid-Clusterfullerene $\text{M}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($M = \text{Dy}$ [252], Gd [48], Er [110], Lu [133]) vergleichend gegenübergestellt. Die charakteristischen Absorptionswerte fasst Tabelle 4.1 zusammen.

Das Nitrid-Clusterfulleren $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ konnte chromatographisch nicht vollständig vom trimetallischen Fulleren $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ isoliert werden (s. Kapitel 3.2.2). Folglich liegen in den spektroskopisch untersuchten Proben beide Fullereene im Verhältnis $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h : \text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h = 1 : 1,25$ vor.

Die Absorptionseigenschaften im ultravioletten, sichtbaren und nahem IR-Bereich der untersuchten Nitrid-Clusterfullerene sind nahezu identisch. Diese Beobachtung belegt, dass die Spektren hauptsächlich durch den C_{80} -Käfig beeinflusst werden. Der Kohlenstoffkäfig hat in allen untersuchten Fullerenen in guter Näherung die gleiche elektronische Struktur und kann mit der formalen Ladungsverteilung als $(\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N})^{6+}@C_{80}^{6-}$ ($x = 0 - 3; M = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$) beschrieben werden [134, 253]. Ebenso kann dem Kohlenstoffkäfig $C_{80}\text{-I}$ die ikosaedrische Struktursymmetrie I_h zugeordnet werden [134].

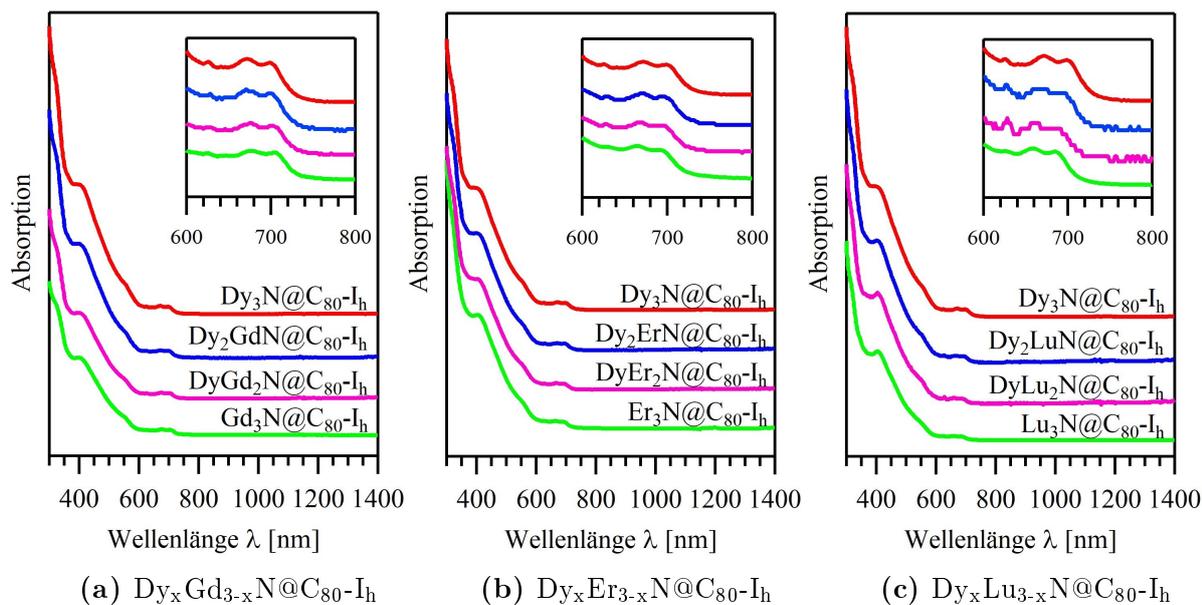


Abb. 4.1 UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren der Nitrid-Clusterfullerene $Dy_xM_{3-x}N@C_{80}-I_h$ ($x = 0 - 3$; $M = Gd, Er, Lu$) in Toluol; die Einschübe zeigen den vergrößerten Schwingungsbereich von 600 - 800 nm; $DyLu_2N@C_{80}-I_h$ enthält $Lu_3N@C_{80}-I_h$ im Verhältnis 1 : 1, 25.

Tab. 4.1 Absorptionsbanden der UV-Vis-NIR-Spektren der Nitrid-Clusterfullerene $Dy_xM_{3-x}N@C_{80}-I_h$ ($x = 0 - 3$; $M = Gd, Er, Lu$).

Fulleren	Absorptionsbanden [nm]							Referenz
$Dy_3N@C_{80}-I_h$	320	406	554	626	672	700	[252]	
$Dy_2GdN@C_{80}-I_h$	320	406	556	628	672	700		
$DyGd_2N@C_{80}-I_h$	322	404	556	626	676	702		
$Gd_3N@C_{80}-I_h$	322	402	554	626	676	706	[48]	
$Dy_3N@C_{80}-I_h$	320	406	554	626	672	700	[252]	
$Dy_2ErN@C_{80}-I_h$	320	406	554	628	672	696		
$DyEr_2N@C_{80}-I_h$	320	406	550	630	666	694		
$Er_3N@C_{80}-I_h$	320	408	552	630	664	692	[110]	
$Dy_3N@C_{80}-I_h$	320	406	554	626	672	700	[252]	
$Dy_2LuN@C_{80}-I_h$	318	406	554	626	666	690		
$[DyLu_2N@C_{80}-I_h + Lu_3N@C_{80}-I_h]$	318	404	554	626	660	685		
$Lu_3N@C_{80}-I_h$	318	403	548	626	658	685	[133]	

Unabhängig von der Zusammensetzung des internen Nitrid-Clusters weisen die Absorptionsspektren der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1, 2$; $M = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$) im hochenergetischen Bereich eine Schulter um 320 nm auf (s. Abb. 4.1). Die stärkste Bande im sichtbaren Bereich liegt bei 406 nm und eine Schulter wird jeweils bei 554 nm beobachtet. Weiterhin kann in allen Spektren eine schwache Bande bei 626 nm detektiert werden.

Unterschiede zwischen den Spektren werden im Wellenlängenbereich von 600 bis 700 nm verzeichnet. Alle untersuchten Nitrid-Clusterfullerene weisen bei rund 670 und 700 nm eine Doppelbande mit zwei Absorptionsmaxima auf (Notation: 1. Bande / 2. Bande). Durch die Auftragung dieser Absorptionsmaxima gegen die Clusterkomposition lässt sich eine Abhängigkeit vom Metallionenradius erkennen (s. Abb. 4.2).

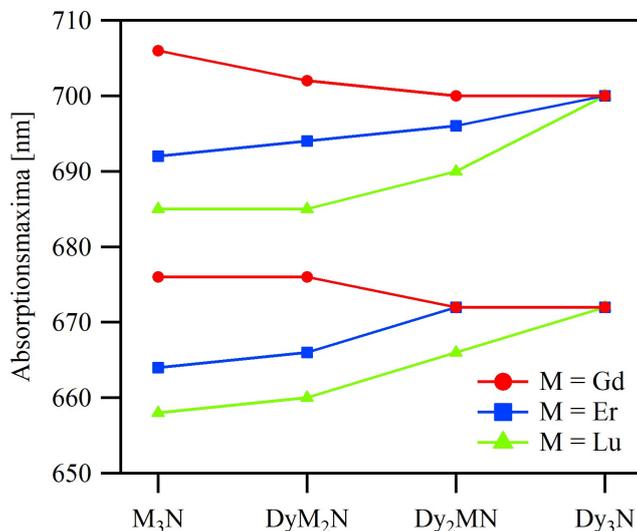


Abb. 4.2 Abhängigkeit der Absorptionsmaxima der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$; $M = \text{Lu}, \text{Er}, \text{Gd}$) von der Clusterzusammensetzung im Wellenlängenbereich von 650 - 710 nm; $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ enthält $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ im Verhältnis 1 : 1, 25.

Mit steigender Anzahl des Lanthanoids mit dem größerem Ionenradius im Nitrid-Cluster, verschieben sich die Absorptionsmaxima leicht in den langwelligeren Bereich. Für die Metalle Lutetium und Erbium kann beim Übergang von $\text{M}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ zu $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ eine Rotverschiebung der Maxima von 658 / 685 nm ($M = \text{Lu}$) bzw. 664 / 692 nm ($M = \text{Er}$) zu 672 / 700 nm für $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ beobachtet werden. Die geringen Unterschiede in den Absorptionswerten von $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ und $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ können auf den hohen Anteil an $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ zurückgeführt werden (s. Kapitel 3.2.2).

Der Einfluss der unterschiedlichen Ionenradien auf die elektronische Struktur zeigt sich auch für den Übergang von $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ (672 / 700 nm) über $\text{Dy}_2\text{GdN}@C_{80}\text{-I}_h$

(672 / 700 nm) und $\text{DyGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ (676 / 702 nm) zu $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ (676 / 706 nm) (s. Tab. 4.1). Eine ähnliche bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima wurde bereits in den UV-Vis-Spektren der gemischt-metallischen Fullerene $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$) [133], $\text{Lu}_x\text{Ce}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$) [253] und $\text{Gd}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$) [254] beobachtet.

Allerdings ist bei diesen Verbindungen die beschriebene Rotverschiebung der Absorptionsmaxima stärker als bei den in dieser Arbeit untersuchten Nitrid-Clusterfullerenen. Die Ursache liegt in den größeren Unterschieden der Ionenradien (s. Tab. 3.9; $r_{\text{Y}^{3+}} = 0,85 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ce}^{3+}} = 1,01 \text{ \AA}$).

4.2 Schwingungsspektroskopie

Die Schwingungsspektroskopie ist eine sehr struktursensitive Methode, die eine Vielzahl an Informationen über die molekulare und elektronische Struktur der endohedralen Clusterfullerene liefert. Über die Interpretation der Metall-Käfig-Schwingungen können Aussagen über die Wechselwirkung zwischen Cluster und Käfig getroffen werden.

Formal kann zwischen Schwingungen des Kohlenstoffkäfigs und der eingeschlossenen Spezies unterschieden werden. Allerdings findet auch in bestimmten Fällen eine Vermischung von Cluster- und Käfigschwingungen statt [22, 248]. Die hohe Anzahl an Kohlenstoffkäfigatomen führt im Vergleich zu der endohedralen Einheit zu deutlich mehr Schwingungsbanden des Käfigs. Aufgrund der hohen molaren Masse der Metalle werden Clusterschwingungen bei deutlich niedrigeren Frequenzen detektiert als Käfigschwingungen. Sie können daher bevorzugt in Raman-Spektren beobachtet werden.

Die Aufnahme von fernen-IR-Spektren (10 bis 400 cm^{-1} [255]) ist für Clusterfullerene durch die geringen Absorptionsintensitäten in diesem Bereich erheblich komplizierter und durch speziell erforderliche Ausrüstung und Probentechnik unpraktikabel [22, 256].

4.2.1 Infrarot-Spektroskopie

Die aufgenommenen IR-Transmissionsspektren der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{MN}@C_{80}\text{-I}_h$ und $\text{DyM}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($M = \text{Gd}, \text{Lu}$) sind in Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4 dargestellt. Zusätzlich werden sie den IR-Spektren der reinen trimetallischen Clusterfullerene $\text{M}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($M = \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Lu}$) vergleichend gegenübergestellt. Eine Übersicht über alle IR-Banden im Schwingungsbereich von 1800 bis 400 cm^{-1} gibt Tabelle 7.4 im Anhang (s. Kapitel 7.3).

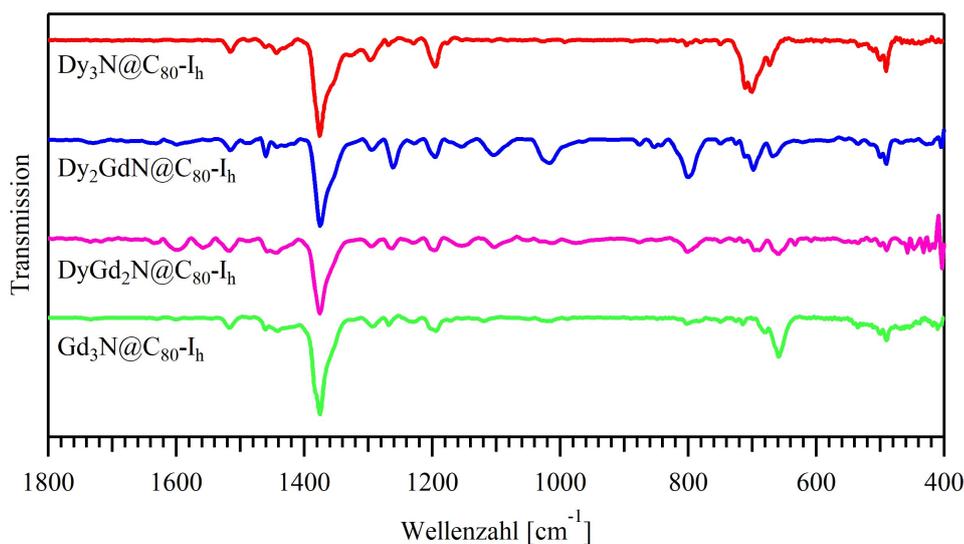


Abb. 4.3 IR-Spektren der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$).

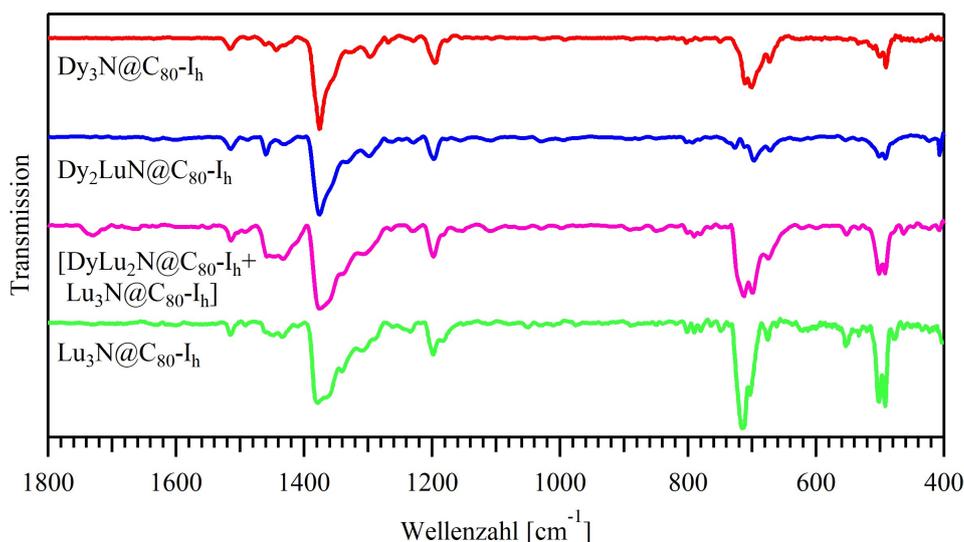


Abb. 4.4 IR-Spektren der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$).

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung der Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{ErN}@C_{80}\text{-I}_h$ und $\text{DyEr}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ war aufgrund der geringen Probenmengen nicht möglich.

Mit IR- und Raman-spektroskopischen Studien an $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ und $\text{Y}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ lieferten Krause et al. die Grundlage für viele weitere schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Nitrid-Clusterfullerenen [248]. Mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen schlugen die Autoren eine detaillierte Strukturzuordnung der Schwingungsbanden des Nitrid-Clusterfullerens $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ vor und identifizierten Cluster- und Käfig-basierte Schwingungen.

Schwingungsbanden des Kohlenstoffkäfigs

Analog zur Absorptionsspektroskopie werden IR-Spektren hauptsächlich von den Schwingungsbanden des Kohlenstoffkäfigs dominiert. Alle IR-Spektren weisen im Bereich von 1000 bis 1600 cm^{-1} starke bis mittelstarke Banden der tangentialen Käfigschwingungen, d.h. entlang der C-C-Bindung, auf. Die Banden im Bereich von 400 - 600 cm^{-1} können radialen (C-C)-Deformationsschwingungen des Kohlenstoffkäfigs zugeordnet werden [39, 47, 110, 129, 131, 177, 248, 252, 253, 257–262]. Auch entsprechen die Schwingungsmuster der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{I}_h$ ($x = 0 - 3$; $M = \text{Gd}, \text{Lu}$) einander. Diese Ergebnisse decken sich mit der angenommenen ikosaedrischen I_h-Käfigstruktur der isolierten Clusterfullerene.

Schwingungsbanden des internen Nitrid-Clusters

Die einzigen Schwingungsbanden des internen Nitrid-Clusters werden im mittleren IR-Bereich von 600 - 800 cm^{-1} beobachtet und zeigen eine hohe IR-Intensität. Diese Banden eignen sich für die Beschreibung des internen Zustand und die M-N-Bindungssituation des Nitrid-Clusters [39, 47, 48, 132, 142, 175, 177, 249, 262]. Die asymmetrische Streckschwingung der Metall-Stickstoff-Bindung $\nu_{\text{as}}(\text{M-N})$ kann als Verschiebung des Stickstoffs in der Ebene des M_3N -Clusters verstanden werden. Die Position der Metalle bleibt dabei unverändert [142, 248, 256, 262].

Die Nitrid-Clusterfullerene $\text{M}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ weisen jeweils nur eine Bande in diesem Bereich auf. Für gemischt-metallische Clusterfullerene, bestehend aus den Metallen M_1 und M_2 , wird hingegen eine Aufspaltung der Streckschwingung in $\nu_{\text{as}}(\text{M}_1\text{-N})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{M}_2\text{-N})$ beobachtet [47, 48, 132–134, 160].

Der Einfluss der Clusterzusammensetzung auf die asymmetrische Streckschwingung wurde bereits ausführlich anhand der Scandium-Nitrid-Clusterfullerene $\text{Sc}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$; $\text{M} = \text{Lu}$ [133], Er [110, 253], Ho [135], Dy [134], Gd [47, 134], Nd [134]) untersucht und soll im Folgenden kurz erläutert werden.

Der räumlich begrenzte Platz innerhalb des C_{80} -Kohlenstoffkäfigs führt zu einer Spannung im M_3N -Cluster und zur Stauchung der M-N-Bindung [22]. Eine Ausnahme stellt lediglich der Fall $\text{M} = \text{Sc}$ für $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ dar [176].

Durch die schrittweise Substitution der Metalle M durch Scandium ($r_{\text{M}^{3+}} > r_{\text{Sc}^{3+}}$) verringert sich diese Spannung infolge der Verlängerung der M-N-Bindung und der Verkürzung der Sc-N-Bindung im Vergleich zu den M_3N - bzw. Sc_3N -Clustern [22]. In den IR-Spektren wird daher eine Rotverschiebung der M-N-Streckschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{M-N})$ und eine Blauverschiebung der Sc-N-Streckschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{Sc-N})$ beobachtet.

Für die Dysprosium-Scandium-Nitrid-Clusterfullerene kann beispielsweise in der Reihe $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}\text{I}_h$ (599 cm^{-1}) \rightarrow $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ (678 cm^{-1}) \rightarrow $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$ (737 cm^{-1}) eine Erhöhung der Wellenzahlen der asymmetrischen Sc-N-Streckschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{Sc-N})$ beobachtet werden [134].

Durch die Reduktion der Dy-N-Bindungslänge verringert sich die Kraftkonstante der Dy-N-Bindung. Dadurch findet beim Übergang von $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ (701 cm^{-1} , 711 cm^{-1}) über das Fulleren $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$ (659 cm^{-1}) zu $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ (647 cm^{-1}) eine Verschiebung der Bande für die asymmetrische Dy-N-Streckschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{Dy-N})$ zu kleineren Wellenzahlen statt [39, 134]. Mit steigendem Größenunterschied der Ionenradien nimmt auch der Effekt der Bandenaufspaltung zu.

Interessanterweise wirkt sich die Radienänderung des zweiten Metalls stärker auf die Streckschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{Sc-N})$ als auf $\nu_{\text{as}}(\text{M-N})$ aus. Für die Sc-N-Bindung zeigt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der asymmetrischen Streckschwingung

$\nu_{\text{as}}(\text{Sc-N})$ und dem Radius des Metalls M. Diese Beziehung deutet auf eine hohe Empfindlichkeit der Kraftkonstante der Sc-N-Bindung hin. Die Abhängigkeit der asymmetrischen Streckschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{M-N})$ vom Radius fällt dagegen deutlich geringer aus [22, 256].

Neben den bereits erwähnten Scandium-Nitrid-Clusterfullerenen $\text{Sc}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$; $M = \text{Lu}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Nd}$) zeigen auch die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Lu}_x\text{Ce}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ [253] und $\text{Gd}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$) [254] eine Aufspaltung der asymmetrischen M-N-Streckschwingung in Abhängigkeit der Clusterzusammensetzung. In allen drei Fullerenfamilien liegt die Differenz der Ionenradien der Cluster-bildenden Metalle bei über 0,08 Å.

Für die in dieser Arbeit synthetisierten und isolierten Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{MN}@C_{80}\text{-I}_h$ und $\text{DyM}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($M = \text{Gd}, \text{Lu}$) konnten ebenfalls zwei Banden mittlerer Intensität im Frequenzbereich von 600 - 800 cm^{-1} beobachtet werden. Die Banden können der asymmetrischen Streckschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{M-N})$ der Metall-Stickstoff-Bindung zugeordnet werden (s. Tab. 4.2).

Hierbei weisen die Schwingungsbanden des Clusterfullerens $\text{Dy}_2\text{GdN}@C_{80}\text{-I}_h$ höhere Ähnlichkeiten mit denen des Fullerens $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ auf. Die Banden des Nitrid-Clusterfullerens $\text{DyGd}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ scheinen denen des Fullerens $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ zu entsprechen. Jedoch sind die Änderungen der asymmetrischen Schwingungsbanden beim Übergang von $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ zu $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ erheblich geringer als für andere bereits in der Literatur beschriebenen gemischt-metallischen Nitrid-Clusterfullerene.

Für die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$) konnte für die asymmetrische Schwingungsbande keine Änderung in Abhängigkeit der Clusterkomposition beobachtet werden. Alle beobachteten Banden liegen im Bereich von 700 bzw. 711 cm^{-1} (s. Tab. 4.2).

Anders als in der UV-Vis-NIR-Spektroskopie scheint das zweite Lanthanoid M die Verschiebung der IR-Banden in den Verbindungen $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1, 2$; $M = \text{Gd}, \text{Lu}$) nicht zu beeinflussen. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung liefert die Gegenüberstellung der Ionenradien der Cluster-bildenden Lanthanoide.

Die Dy^{3+} - und Gd^{3+} - bzw. Lu^{3+} -Ionen besitzen ähnliche Ionenradien (s. Tab. 3.9), wodurch die M-N-Bindungslängen ($M = \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Lu}$) in den trimetallischen Nitrid-Clusterfullerenen vergleichbare Werte annehmen. Infolgedessen sind auch die Dy-N- bzw. M-N-Bindung beim Übergang von $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ über $\text{Dy}_2\text{MN}@C_{80}\text{-I}_h$ und $\text{DyM}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ zu $\text{M}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($M = \text{Gd}, \text{Lu}$) nur geringen Längenänderungen unterworfen. Die Aufspaltung der asymmetrischen Streckschwingung wird hiermit verschwindend gering [133].

Tab. 4.2 Schwingungsbanden der asymmetrischen Streckschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{M-N})$ in den Nitrid-Clusterfullerenen $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$; $\text{M} = \text{Gd}, \text{Lu}$).

Fulleren	Schwingungsbande $\nu_{\text{M-N}} [\text{cm}^{-1}]$		Referenz
$\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$	711	701	[39]
$\text{Dy}_2\text{GdN@C}_{80}\text{-I}_h$	712	698	
$\text{DyGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$	659	696	
$\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$	657		[39]
$\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$	711	701	[39]
$\text{Dy}_2\text{LuN@C}_{80}\text{-I}_h$	711	696	
$[\text{DyLu}_2\text{LuN@C}_{80}\text{-I}_h + \text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h]$	711	698	
$\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$	714	703	[133]

Analoges Verhalten zeigt auch die infrarot-spektroskopische Untersuchung der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$). Durch die vergleichbaren Radien der Lu^{3+} - und Y^{3+} -Ionen (s. Tab 3.9; $r_{\text{Y}^{3+}} = 0,9 \text{ \AA}$) konnte keine Bandenaufspaltung der asymmetrischen Streckschwingung beobachtet werden [133].

Interessanterweise berichteten Zhang et al. für die Clusterfullerene $\text{Gd}_x\text{Ho}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$) ebenfalls von einer eindeutigen Bandenaufspaltung [254]. Die Größendifferenz der Gd^{3+} - und Ho^{3+} -Ionen liegt jedoch im gleichen Bereich wie für die Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$; $\text{M} = \text{Gd}, \text{Lu}$) und $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$). Trotz der teils gegensätzlichen Beobachtung gegenüber Zhang et al. wird davon ausgegangen, dass der in dieser Arbeit beobachtete Effekt repräsentativ ist.

Neben der Stöchiometrie wirkt sich auch die Geometrie der Nitrid-Cluster auf die Wellenzahl der asymmetrischen Streckschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{M-N})$ aus.

In den Nitrid-Clusterfullerenen $\text{Gd}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$) unterliegt die Streck-schwingung $\nu_{\text{as}}(\text{Sc-N})$ den oben beschriebenen Veränderungen. Die Streck-schwingung der Gd-N-Bindung $\nu_{\text{as}}(\text{Gd-N})$ variiert aber sichtlich weniger mit der Clusterzusammensetzung als für andere Clusterfullerene [37, 47].

Der große Radius des Gd^{3+} -Ions und die damit verbundenen Spannung innerhalb des Gd_3N -Clusters führen zu einer Pyramidalisierung des Nitrid-Clusters im C_{80} -Käfig [39, 110, 133]. Durch die Verschiebung des Stickstoffs um $0,5 \text{ \AA}$ aus der Gd_3 -Ebene wird die effektive Kraftkonstante der $\nu_{\text{as}}(\text{Gd-N})$ -Schwingung verringert [37].

Beim systematischem Übergang von $\text{GdSc}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ zu $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ kompensieren sich die Effekte der Gd-N-Bindungsverlängerung (d.h. Erhöhung der Kraftkonstanten) und der gleichzeitig auftretenden Pyramidalisierung des Clusters (d.h. Reduzierung der

Kraftkonstanten). Konsequenterweise bleibt die Schwingungsfrequenz der asymmetrischen Streckschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{Gd-N})$ nahezu konstant [47].

Für die in dieser Arbeit isolierten Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{GdN}@C_{80}\text{-I}_h$ und $\text{DyGd}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ kann ebenfalls eine Pyramidalisierung des Clusters angenommen werden. Der Grad der Pyramidalisierung nimmt beim formalen Übergang vom planaren $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ über $\text{Dy}_2\text{GdN}@C_{80}\text{-I}_h$ und $\text{DyGd}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ zum pyramidalen $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ zu. Allerdings lässt sich diese Vermutung abschließend nur über eine Strukturbestimmung mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigen.

Jedoch sind die ähnlichen Ionenradien der eingesetzten Lanthanoide die wahrscheinlichste Ursache für die geringen Veränderungen in den Schwingungsbanden der Nitrid-Cluster. Vor allem im Fall der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1, 2$) kann eine Pyramidalisierung des Cluster als Ursache für die konstanten Schwingungsbanden ausgeschlossen werden. Sowohl $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ als auch $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ besitzen eine planare Clustergeometrie [39, 41].

4.2.2 Raman-Spektroskopie

Endohedrale Clusterfullerene zeigen bei dem in der Raman-Spektroskopie eingesetzten Laserlicht mit Wellenlängen von 514 und 660 nm eine starke Absorption (s. Kapitel 4.1). Die daraus resultierende Resonanzverstärkung führt zu einer hohen Raman-Intensität in den Spektren [48, 129, 248, 256, 258, 263–266]. Ebenso wird eine Abhängigkeit der Raman-Banden von der eingesetzten Anregungswellenlänge des Lasers beobachtet [256].

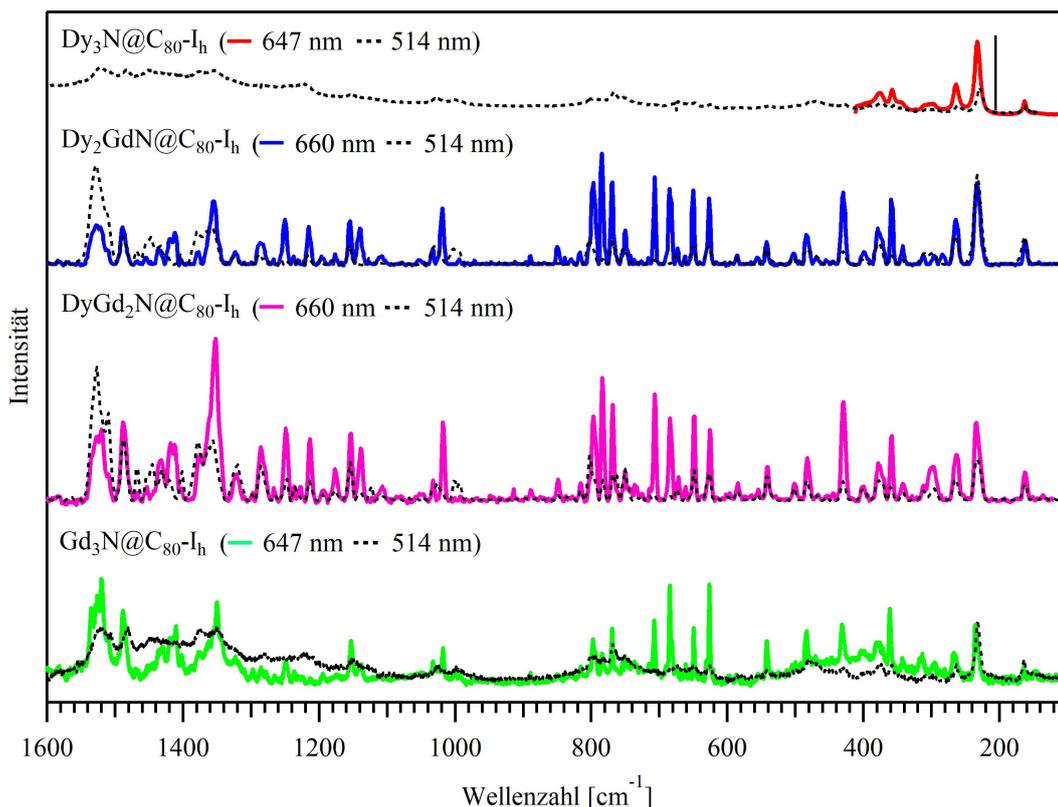


Abb. 4.5 Raman-Spektren der Nitrid-Clusterfullerene Dy_xGd_{3-x}N@C₈₀-I_h (x = 0 - 3)

Abbildung 4.5 und Abbildung 4.6 stellen die aufgenommenen Raman-Spektren der Nitrid-Clusterfullerene Dy_xGd_{3-x}N@C₈₀-I_h und Dy_xLu_{3-x}N@C₈₀-I_h (x = 1, 2) gemeinsam mit den Spektren der homogenen Nitrid-Clusterfullerene M₃N@C₈₀-I_h im Frequenzbereich von 1600 bis 100 cm⁻¹ dar¹. Eine Auflistung der detektierten Schwingungsbanden liefert Tabelle 7.5 in Kapitel 7.3.

¹Die Raman-Spektren von Dy₃N@C₈₀-I_h, Gd₃N@C₈₀-I_h und Lu₃N@C₈₀-I_h wurden mit einem Kryptonlaser und entsprechenden Filtern bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 647$ nm aufgenommen. Dy₂GdN@C₈₀-I_h, DyGd₂N@C₈₀-I_h, Dy₂LuN@C₈₀-I_h und DyLu₂N@C₈₀-I_h wurden mittels Farbstofflaser mit variabler Anregungswellenlänge Raman-spektroskopisch vermessen. Die Wellenlänge von $\lambda = 660$ nm zeigte bei gleichen Messbedingungen intensivere Signale und eignet sich daher besser für Nitrid-Clusterfullerene.

Die Raman-Spektren von Dy₃N@C₈₀-I_h und Gd₃N@C₈₀-I_h wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Im Vergleich zu Spektren, welche bei 78 K vermessen wurden, ist lediglich die Signalintensität schwächer.

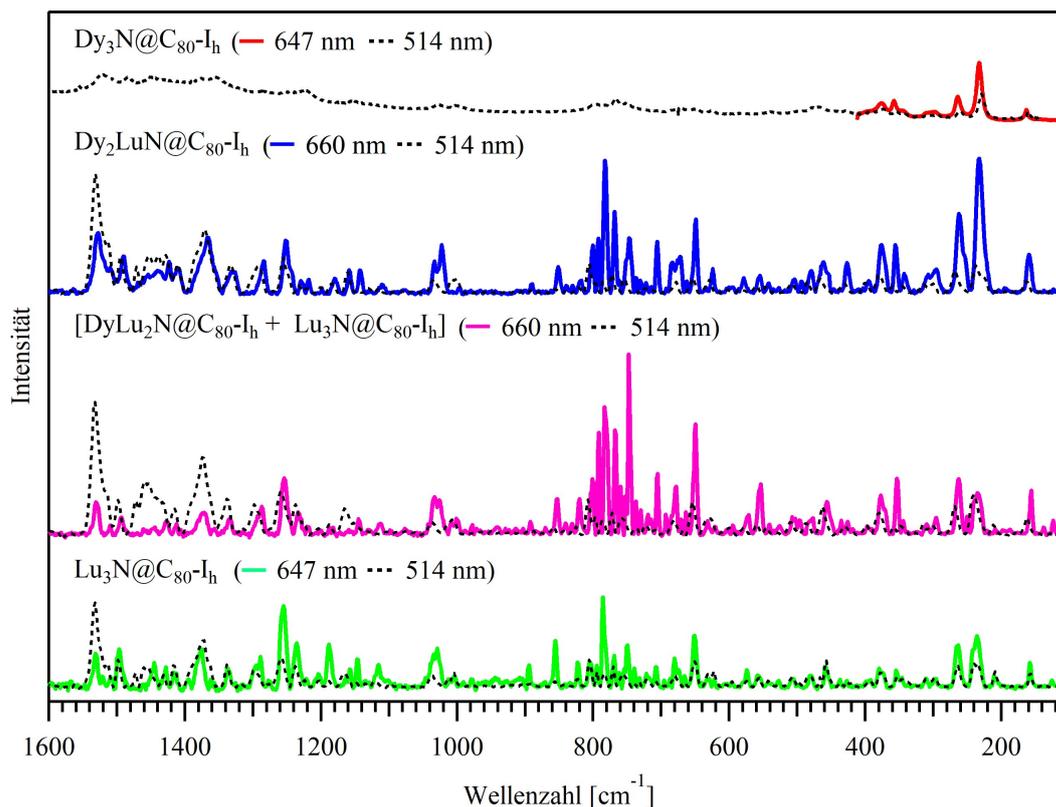


Abb. 4.6 Raman-Spektren der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$)

Schwingungsmoden des Kohlenstoffkäfigs

Die aufgenommenen Spektren der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$; $M = \text{Gd}, \text{Lu}$) sind einander sehr ähnlich, da sie hauptsächlich durch den Kohlenstoffkäfig beeinflusst werden. Diese Ergebnisse decken sich mit den Resultaten der Absorptions- und Infrarot-Spektroskopie und bestätigen die I_h -Käfigsymmetrie des C_{80} -Kohlenstoffkäfigs. Das spektrale Muster beider Anregungswellenlängen des Lasers ($\lambda = 514 \text{ nm}$ und $\lambda = 660 \text{ nm}$) ist ebenso vergleichbar. Aufgrund der resonanten Struktur der Raman-Spektren unterscheiden sich allerdings die Intensitäten von einander [39].

Formal können Raman-Spektren in vier Abschnitte unterteilt werden. Die breiten Banden im Bereich von 1000 bis 1600 cm^{-1} können den tangentialen C_{80} -Käfigschwingungen zugeordnet werden, wobei eine deutliche Resonanzverstärkung für die grüne Laseranregung ($\lambda = 514 \text{ nm}$) beobachtet wird [248]. Während in dem Abschnitt zwischen 815 bis 1000 cm^{-1} keine spezifischen Banden für Clusterfullerene gefunden werden, lassen sich radiale C_{80} -Käfigschwingung zwischen 200 und 815 cm^{-1} nachweisen. Vor allem bei Wellenzahlen von 600 bis 800 cm^{-1} ist für die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ und $\text{Dy}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1, 2$) eine Vielzahl an gedrängten Linien beobachtbar [248]. Zusätzlich wird eine Resonanzverstärkung durch den roten Laser ($\lambda = 660 \text{ nm}$) verzeichnet.

Für die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Gd}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$) wurde beim Übergang von $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ zu $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ eine Verschiebung der Intensitäten der tangentialen und radialen Schwingungsbanden nachgewiesen [48]. In den Raman-Spektren der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$; $M = \text{Gd}, \text{Lu}$) konnte dieser Effekt allerdings nicht beobachtet werden. Die Käfigschwingungen scheinen unabhängig von der Clusterzusammensetzung zu sein.

Schwingungsmoden des Nitrid-Clusters

Die Banden im niederenergetischen Bereich unter 200 cm^{-1} sind charakteristisch für Metall-Käfig-Schwingungen. Die Anregung mit rotem Laserlicht führt verglichen mit grünem Laserlicht auch in diesem Bereich des Spektrums zu einer Erhöhung der Ramanintensitäten (s. Abb. 4.7).

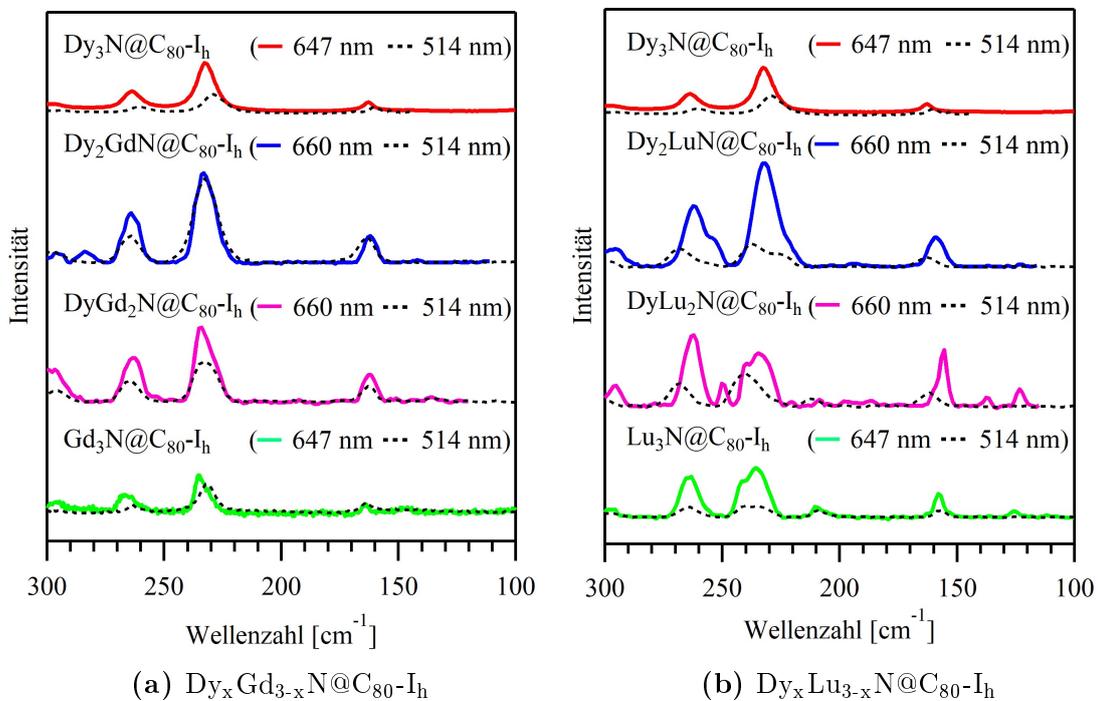


Abb. 4.7 Raman-Spektren der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$; $M = \text{Gd}, \text{Lu}$) im Frequenzbereich der Clusterschwingungen; $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ enthält $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ im Verhältnis 1 : 1, 25.

Die Metall-Käfig-Schwingungen beschreiben die Wechselwirkungen zwischen dem Kohlenstoffkäfig und dem eingeschlossenem Nitrid-Cluster. Sie sind somit ein wichtiger Faktor für die Beschreibung der Stabilität der Clusterfullerene [39, 48, 129, 248, 256, 265, 266]. Die beobachteten Schwingungsbanden resultieren aus den Deformationsschwingungen des M_3N -Clusters innerhalb der M_3N -Ebene („*in-plane*“) und den frustrierten Translations- und Rotationsbewegungen des Clusters im Kohlenstoffkäfig, die von der Bindungsbildung zwischen Käfig und Cluster geprägt sind.

Eine für die Untersuchung der Cluster-Käfig-Wechselwirkung geeignete Bande korreliert mit der frustrierten *in-plane*-Clustertranslationsbewegung, mit Beiträgen der *in-plane*-M₃N-Deformationsschwingung [39, 248, 251, 265, 267]. Diese medium-intensive und leichtbestimmbare Bande, welche für die Nitrid-Clusterfullerene M₃N@C₈₀ (M = Y, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Lu, Dy) im Frequenzbereich von 140 bis 165 cm⁻¹ liegt, korreliert direkt mit der Bindungsbildung zwischen Cluster und Käfig und kann daher als Maß für die Stärke der Cluster-Käfig-Wechselwirkung herangezogen werden [39, 47, 251, 256, 265, 267].

Die Frequenzen der Cluster-Käfig-Banden werden sowohl von der Kraftkonstante der Cluster-Käfig-Bindung als auch von der Masse des Metallclusters bestimmt [39].² Theoretische Untersuchungen der Schwingungsfrequenz bestätigen eine deutlich geringere Cluster-Käfig-Wechselwirkungen des Fullerenes Sc₃N@C₈₀-I_h als in den Fullerenen M₃N@C₈₀-I_h (M = Gd - Lu). Demzufolge kann eine systematische Abnahme der Schwingungsfrequenz von Sc₃N@C₈₀-I_h (210 cm⁻¹) zu M₃N@C₈₀-I_h beobachtet werden [39].

Als mögliche Ursache für diesen Frequenzunterschied diskutieren Yang et al. einen stärkeren Ladungstransfer der Lanthanoidmetalle vom Cluster auf den Kohlenstoffkäfig [39]. Andererseits ist der Einfluss der molaren Masse der Cluster-bildenden Metalle auf die Schwingungsfrequenz, vor allem beim Übergang von Scandium zu den Lanthanoiden, stärker als die Änderung der Kraftkonstanten. Für die Nitrid-Clusterfullerene M₃N@C₈₀-I_h (M = Gd - Lu) wird daher eine geringe Verschiebung zu kleineren Schwingungsfrequenzen mit steigender Masse der eingeschlossenen Metalle verzeichnet (z. B. Gd₃N@C₈₀-I_h, $\nu = 165$ cm⁻¹ [265]; Dy₃N@C₈₀-I_h, $\nu = 163$ cm⁻¹ [39]; Lu₃N@C₈₀-I_h, $\nu = 156$ cm⁻¹ [265]). Die Stärke und Art der Cluster-Käfig-Wechselwirkungen, welche in Lanthanoid-Nitrid-Clusterfullerenen vorliegen, entsprechen dennoch einander und sind unabhängig von der Clustergeometrie [39, 251].

In den Raman-Spektren der gemischt-metallischen Clusterfullerene Sc_xM_{3-x}N@C₈₀-I_h (x = 0 - 3; M = Gd [48], Ho [135], Lu [268]) konnte, ähnlich wie bei der Infrarot-Spektroskopie, eine Aufspaltung der charakteristischen Cluster-Käfig-Bande nachgewiesen werden. Diese Banden wurden als ν (M-Käfig)-Schwingung bzw. als Überlagerung der ν (Sc-Käfig)- und ν (M-Käfig)-Schwingung (M = Lu, Gd, Ho) identifiziert [268].

Aufgrund der geringen Massenunterschiede der eingesetzten Metalle, konnte für die in dieser Arbeit isolierten Nitrid-Clusterfullerene Dy_xM_{3-x}N@C₈₀-I_h (x = 0 - 3; M = Gd, Lu) hingegen nur eine Bande im entsprechenden Wellenlängenbereich beobachtet werden (s. Tab. 4.3).

² Anders als bei den Cluster-Käfig-Banden wird die asymmetrische Streckschwingung ν_{as} (M-N) nur durch die Frequenz der M-N-Kraftkonstanten beeinflusst, da die Verschiebung der Metalle bei der Schwingung vernachlässigbar ist. Daher können die Werte von ν_{as} (M-N) verschiedener M₃N@C₈₀-Nitrid-Clusterfullerene auch direkt miteinander verglichen werden [39, 134].

Tab. 4.3 Schwingungsbanden der Metall-Käfig-Schwingung in den Nitrid-Clusterfullerenen $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$; $M = \text{Gd, Lu}$); Anregungswellenlänge $\lambda = 660$ nm und $\lambda = 514$ nm.

Fulleren	Schwingungsbande [cm^{-1}]		Referenz
	660 nm	514 nm	
$\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$	163	161	[39]
$\text{Dy}_2\text{GdN@C}_{80}\text{-I}_h$	162	163	
$\text{DyGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$	163	163	
$\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$	164	164	[39]
$\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$	163	161	[39]
$\text{Dy}_2\text{LuN@C}_{80}\text{-I}_h$	160	163	
$[\text{DyLu}_2\text{LuN@C}_{80}\text{-I}_h + \text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h]$	155	161	
$\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$	158	158	[265]

Die Wellenzahlen der entsprechenden Schwingungsbanden bei den verwendeten Anregungswellenlängen $\lambda = 660$ nm und $\lambda = 514$ nm liegen für $\text{Dy}_2\text{GdN@C}_{80}\text{-I}_h$ ($162 \text{ cm}^{-1}/163 \text{ cm}^{-1}$) und $\text{DyGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ (163 cm^{-1}) bzw. $\text{Dy}_2\text{LuN@C}_{80}\text{-I}_h$ ($160 \text{ cm}^{-1}/163 \text{ cm}^{-1}$) und $\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ ($155 \text{ cm}^{-1}/161 \text{ cm}^{-1}$) bei nahezu gleichen Wellenzahlen. Weiterhin unterscheiden sie sich kaum von den Schwingungsmoden, welche für die trimetallischen Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$, $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ und $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ ermittelt wurden. Der hohe Anteil des Fullerenes $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ in der Probe des Nitrid-Clusterfullerenes $\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ ist darüber hinaus nicht die Ursache für die identischen Schwingungsmoden.

Die Stärke der Dy-Käfig- und M-Käfig-Wechselwirkung in den Nitrid-Clusterfullerenen $\text{Dy}_2\text{MN@C}_{80}\text{-I}_h$ und $\text{DyM}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ ($M = \text{Gd, Lu}$) scheint identisch zu sein [268]. Daher sind die geringeren Ausbeuten der Fullerene $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ und $\text{DyGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ nicht die Folge einer geringeren Wechselwirkung zwischen Nitrid-Cluster und C_{80} -Kohlenstoffkäfig (s. Kapitel 3.3) [251, 267].

4.3 Zusammenfassung der spektroskopischen Eigenschaften

Für die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{MN}@C_{80}\text{-I}$ und $\text{DyM}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}$ ($M = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$) gelang die strukturelle Charakterisierung mittels UV-Vis-NIR-, Infrarot- und Raman-Spektroskopie. Die aufgenommenen Spektren werden hauptsächlich durch den Kohlenstoffkäfig beeinflusst und weisen hohe Ähnlichkeiten mit denen der trimetallischen Clusterfullerene $\text{M}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($M = \text{Sc}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) auf. Infolgedessen kann dem Kohlenstoffkäfig $C_{80}\text{-I}$ die ikosaedrische Käfigsymmetrie I_h zugewiesen werden.

In den UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren wurde im Wellenlängenbereich von 600 bis 700 nm für die Absorptionsbanden eine Abhängigkeit von der Clusterzusammensetzung nachgewiesen. Mit steigender Anzahl des Lanthanoidions mit dem größeren Ionenradius im Nitrid-Cluster verschieben sich die beiden beobachteten Absorptionsmaxima leicht zu größeren Wellenlängen.

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchung von $\text{Dy}_2\text{MN}@C_{80}\text{-I}_h$ und $\text{DyM}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($M = \text{Gd}, \text{Lu}$) geben Aufschlüsse über die Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffkäfig und dem internen Nitrid-Cluster.

Im IR-Frequenzbereich von 600 bis 800 cm^{-1} wurden zwei Banden mittlerer Intensität identifiziert, welche der asymmetrischen Streckschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{M-N})$ zugeordnet werden konnten. Allerdings sind diese Banden für $\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ als auch für $\text{Dy}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$) unabhängig von der Clusterkomposition. Aufgrund der sehr ähnlichen Radien der M^{3+} -Ionen sind die Dy-N- bzw. M-N-Bindungslängen im endohedralen Cluster vergleichbar. Aus den ähnlichen Kraftkonstanten resultieren folglich nahezu analoge Schwingungsbanden.

Die Raman-Spektren der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 0 - 3$; $M = \text{Gd}, \text{Lu}$) weisen unterhalb von 200 cm^{-1} charakteristische Banden der Metall-Käfig-Schwingungen auf. Da für die eingesetzten Lanthanoide nur geringe Unterschiede der molaren Massen zu verzeichnen sind, variieren diese Banden nicht mit der Clusterzusammensetzung. In den untersuchten Clusterfullerenen entsprechen daher sowohl die Stärke als auch die Art der Cluster-Käfig-Schwingungen einander. Ausbeuteunterschiede, welche in Kapitel 3.3 beschrieben wurden, können nicht auf abweichende Stabilitäten der Nitrid-Clusterfullerene zurückgeführt werden.

5 Magnetische Eigenschaften der Clusterfullerene

Endohedrale Lanthanoid-Clusterfullerene können aufgrund ihrer unvollständig gefüllten 4f-Metallorbitale Einzelmolekülmagnete bilden. Für deren Anwendung in nanoskalierten Speichermedien ist es erforderlich, dass die Verbindungen die magnetischen Informationen bei Raumtemperatur erhalten und speichern können. Für die Entwicklung von Fullerenen mit geeigneten magnetischen Eigenschaften ist es daher unabdingbar das Zusammenspiel zwischen magnetischem Verhalten und strukturellen Eigenschaften zu verstehen.

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Kohlenstoffkäfiggröße und -isomerie, der eingesetzten Lanthanoide sowie des nichtmetallischen Zentralatoms des Clusters auf die magnetischen Eigenschaften untersucht und mögliche Ursachen diskutiert.

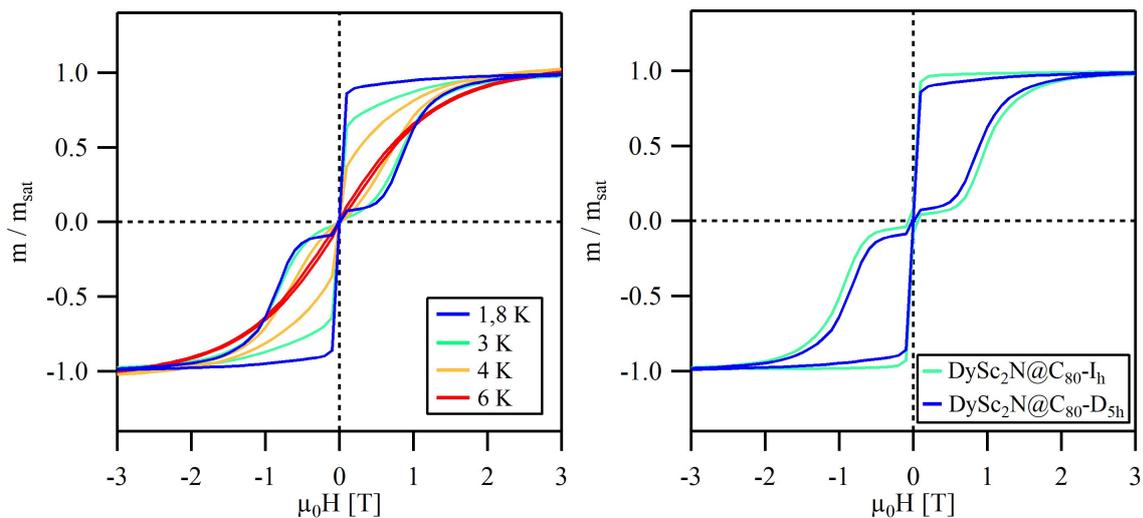
5.1 Einflüsse der Kohlenstoffkäfiggröße und -isomerie auf die magnetischen Eigenschaften

Die Auswirkungen der Käfiggröße und -isomerie auf das magnetische Verhalten der Nitrid-Clusterfullerene konnte anhand der isolierten Fullerene $\text{DySc}_2\text{N}@C_{68}$, $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80-D_{5h}}$, $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80-D_{5h}}$, $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{84}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{88}$ untersucht werden. Die Synthese und Isolierung dieser Verbindungen wurde bereits im Kapitel 3.1 beschrieben.

5.1.1 Einfluss der Käfigisomerie auf die magnetischen Eigenschaften

Der Vergleich der Nitrid-Clusterfullerene $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80-D_{5h}}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80-D_{5h}}$ mit den bereits in der Literatur beschriebenen I_h -Isomeren ermöglicht eine Bewertung, inwiefern der Kohlenstoffkäfig durch die Wechselwirkung mit dem internen Cluster die magnetischen Eigenschaften des gesamten Fulleren beeinflusst [4, 5].

Die Magnetisierungskurven des Nitrid-Clusterfullerens $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80-D_{5h}}$ sind in Abbildung 5.1a für Temperaturen zwischen 1,8 und 6 K dargestellt. Für $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80-D_{5h}}$ weist die Magnetisierung eine temperaturabhängige Hysterese auf. Bei kleinen externen Magnetfeldern wird ein starker Abfall der Magnetisierung beobachtet, welche bei $\mu_0 H = 0$ fast auf Null absinkt. Diese Hystereseform wurde ebenso für das I_h -Isomer beschrieben und ist auf die Relaxation der Magnetisierung durch Quantentunnelung zurückzuführen (s. Kapitel 2.5.3) [4, 5].



(a) Temperaturabhängige Magnetisierung von $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-D}_{5\text{h}}$.

(b) Vergleich der Magnetisierung von $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-D}_{5\text{h}}$ mit dem I_h -Isomer bei 1,8 K.

Abb. 5.1 Magnetische Untersuchung von $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-D}_{5\text{h}}$; $dH/dt = 5 \text{ mT s}^{-1}$.

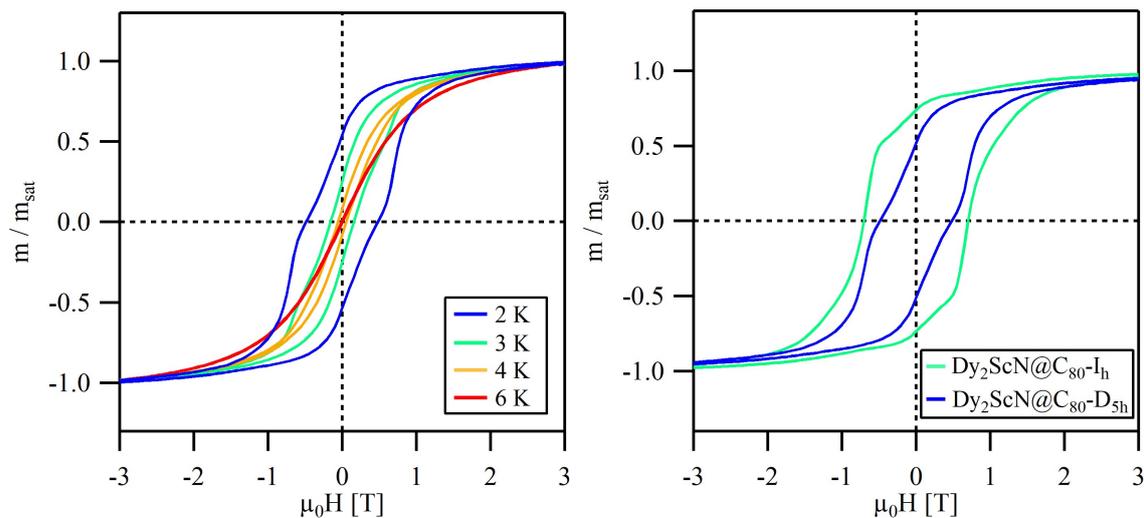
Die Gegenüberstellung der Magnetisierungskurven beider $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_\text{h}$ und $\text{D}_{5\text{h}}$ -Käfigisomere weist bei 1,8 K neben der gleichen Hystereseform auch annähernd die gleiche Hysteresebreite auf (s. Abb. 5.1b) und charakterisiert $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-D}_{5\text{h}}$ analog zum I_h -Isomer als Einzelmolekülmagnet.

Das Nitrid-Clusterfulleren $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-D}_{5\text{h}}$ zeigt im Temperaturintervall von 2 bis 6 K ebenfalls eine temperaturabhängige Hysterese der Magnetisierung auf (s. Abb. 5.2a). Insbesondere bei niedrigen Temperaturen zeichnen sich die Hysteresekurven durch eine hohe Remanenz aus. Durch die erforderliche simultan ablaufende Umkehr der magnetischen Momente wird die Magnetisierung vor allem bei niedrigen Feldern stabilisiert (s. Kapitel 2.5.3).

Anders als für die Fullerene $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_\text{h}$ und $\text{-D}_{5\text{h}}$ unterscheiden sich die magnetischen Eigenschaften der $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$ -Isomere stark voneinander. Trotz gleichem Verlauf der Magnetisierungskurven weichen die Hysteresebreiten sichtlich voneinander ab (s. Abb. 5.2b).

Die Koerzitivfeldstärke H_c beschreibt die magnetische Feldstärke, welche nötig ist um Einzelmolekülmagneten vollständig zu entmagnetisieren [269]. Bei einer Temperatur von 2 K beträgt die Koerzitivfeldstärke des $\text{D}_{5\text{h}}$ -Isomer $H_c = 0,5 \text{ T}$, während für das I_h -Isomer ein Wert von $H_c = 0,7 \text{ T}$ bestimmt wurde ($dH/dt = 3 \text{ mT s}^{-1}$) [270].

Zudem weist die Magnetisierungskurve von $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-D}_{5\text{h}}$ vor allem bei niedrigen Temperaturen eine Schulter bei $\mu_0H = 0,6 \text{ T}$ und $m/m_{\text{sat}} = 0,1$ auf (s. Abb. 5.2b).



(a) Temperaturabhängige Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-D}_{5h}$.

(b) Vergleich der Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-D}_{5h}$ mit dem I_h -Isomer bei 2 K.

Abb. 5.2 Magnetische Untersuchung von $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-D}_{5h}$; $dH/dt = 3 \text{ mT s}^{-1}$.

Für die Nitrid-Clusterfullerene $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}$ werden die Breite und Form der Magnetisierungskurven anscheinend kaum von der Käfigisomerie beeinflusst. Im Falle der Fullerene $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}$ wird allerdings ein starker Einfluss der Kohlenstoffkäfigisomerie verzeichnet, dessen Ursache noch ungeklärt ist.

Einen weiteren wichtiger Parameter, welcher die Leistungsfähigkeit von Einzelmolekülmagneten beschreibt, ist die Blocktemperatur T_B . Sie charakterisiert die Temperatur ab der die Magnetisierung eine schnelle Relaxation erfährt [209, 271] und konnte sowohl für das Fulleren $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}\text{-D}_{5h}$ als auch für $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-D}_{5h}$ experimentell ermittelt werden.¹

Die Blocktemperatur T_B wird bestimmt, indem die zu untersuchende Fullerenprobe ohne ein magnetisches Feld abgekühlt wird (ZFC, zero-field-cooled), sodass deren Magnetisierung null ist. Nach Anlegen eines geringen magnetischen Feldes (z. B. $\mu_0H = 0,2 \text{ T}$) wird die Temperatur erhöht. Folglich strebt die Magnetisierung dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand entgegen. Bei langsamer Relaxation, welche charakteristisch für Einzelmolekülmagnete ist, weicht allerdings die gemessene Magnetisierung

¹In der Literatur werden noch zwei weitere Definitionen für die Blocktemperatur T_B geführt: 1. Die höchste Temperatur, bei der eine Hysteresekurve im Magnetfeld-Magnetisierungs-Diagramm beobachtet wird und 2. die Temperatur bei der ein Peak in der phasenverschobenen Suszeptibilität χ'' bei einer gegebenen Frequenz mittels AC-Magnetometrie beobachtet wird. Der Vergleich der Blocktemperaturen T_B unterschiedlicher Einzelmolekülmagnete erfordert daher die Einbeziehung und Betrachtung der jeweils verwendeten Messmethode [209, 271].

vom thermodynamischem Gleichgewichtswert ab. Bei Erreichen der Blocktemperatur T_B nimmt die Geschwindigkeit der Relaxation zu und kann das thermodynamische Gleichgewicht erreichen, wodurch auch die Magnetisierung der Probe zunimmt. Bei steigender Temperatur verringert sich die Magnetisierung erneut und entspricht dem thermodynamischem Verhalten (s. Abb. 5.3, rote Kurve).

Für eine im Magnetfeld abgekühlte Probe (FC, field-cooled) verhält sich die χ -T-Kurve bis zum Erreichen der Blocktemperatur T_B analog zur ohne Magnetfeld abgekühlten Probe. Beide Kurven folgen in diesem Temperaturbereich dem thermodynamischem Gleichgewicht (s. Abb. 5.3, schwarze Kurve).

In Abbildung 5.3 wird exemplarisch die experimentelle Bestimmung der Blocktemperatur T_B des Fullerenes $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-D}_{5h}$ veranschaulicht. Die Blocktemperaturen T_B weiterer in dieser Arbeit untersuchten Clusterfullerene sind in Tabelle 7.6, Tabelle 7.7 und Tabelle 7.8 zusammengefasst.

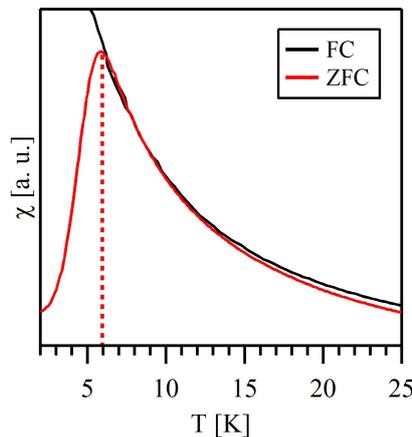


Abb. 5.3 Bestimmung der Blocktemperatur T_B von $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-D}_{5h}$ über das Maximum der Suszeptibilität der ohne Magnetfeld abgekühlten Probe (ZFC, zero-field-cooled) gegenüber der im Magnetfeld abgekühlten Probe (FC, field-cooled) ($\mu_0 H = 0,2 \text{ T}$; $dT/dt = 5 \text{ K min}^{-1}$).

Für die Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-D}_{5h}$ ($x = 1,2$) sind die Blocktemperaturen T_B deutlich niedriger als die ihrer I_h -Analoge. Bei einer Temperaturänderungsrate von 5 K min^{-1} beträgt die Blocktemperatur für $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-D}_{5h}$ $T_B = 5,9 \text{ K}$, während für das I_h -Isomer $T_B = 7,0 \text{ K}$ ermittelt wurde (Tabelle 7.6).

Ähnlich wie bei den Ergebnissen der Magnetisierungskurven, hat die Kohlenstoffkägisisomerie stärkeren Einfluss auf die Blocktemperatur der Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$. Während für das I_h -Isomer die Blocktemperatur bei $8,0 \text{ K}$ liegt [270], sinkt sie für das D_{5h} -Isomer auf $5,4 \text{ K}$ ab (Tabelle 7.6).

Erste Aussagen über das Relaxationsverhalten der untersuchten Nitrid-Clusterfullerene liefert die über die Zeit gemessene Abnahme der Magnetisierung. Die Relaxationszeiten wurden im Rahmen dieser Arbeit unterhalb von 5 K mit einem DC-SQUID-Magnetometer untersucht. Da Relaxationskurven bei niedrigen Temperaturen allerdings häufig eine multiexponentielle Form aufweisen, ist deren Interpretation nicht immer eindeutig [270].

Frühere Untersuchungen zogen einen zweifach-exponentiellen Fit heran und beschrieben die daraus resultierenden langen Relaxationszeiten als spezifisches Charakteristikum der Einzelmolekülmagnete [5]. Wie von Krylov et al. vorgeschlagen, wurde in dieser Arbeit aber eine gestreckte Exponentialfunktion für die Beschreibung der Relaxationskurven angewendet [270, 272].

$$y_{gestreckt} = A \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)^\beta} + y_0 \quad (5.1)$$

Die aus Formel 5.1 extrahierten Relaxationszeiten τ können als durchschnittliche Relaxationszeiten verstanden werden, während y_0 die Gleichgewichtsmagnetisierung bei einem gegebenen Feld und einer gegebenen Temperatur beschreibt [270].

In Abbildung 5.4 sind die Relaxationszeiten der Magnetisierung von $\text{DyScN@C}_{80}\text{-D}_{5h}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-D}_{5h}$ in Abhängigkeit der reziproken Temperatur aufgetragen und den Relaxationszeiten der I_h -Isomere gegenübergestellt. Aufgrund der geringen Restmagnetisierung des Fulleren $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}$ bei $\mu_0 H = 0$ T (s. Abb. 5.1a), wurden die Relaxationszeituntersuchungen der Fullere mit einem DySc_2N -Cluster bei einem angelegten Restmagnetfeld von $\mu_0 H = 0,2$ bzw. $0,3$ T realisiert (Tabelle 7.6).

Die erhaltenen Relaxationszeiten τ folgen einem Arrhenius-Verhalten mit τ_0 als präexponentiellen Faktor [270, 272]:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot e^{\left(-\frac{U_{eff}}{T}\right)} \quad (5.2)$$

Die effektive Energiebarriere U_{eff} , welche auch als Anisotropiebarriere bezeichnet wird, bildet eine weitere wichtige Kenngröße für die Bewertung von Einzelmolekülmagneten. Für gekoppelte magnetische Momente, wie in $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$ mit zwei Dy^{3+} -Ionen im Cluster, kennzeichnet die Energiebarriere U_{eff} die Energiedifferenz zwischen den Energiezuständen der ferromagnetisch und antiferromagnetisch gekoppelten Dy^{3+} -Ionen (s. Kapitel 2.5.3) [5, 272]. Gute Einzelmolekülmagnete sind durch hohe U_{eff} -Werte charakterisiert [269].

Für Fullere mit einem einzelnen Dy^{3+} -Ion ist die Interpretation der Energiebarriere U_{eff} hingegen deutlich schwieriger und bislang ungeklärt. Ein erster Erklärungsansatz wäre, dass die Energiebarriere in diesen Systemen der Schwingungsfrequenz der Phononen entspricht, welche mit dem Spinsystem gekoppelt sind.

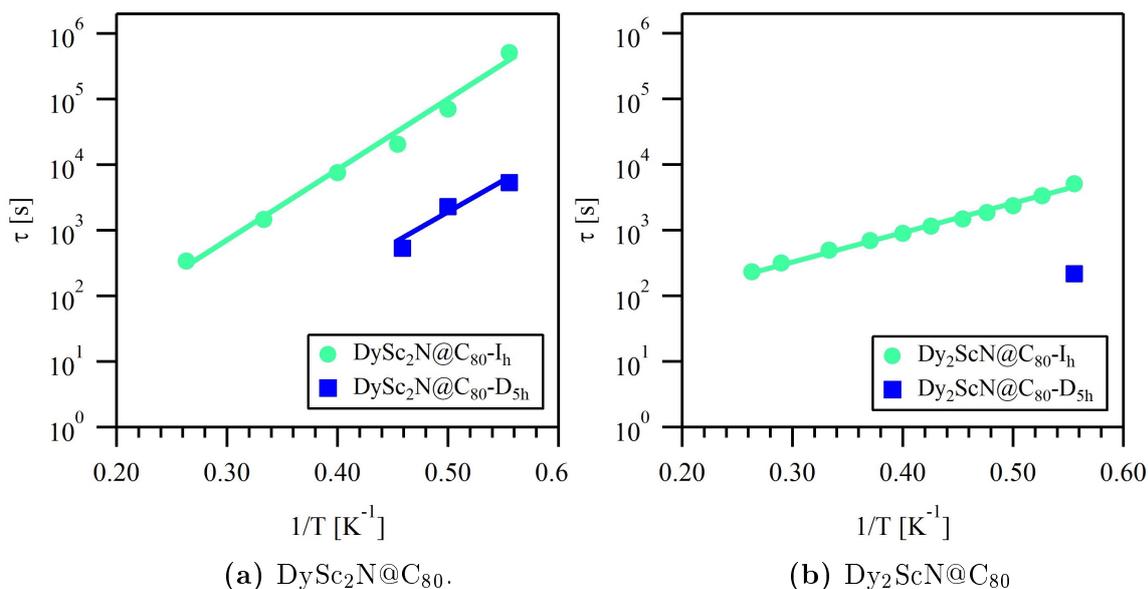


Abb. 5.4 Relaxationszeiten der Magnetisierung von $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-D}_{5h}$ ($x = 1, 2$) im Vergleich zu den I_h -Isomeren; Kreise und Vierecke stellen experimentelle Werte dar, Linien repräsentieren das Ergebnis des Fits.

Für $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-D}_{5h}$ konnte lediglich bei 1,8 K eine Relaxationszeit gefunden werden, welche mit $\tau = 218$ s eine Zehnerpotenz kleiner ist als die des I_h -Isomers. Daher ist eine Beschreibung über eine Arrhenius-Funktion und ein Vergleich mit dem Fulleren $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-I}_h$ ($U_{\text{eff}} = 10,7 \pm 0,3$ K; $\tau_0 = 11,9 \pm 1,5$ s) nicht möglich (s. Abb. 5.4b). Diese Ergebnisse decken sich mit den beobachteten Magnetisierungskurven und Blocktemperaturen der Fullerene $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-I}_h$ und -D_{5h} und verdeutlichen, dass sich die Isomerie des Kohlenstoffkäfigs deutlich auf die magnetischen Eigenschaften des Nitrid-Clusterfullerens auswirkt.

Für das Nitrid-Clusterfulleren $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-D}_{5h}$ ergeben sich aus den Relaxationszeiten und über den Arrhenius-Fit eine Energiebarriere U_{eff} von $24,07 \pm 4,54$ K. Die Werte liegen damit in der gleichen Größenordnung wie die des I_h -Isomers mit $U_{\text{eff}} = 23,44 \pm 1,36$ K (s. Abb. 5.4a).

Aufgrund der höheren Energiebarriere U_{eff} zeigen $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ und -D_{5h} größere Anstiege im $\log(\tau)^{-1}/T$ -Diagramm als $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-I}_h$ (s. Abb. 5.4). Die Relaxationszeiten der Nitrid-Clusterfullerene $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}$ sind daher stärker temperaturabhängig [272].

$\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ weist allerdings zwei bis drei Zehnerpotenzen längere Relaxationszeiten als das D_{5h} -Isomer auf, was sich auch in den präexponentiellen Faktoren τ_0 beider Fullerene widerspiegelt. Im Falle des I_h -Isomers beträgt $\tau_0 = 0,61 \pm 0,36$ s, während τ_0 des D_{5h} -Analogon bei $0,01 \pm 0,023$ s liegt (s. Tab. 7.6, Abb. 5.4a).

Die Ursache der extrem hohen präexponentiellen Faktoren für die Fullerene $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$ ist unklar. Erwartungsgemäß liegen die τ_0 -Werte in der Größenordnung von Phononenübergängen ($\tau_0 \approx 10^{-12}$ s), was bereits für die Relaxationsprozesse von 3d- und 4f-Komplexen bestätigt werden konnte [273–276]. Die für die Nitrid-Clusterfullerene bestimmten präexponentiellen Faktoren können daher keinen Phononenbasierten Prozessen zugeordnet werden. Auch ein Vergleich der präexponentiellen Faktoren ist schwierig, da dies gleiche Relaxationsmechanismen voraussetzt.

Außerdem ist für das Fulleren $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-D}_{5h}$ der Arrhenius-Fit über drei Messpunkte kritisch zu betrachten und ein linearer Verlauf der Relaxationszeiten τ_0 nicht gesichert.

Die im Vergleich zu den I_h -Isomeren kürzeren Relaxationszeiten von $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-D}_{5h}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-D}_{5h}$ haben ihren Ursprung möglicherweise in der veränderten Symmetrie des Kohlenstoffkäfigs. Die daraus resultierenden Cluster-Käfig-Wechselwirkungen scheinen die Lebensdauer der Magnetisierung zu verringern.

Für die Relaxationsuntersuchungen von $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-D}_{5h}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-D}_{5h}$ konnten lediglich drei bzw. nur ein Messpunkte im Temperaturbereich von 1,8 bis 3 K herangezogen werden. Eine Beschreibung der Relaxation anhand der beteiligten Relaxationsprozesse ist daher nicht möglich.

Die Ursache liegt in der Messmethodik der DC-Magnetometrie. Für die Aufnahme der zeitabhängigen Magnetisierungskurven werden die zu untersuchenden Proben zunächst bei 7 T magnetisiert und das Magnetfeld anschließend auf 0 bzw. 0,2 bis 0,3 T abgesenkt. Erst bei konstantem Magnetfeld startet die Messung. Da dieses Vorgehen eine Zeitspanne von rund 100 s umfasst, stellen die ermittelten Relaxationszeiten unterhalb dieser Zeitspanne keine zuverlässigen Werte dar.

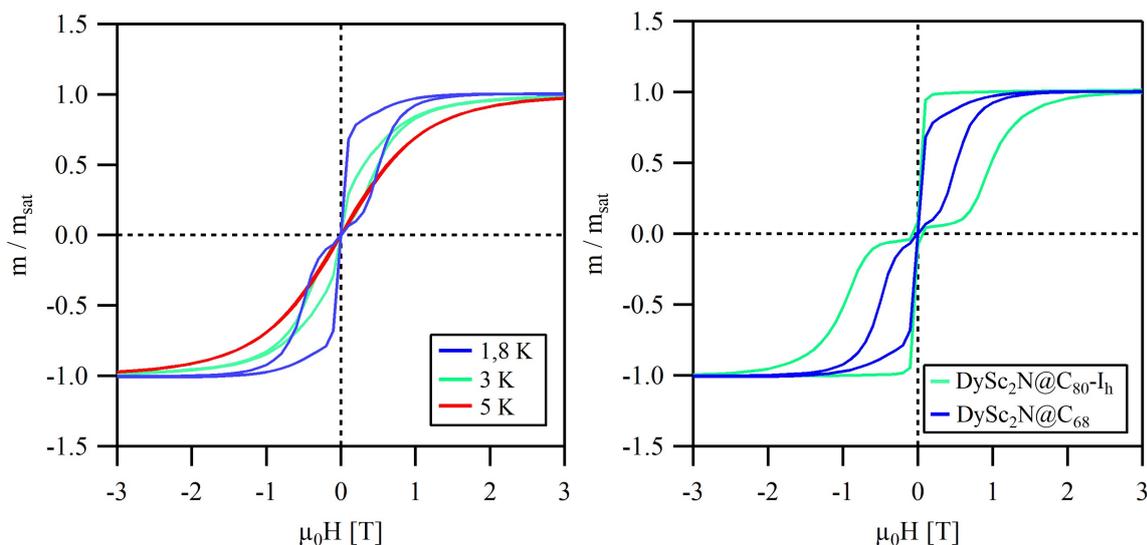
Die Untersuchung der Relaxationszeiten unter 100 s und bei höheren Temperaturen gelingt über AC-Suszeptibilitätsmessungen [270, 272]. Allerdings werden für die AC-Magnetometrie große Probenmengen benötigt. Dadurch eignet sich diese Methode lediglich für Fullerene mit hohen Ausbeuten, wie z. B. den I_h -Isomeren, und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Eine größere Anzahl an Messpunkten in den $\log(\tau)^{-1}/T$ -Diagrammen würde auch eine detailliertere Beschreibung der an der Relaxation beteiligten Prozesse für die Nitrid-Clusterfullerene ermöglichen.

5.1.2 Einfluss der Käfiggröße auf die magnetischen Eigenschaften

Durch die Isolierung der Clusterfullerene $\text{DySc}_2\text{N@C}_{68}$, $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{84}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{88}$ kann der Einfluss der Kohlenstoffkäfiggröße auf das magnetische Verhalten der Nitrid-Clusterfullerene studiert werden. Auf die Synthese dieser Fullere wurde bereits im Kapitel 3.1 ausführlich eingegangen.

Für das Nitrid-Clusterfulleren $\text{DySc}_2\text{N@C}_{68}$, das erstmalig 2008 isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden konnte [132], wird im Temperaturbereich von 2 bis 5 K eine temperaturabhängige Hysterese der Magnetisierung beobachtet. Bei 5 K ist die Hysteresekurve vollständig geschlossen (s. Abb. 5.5a). Während der Verlauf der Hysteresekurve dem Nitrid-Clusterfulleren $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ gleicht [4, 5], unterscheiden sich die Hystereseweiten deutlich voneinander. Das Nitrid-Clusterfulleren $\text{DySc}_2\text{N@C}_{68}$ zeigt unter gleichen Bedingungen ($dH/dt = 5 \text{ mT s}^{-1}$; $T = 1,8 \text{ K}$) eine deutlich geringere Remanenz (s. Abb. 5.5a). Zudem ist die Blocktemperatur T_B von $\text{DySc}_2\text{N@C}_{68}$ mit 3,8 K viel kleiner als die des $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ (Tabelle 7.6).



(a) Temperaturabhängige Magnetisierung von $\text{DySc}_2\text{N@C}_{68}$.

(b) Vergleich der Magnetisierung von $\text{DySc}_2\text{N@C}_{68}$ mit $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ bei 1,8 K.

Abb. 5.5 Magnetische Untersuchung von $\text{DySc}_2\text{N@C}_{68}$; $dH/dt = 5 \text{ mT s}^{-1}$.

Auch auf die Relaxationszeiten wirkt sich die Verkleinerung des Kohlenstoffkäfigs stark aus (s. Tab. 7.6, Abb. 5.6). Im Temperaturintervall von 1,8 bis 2,18 K beträgt die effektive Energiebarriere $U_{\text{eff}} = 12,45 \pm 1,18 \text{ K}$ und ist damit um die Hälfte kleiner als für $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$. Der präexponentielle Faktor liegt mit $\tau_0 = 0,27 \pm 0,16 \text{ s}$ im gleichen Größenbereich wie für den C_{80} -Käfig und korrespondiert, wie eigentlich für Relaxationsprozesse erwartet, aufgrund seines hohen Zahlenwertes nicht mit einem Phononenübergang.

Die Relaxationszeiten bei Temperaturen über 2,18 K lagen unterhalb von 100 s und sind dadurch nicht zuverlässig.

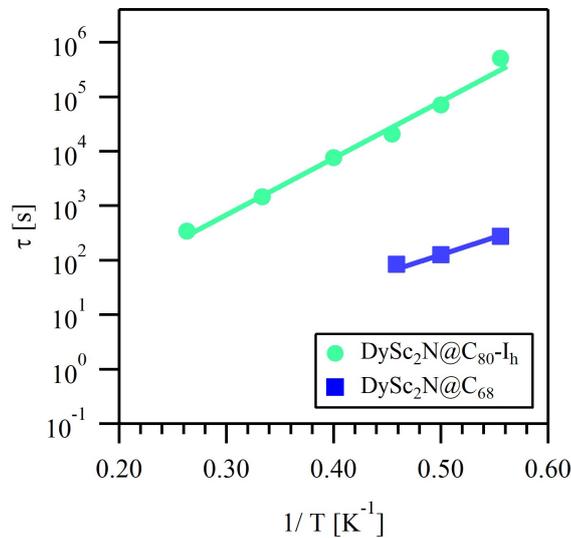


Abb. 5.6 Relaxationszeiten der Magnetisierung von DySc₂N@C₆₈ im Vergleich zu DySc₂N@C₈₀-I_h; Kreise und Vierecke stellen experimentelle Werte dar, Linien repräsentieren das Ergebnis des Fits; $\mu_0 H = 0,3$ T.

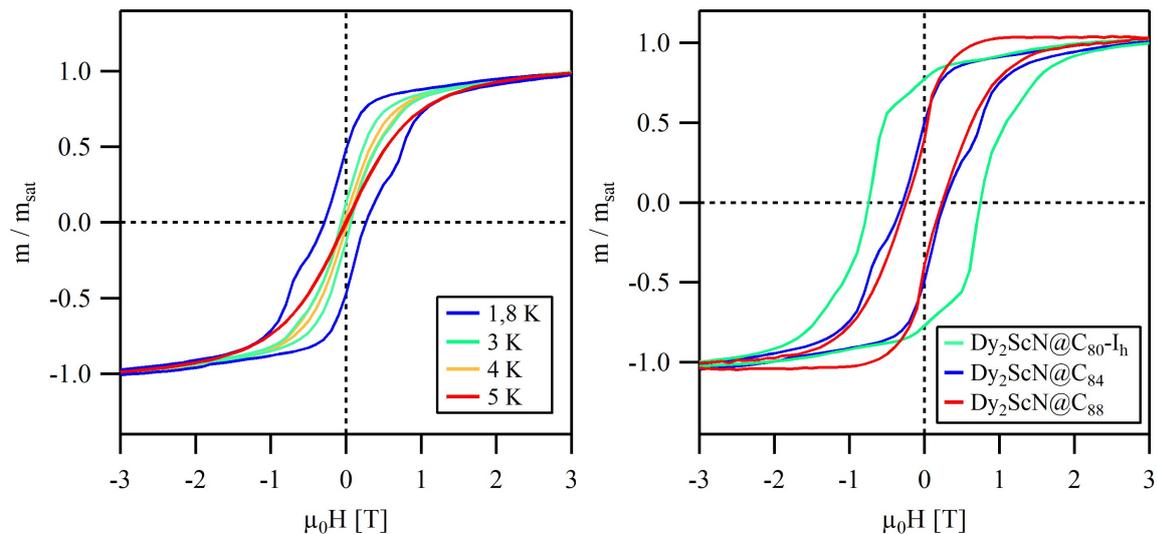
Anhand der Nitrid-Clusterfullerene Dy₂ScN@C₈₄ und Dy₂ScN@C₈₈ kann der Einfluss großer Fullerenkäfige mit mehr als 80 Kohlenstoffatomen auf das magnetische Verhalten untersucht werden.

Dy₂ScN@C₈₄ weist von 2 bis 5 K eine temperaturabhängige Hysterese der Magnetisierung auf (s. Abb. 5.7a). Jedoch ist die Koerzitivfeldstärke mit $H_c = 0,3$ T bei 1,8 K signifikant kleiner als für Dy₂ScN@C₈₀-I_h ($H_c = 0,7$ T bei 1,8 K) [270].

Beim Übergang von Dy₂ScN@C₈₄ zu Dy₂ScN@C₈₈ bleibt die Breite der Hystereseurve erhalten ($H_c(\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{88}) = 0,3$ T bei 1,8 K) (s. Abb. 5.7a). Für Dy₂ScN@C₈₄ fällt bei $\mu_0 H = 0,6$ T und $m/m_{\text{sat}} = 0,3$ eine Schulter in der Magnetisierungskurve auf. Sie tritt vor allem bei hohen Magnetfeldern, als auch bei niedrigen Temperaturen von 1,8 und 3 K, sowohl in der Hin- als auch in der Rückkurve auf (s. Abb. 5.7a). Die Ursache für diese Beobachtung ist noch nicht geklärt.

Die Blocktemperatur T_B des Dy₂ScN@C₈₄-Fullerens ist mit 3,3 K merklich kleiner als die des C₈₀-Analogons. Obwohl sich die Hysteresekurven von Dy₂ScN@C₈₄ und Dy₂ScN@C₈₈ bei 1,8 K sehr ähneln, konnte für das C₈₈-Fulleren im Temperaturbereich bis 2 K keine Blocktemperatur T_B bestimmt werden, und liegt wahrscheinlich unterhalb dieser Grenze (Tabelle 7.6).

Diese Ergebnisse decken sich auch mit den Relaxationsuntersuchungen. Sowohl für das Clusterfulleren Dy₂ScN@C₈₄ als auch für Dy₂ScN@C₈₈ sind die Relaxationszeiten bei 1,8 K kürzer als 100 s.



(a) Temperaturabhängige Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{84}$.

(b) Vergleich der Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{2n}$ ($2n = 80, 84, 88$) bei 1,8 K.

Abb. 5.7 Magnetische Untersuchung von $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{84}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{88}$; $dH/dt = 5 \text{ mT s}^{-1}$.

Eine mögliche Erklärung für das bei den gemischt-metallischen Nitrid-Clusterfullerenen $\text{DySc}_2\text{N}@C_{68}$, $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{84}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{88}$ beobachtete magnetische Verhalten liefert die Betrachtung der Dy-N-Bindungslängen. Wie bereits in Kapitel 2.5.1 beschrieben, führt der Stickstoff ein auf das Dysprosium wirkendes Ligandenfeld in den Cluster ein. Die daraus resultierende Anisotropieachse ist entlang der Dy-N-Bindung ausgerichtet.

Die Länge der Dy-N-Bindung nimmt mit steigender Käfiggröße zu [40, 182, 265], wodurch die Ligandenfeldaufspaltung abnimmt [196, 272]. Allerdings erklärt dieser Ansatz nur die geringere Remanenz und die niedrigeren Blocktemperaturen bzw. Relaxationszeiten von $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{84}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{88}$.

In $\text{DySc}_2\text{N}@C_{68}$ steht der Cluster durch den kleineren C_{68} -Käfig stark unter Spannung und die Metall-Stickstoff-Bindungen werden asymmetrisch gestaucht [32, 100, 101, 174, 248]. Während die Dy-N-Bindungslänge zunimmt, verkürzt sich die Sc-N-Bindung im Vergleich zu den theoretischen Bindungslängen der trimetallischen Nitrid-Clusterfullerene $\text{M}_3\text{N}@C_{68}$ ($M = \text{Dy}, \text{Sc}$) [22, 132]. Allerdings ist die Dy-N-Bindung im $\text{DySc}_2\text{N}@C_{68}$ immer noch deutlich kürzer als im C_{80} -Käfig [22, 132].

Möglicherweise bewirkt die formal positive Ladung des Scandiums aufgrund der kurzen Sc-N-Bindung eine Verringerung der formalen Ladung am Stickstoff, was folglich eine Abnahme der Ligandenfeldaufspaltung hervorruft.

Als bisher bester bekannter Fulleren-basierter Einzelmolekülmagnet besitzt die Verbindung $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80-I_h}$ scheinbar ein Optimum in der Dy-N-Bindungslänge. Interessant

wäre daher die magnetische Charakterisierung der in dieser Reihe fehlenden Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{2n}$ ($2n = 78, 82, 86$).

Allerdings ist zu beachten, dass die Käfigsymmetrien der Fullerene $\text{DySc}_2\text{N@C}_{68}$ - D_3 [132], $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{84}$ - C_s^2 [277] und $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{88}$ - D_2^3 von der I_h -Symmetrie der Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N@C}_{80}$ ($x = 1, 2$) abweichen. Inwiefern die unterschiedlichen Käfigisomeren die magnetischen Eigenschaften von $\text{DySc}_2\text{N@C}_{68}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{2n}$ ($2n = 84, 88$) zusätzlich zur Käfiggröße beeinflussen, wurde nicht eingehender untersucht.

Die magnetische Untersuchung der Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N@C}_{80}$ - D_{5h} ($x = 1, 2$) zeigte, dass sich beide Verbindungen wie Einzelmolekülmagnete verhalten. Sowohl für $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}$ als auch für $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$ hat die Käfigisomerie einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften, welcher durch unterschiedliche Magnetisierungskurven und durch verschiedene Blocktemperaturen und Relaxationszeiten zu verzeichnen ist.

Ebenso konnten $\text{DySc}_2\text{N@C}_{68}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{2n}$ ($2n = 84, 88$) als Einzelmolekülmagnete identifiziert werden. Allerdings besitzen diese eine deutlich geringere Remanenz als ihre C_{80} -Analoge und sind folglich schlechtere Einzelmolekülmagnete. Die Käfiggröße hat demzufolge einen stärkeren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Nitrid-Clusterfullerene als die Käfigisomerie.

Sowohl für die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N@C}_{80}$ - D_{5h} ($x = 1, 2$) als auch für $\text{DySc}_2\text{N@C}_{68}$ konnte das Relaxationsverhalten untersucht werden. Allerdings können aufgrund der geringen Messpunkte keine Aussagen über die beteiligten Relaxationsprozesse getroffen werden. Die AC-Magnetometrie liefert einen potenziellen Zugang die an der Relaxation der Magnetisierung beteiligten Vorgänge in Abhängigkeit der Temperatur detaillierter aufzuklären und zu bewerten.

²Die Käfigsymmetrien von $\text{DySc}_2\text{N@C}_{68}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{84}$ wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht spektroskopisch untersucht. Die aufgeführten Symmetrien entsprechen den in der Literatur für diese Fullerene angegebenen Käfigsymmetrien.

³Die Käfigisomerie von $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{88}$ kann anhand bereits isolierter und charakterisierter Nitrid-Clusterfullerene $\text{M}_3\text{N@C}_{88}$ als D_2 -Symmetrie angenommen werden ($\text{M} = \text{Tb}$ [38], Y [104, 265], Gd [265], Lu [57]).

5.2 Einfluss der Cluster-bildenden Lanthanoide auf die magnetischen Eigenschaften

Neben der Größe und Isomerie des Kohlenstoffkäfigs haben vor allem die Cluster-bildenden Lanthanoide einen starken Einfluss auf das magnetische Verhalten des gesamten Nitrid-Clusterfullerens.

Das Fulleren $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$ bildet in der Reihe der Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1 - 3$) den besten Einzelmolekülmagneten. Um die Auswirkungen der Cluster-bildenden Lanthanoide auf das Magnetisierungsverhalten der Fullere zu untersuchen, wurde das diamagnetische Scandium im Nitrid-Cluster formal gegen weitere Lanthanoide mit unterschiedlichen magnetischen Verhalten ersetzt.

Das ebenfalls diamagnetische Lutetium gibt die Möglichkeit zusätzlich den Einfluss der Ionengröße zu evaluieren. Für das paramagnetische und isotrope Gadolinium wird angenommen, dass es der Magnetisierung des Dysprosiumspins folgt und möglicherweise die Magnetisierung des Fullerens verlängert.

Wie bereits in Kapitel 2.5.3 gezeigt, weist die Magnetisierung des Fullerens $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ nur eine schwache Hysterese auf [5]. Um die magnetischen Auswirkungen auf das Fulleren zu beobachten, erscheint es daher Erfolg versprechender anisotrope Lanthanoide mit einer magnetischen Vorzugsebene (z. B. Er, Tm) denen mit Vorzugsachse (z. B. Ce, Pr, Nd, Tb, Ho) vorzuziehen.

In Kapitel 3.2.1 wurde die Synthese und Isolierung der Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1, 2$; $M = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$) bereits aufgeführt.

5.2.1 Einfluss isotroper Lanthanoide

Die magnetische Charakterisierung der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1, 2$) gelang über ^3He -gekühlte SQUID-Magnetometrie. Die Magnetisierungskurven des Clusterfullerens $\text{Dy}_2\text{GdN}@C_{80}\text{-I}_h$ zeigen im Temperaturbereich von 0,42 bis 1,8 K eine temperaturabhängige Hysterese, welche bei 1,8 K fast verschwindet (s. Abb. 5.8a). Die Koerzitivfeldstärke H_c ist bei 0,42 K mit 0,2 T erheblich kleiner als für die bereits bei höheren Temperaturen untersuchten Nitrid-Clusterfullerene. Zwar weist die Magnetisierung von $\text{DyGd}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ im gleichen Temperaturintervall ebenfalls eine temperaturabhängige Hysterese auf, allerdings ist die Remanenz der Magnetisierung geringer (s. Abb. 5.8b). Bei einer Temperatur von 0,42 K liegt die Koerzitivfeldstärke H_c lediglich bei 0,03 T (Tabelle 7.7).

Da sowohl für $\text{Dy}_2\text{GdN}@C_{80}\text{-I}_h$ als auch für $\text{DyGd}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ bereits bei 1,8 K nur noch eine geringe bzw. keine Hysterese mehr besteht, liegen die Blocktemperaturen T_B beider Fullere ebenfalls unterhalb von 2 K.

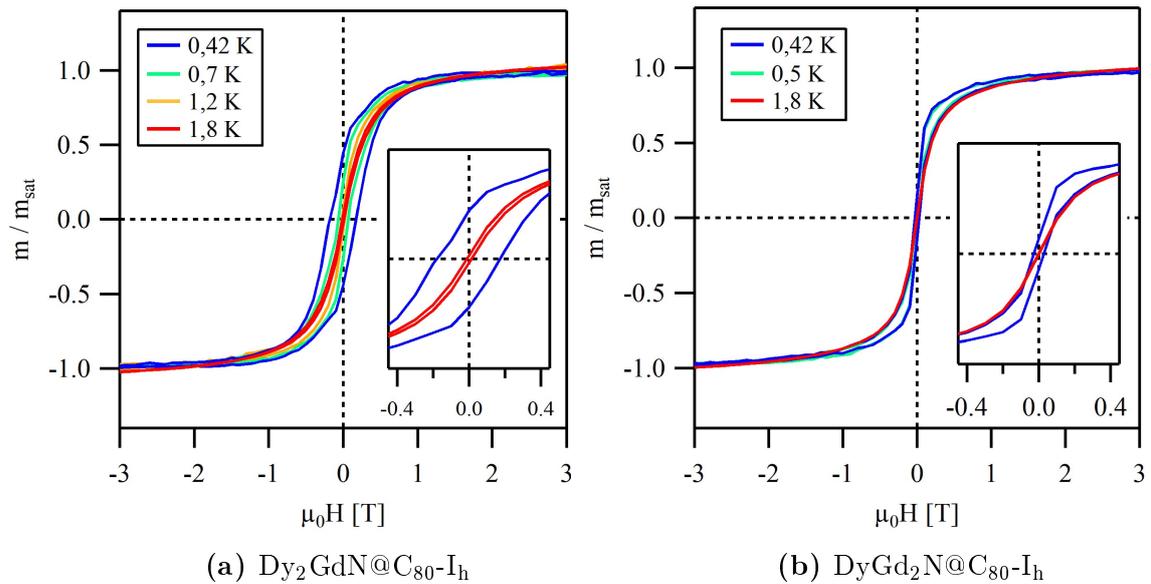


Abb. 5.8 Temperaturabhängige Magnetisierung der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1, 2$); $dH/dt = 5 \text{ mT s}^{-1}$; die Einschübe zeigen den feldfreien Bereich vergrößert.

Auch auf das Relaxationsverhalten der Dysprosium-Nitrid-Clusterfullerene wirkt sich Gadolinium als Clusterbestandteil negativ aus. Lediglich für $\text{Dy}_2\text{GdN}@C_{80}\text{-I}_h$ konnten im Intervall von 0,42 bis 0,5 K Relaxationszeiten bestimmt werden, welche länger als 100 s sind. Ein Vergleich mit $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$, wie bereits für die anderen in dieser Arbeit untersuchten Nitrid-Clusterfullerene, ist daher schwierig.

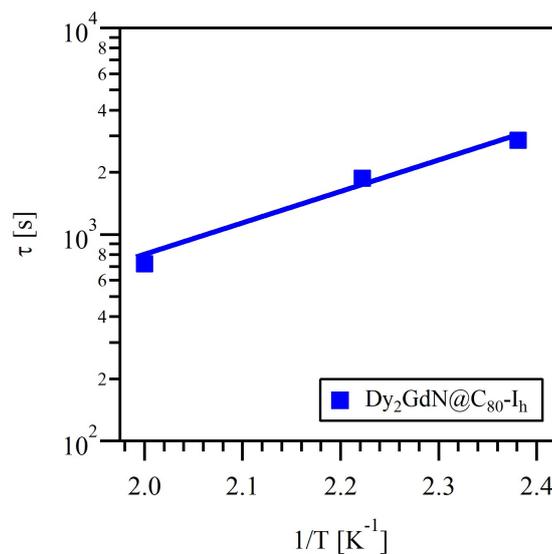


Abb. 5.9 Relaxationszeiten der Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{GdN}@C_{80}\text{-I}_h$; Kreise und Vierecke stellen experimentelle Werte dar, Linien repräsentieren das Ergebnis des Fits.

Die Relaxationszeiten τ von $\text{Dy}_2\text{GdN@C}_{80}\text{-I}_h$ sind in Abhängigkeit der reziproken Temperatur in Abbildung 5.9 dargestellt. Die effektive Energiebarriere U_{eff} ist mit $3,71 \pm 0,41$ K weniger als halb so groß wie für $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-I}_h$. Trotz des niedrigeren Temperaturbereiches ist auch der präexponentielle Faktor τ_0 mit $0,45 \pm 0,42$ s um eine Zehnerpotenz kleiner als für das Dysprosium-Scandium-Analogon. Naturgemäß werden bei niedrigeren Temperaturen längere Relaxationszeiten erwartet (Tabelle 7.7).

Da allerdings nur drei Messpunkte für den Arrhenius-Plot herangezogen werden konnten, ist eine genauere Beschreibung der Relaxation und der beteiligten Relaxationsprozesse nicht möglich. Hierfür empfiehlt sich die AC-SQUID-Magnetometrie, welche einen leichteren Zugang zu den Relaxationszeiten τ ermöglicht.

Die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{GdN@C}_{80}\text{-I}_h$ und $\text{DyGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ enthalten mit Dysprosium und Gadolinium zwei paramagnetische Lanthanoide. Während Dysprosium eine starke Anisotropie im Ligandenfeld des Nitrid-Ions aufweist, ist Gadolinium aufgrund der $4f^7$ -Elektronenkonfiguration isotrop und erwartungsgemäß unempfindlich für das Ligandenfeld (s. Kapitel 2.5.1).

Die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Lanthanoiden Dysprosium und Gadolinium wurden für $\text{Dy}_2\text{GdN@C}_{80}\text{-I}_h$ mittels Röntgendiffraktion (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) ausführlich untersucht. Die Methode ermöglicht die Unterscheidung zwischen chemischen Spezies und damit die elementspezifische Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Nitrid-Clusterfullerenen [278].

Die Beobachtungen zeigen, dass die Magnetisierung des Gadoliniums im Nitrid-Cluster innerhalb des Fullerenens $\text{Dy}_2\text{GdN@C}_{80}\text{-I}_h$ vom kollinearen Verhalten abweicht. Im Gegensatz zum rein isotropen System, in denen die magnetischen Momente der Orientierung des äußeren Magnetfelds folgen, orientieren sich die magnetischen Momente des Gadoliniums entlang denen des Dysprosiums. Weiterhin reduziert das Gadolinium im $\text{Dy}_2\text{GdN@C}_{80}\text{-I}_h$ das koerzitive Magnetfeld im Vergleich zum $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$ -Analogon. Folglich nehmen für $\text{Dy}_2\text{GdN@C}_{80}\text{-I}_h$ auch die Eigenschaften als Einzelmolekülmagnet ab [279].

Konsequenterweise verringern sich für das Nitrid-Clusterfulleren $\text{DyGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$, mit zwei Gadoliniumionen im Cluster, die Magnetisierungseigenschaften weiter.

Interessanterweise wird für dieses Clusterfulleren bei 0,42 K eine Restmagnetisierung im feldfreien Bereich ($\mu_0 H = 0$) verzeichnet. Die Hysteresekurve zeigt nicht den für $\text{DySc}_2\text{N@C}_{2n}$ -Fullerene typischen Verlauf (s. Kapitel 5.1). Dieses Verhalten spricht dafür, dass sich durch den Einfluss des isotropen Gadoliniums auf das Dysprosium der Kopplungsmechanismus der Remagnetisierung vom bereits im Kapitel 2.5.3 erläuterten DySc_2N -Cluster abweicht.

5.2.2 Einfluss anisotroper Lanthanoide mit Vorzugsebene

Ebenso wie das dreifach positiv geladene Dysprosiumion zeigt Er^{3+} im Ligandenfeld eine starke Anisotropie. Während die Elektronendichteverteilung des dreifach positiv geladenen Dysprosiums im Ligandenfeld allerdings als äquatorial abgeflacht (oblat) beschrieben werden kann, zeigt Er^{3+} eine axial gestreckte Elektronendichteverteilung mit einer Vorzugsebene (prolat) (s. Kapitel 2.5.1) [3].

Die Magnetisierungskurven des Fulleren $\text{Dy}_2\text{ErN@C}_{80}\text{-I}_h$ sind in Abbildung 5.10a dargestellt und weisen nur innerhalb von 0,42 K bis 1,2 K temperaturabhängige Hysteresekurven mit geringen Remanenzen auf ($H_c = 0,06$ T bei 0,42 K). Bei einer Temperatur von 1,8 K wird keine Öffnung der Hysteresekurve mehr beobachtet (Tabelle 7.7).

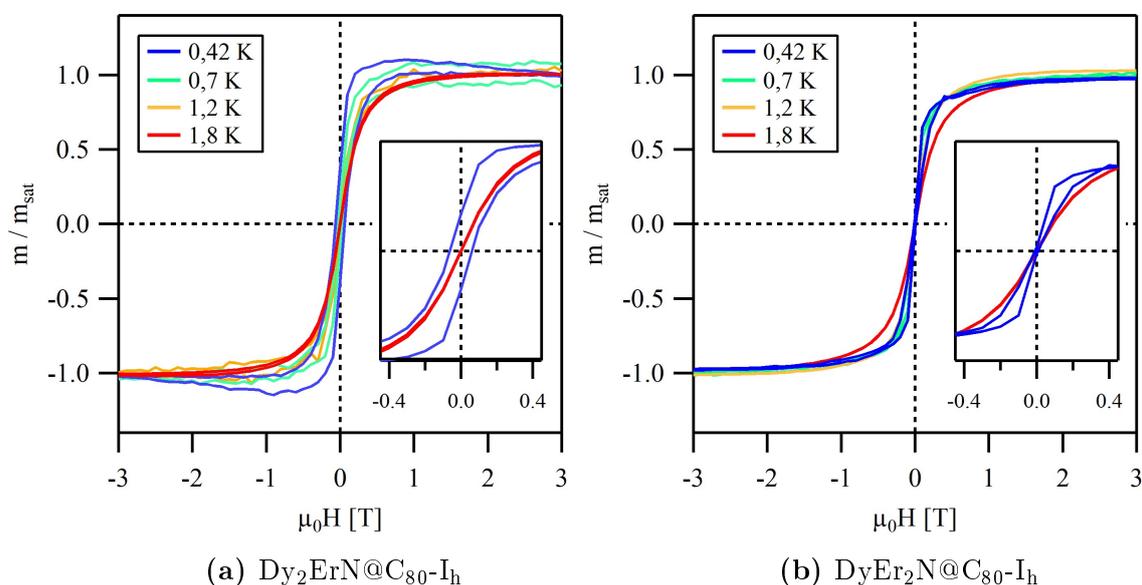


Abb. 5.10 Temperaturabhängige Magnetisierung der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Er}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1, 2$); $dH/dt = 5 \text{ mT s}^{-1}$; die Einschübe zeigen den feldfreien Bereich vergrößert.

Für $\text{DyEr}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ kann im Temperaturbereich 0,42 K bis 1,2 K eine Hysterese der Magnetisierungskurve beobachtet werden (s. Abb. 5.10b). Allerdings ist die Koerzitivfeldstärke mit $H_c = 0,01$ T bei 0,42 K sehr gering und unterschreitet den H_c -Wert des Fulleren $\text{Dy}_2\text{ErN@C}_{80}\text{-I}_h$ (Tabelle 7.7). Dementsprechend konnten für die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Er}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1, 2$) weder die Blocktemperaturen T_B noch Relaxationszeiten τ bestimmt werden.

Die Vermutung, dass die Vorzugsebene des Erbiumions über einen veränderten Kopplungsmechanismus der magnetischen Momente die Stabilität der Magnetisierung im Clusterfulleren erhöht, konnte nicht bestätigt werden.

Möglicherweise rotieren die Spins des Erbiumions in der Vorzugsebene, was die Sta-

bilität des magnetischen Zustandes herabsetzt. Beim Übergang von $\text{Dy}_2\text{ErN}@C_{80}\text{-I}_h$ zu $\text{DyEr}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ erhöht sich dieser Effekt durch die höhere Anzahl an Erbiumionen im Cluster und verringert so die Lebensdauer der Magnetisierung im entsprechendem Nitrid-Clusterfulleren.

Der Verlauf der Magnetisierungskurve von $\text{DyEr}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$, welche im feldfreien Bereich eine Remanenz aufweist, lässt ebenso einen veränderten Kopplungsmechanismus der magnetischen Momente im Vergleich zu den Dysprosium-Scandium-Nitrid-Clusterfullerenen vermuten (s. Kapitel 2.5.1). Allerdings handelt sich es hierbei nur um Hypothesen. In weiterführenden Untersuchungen müssen diese intensiver untersucht werden, um die Ursachen für die geringen Magnetisierungseigenschaften der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Er}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ besser verstehen zu können.

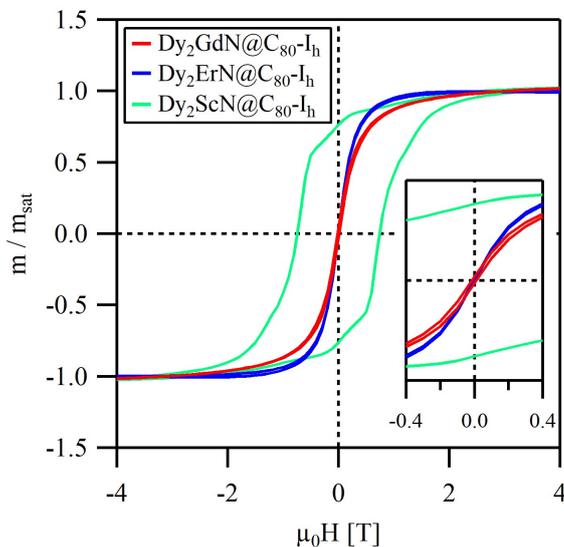


Abb. 5.11 Vergleich der Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{MN}@C_{80}\text{-I}_h$ ($M = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Sc}$) bei 1,8 K; $dH/dt = 5 \text{ mT s}^{-1}$; Der Einschub zeigt den feldfreien Bereich vergrößert.

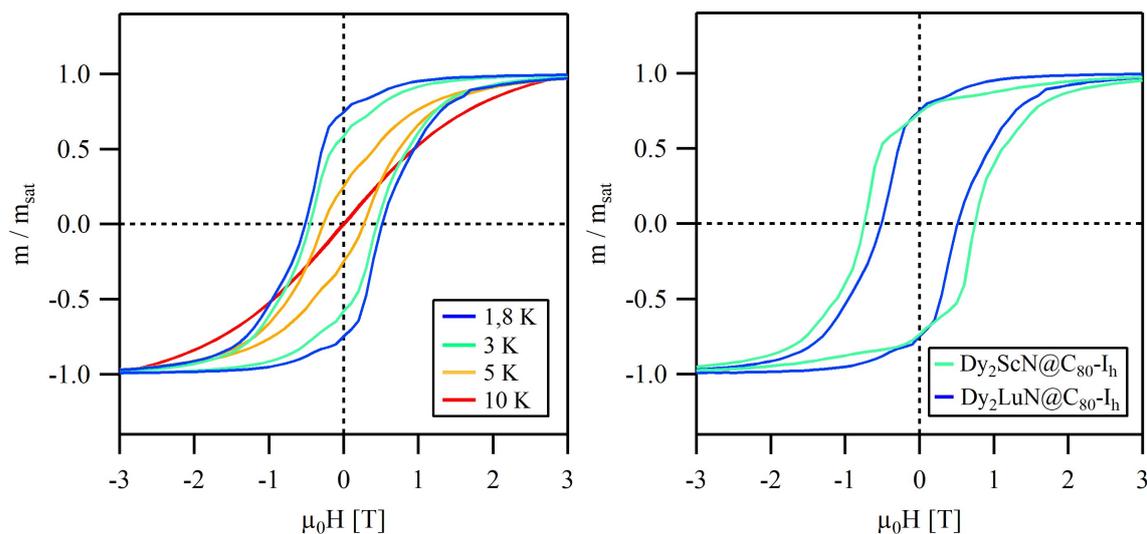
Zwar charakterisiert die magnetische Untersuchung der Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{ErN}@C_{80}\text{-I}_h$ und $\text{DyEr}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ beide Verbindungen als Einzelmolekülmagnete. Allerdings sind deren magnetische Eigenschaften als Einzelmolekülmagnet deutlich schlechter als die des $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$ und sind sogar schwächer als die der Fullerene $\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1, 2$), wie in Abbildung 5.11 zu erkennen ist.

5.2.3 Einfluss diamagnetischer Lanthanoide

Die Verwendung des diamagnetischen Lutetiums als Cluster-bildendes Lanthanoid hat eine große Auswirkung auf die magnetischen Eigenschaften der entsprechenden Nitrid-Clusterfullerene.

Das Fulleren $\text{Dy}_2\text{LuN}@C_{80}\text{-I}_h$ zeigt im Temperaturbereich von 1,8 bis 10 K eine starke temperaturabhängige Hysterese der Magnetisierung. Erst bei einer Temperatur von 10 K ist die Magnetisierungskurve vollständig geschlossen (s. Abb. 5.12a). Die Remanenz des Fulleren $\text{Dy}_2\text{LuN}@C_{80}\text{-I}_h$ entspricht bei 1,8 K auch nahezu der des $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$ (s. Abb. 5.12b). Die Koerzitivfeldstärke H_c ist für $\text{Dy}_2\text{LuN}@C_{80}\text{-I}_h$ mit 0,5 T bei 1,8 K nur geringfügig kleiner als die des Nitrid-Clusterfullerens $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$ ($H_c(\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h) = 0,7 \text{ T}$ [270]).

Die Blocktemperatur T_B liegt für $\text{Dy}_2\text{LuN}@C_{80}\text{-I}_h$ mit 7,8 K auch in der gleichen Größenordnung wie für $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$ (Tabelle 7.7).



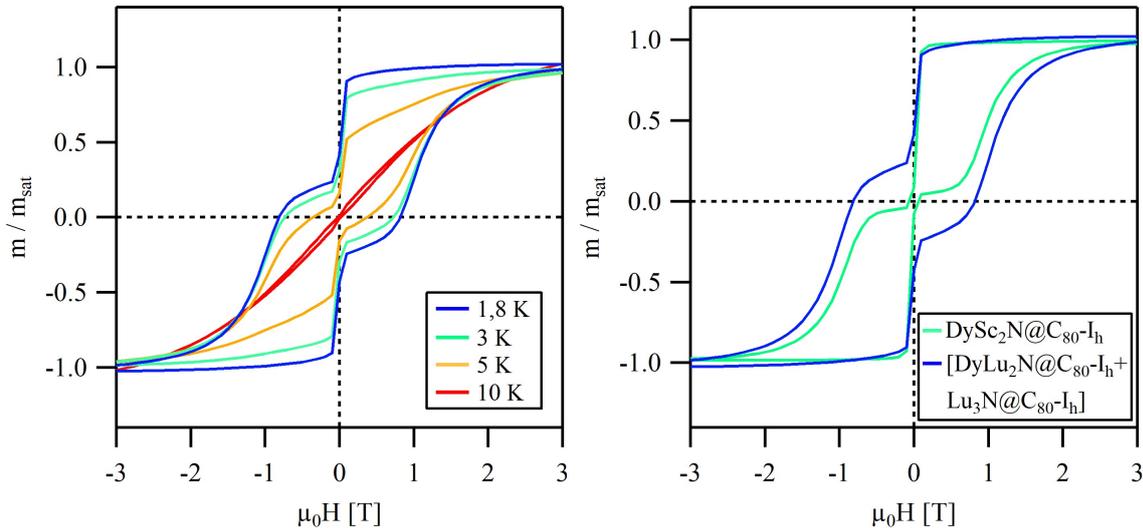
(a) Temperaturabhängige Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{LuN}@C_{80}\text{-I}_h$

(b) Vergleich der Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{LuN}@C_{80}\text{-I}_h$ mit $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$ bei 1,8 K

Abb. 5.12 Magnetische Untersuchung von $\text{Dy}_2\text{LuN}@C_{80}\text{-I}_h$; $dH/dt = 5 \text{ mT s}^{-1}$.

Für die magnetische Beschreibung des Nitrid-Clusterfullerens $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ muss eine Besonderheit beachtet werden. Im Gegensatz zu anderen in dieser Arbeit untersuchten Clusterfullerenen konnte $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ nicht rein isoliert werden (s. Kapitel 3.2.2). Aufgrund nahezu identischer Retentionszeiten und unter der Annahme, dass das diamagnetische $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ die magnetischen Eigenschaften von $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ nicht beeinflusst, wurden beide Verbindungen im Verhältnis $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h : \text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h = 1 : 1,25$ isoliert.

Die Magnetisierungskurven der Clusterfullerene $[\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h + \text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h]$ sind in Abbildung 5.13a dargestellt und zeigen im Temperaturbereich von 1,8 bis 10 K eine temperaturabhängige Hysterese. Ebenso wie $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ zeigt $\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ einen ähnlichen Verlauf der Magnetisierungskurve, welcher bereits für die Nitrid-Clusterfullerene $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-D}_{5h}$ und $\text{DySc}_2\text{N@C}_{68}$ beobachtet werden konnte (s. Abb. 5.13b und Kapitel 5.1.2).



(a) Temperaturabhängige Magnetisierung von $[\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h + \text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h]$

(b) Vergleich der Magnetisierung von $[\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h + \text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h]$ mit $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ bei 1,8 K

Abb. 5.13 Magnetische Untersuchung von $[\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h + \text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h]$; $dH/dt = 5 \text{ mT s}^{-1}$.

Darüber hinaus zeichnet sich die Magnetisierungskurve der Fullerene $[\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h + \text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h]$ bei 1,8 K durch eine starke Remanenz aus, welche die des Fulleren $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ übersteigt (s. Abb. 5.13b). Vor allem im feldfreien Bereich ($\mu_0H = 0 \text{ T}$) kann eine hohe Restmagnetisierung verzeichnet werden, wobei die Koerzitivfeldstärke bei $H_c = 0,8 \text{ T}$ liegt. Dieser Wert ist deutlich größer als die der bereits beschriebenen Fullerene mit DyM_2N -Cluster ($M = \text{Sc, Gd, Er}$) (Tabelle 7.7).

Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen ist die Verdünnung des Nitrid-Clusterfulleren $\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ durch das diamagnetische $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$. Bereits 2012 zeigten magnetische Untersuchungen von mit $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ angereichertem C_{60} im Vergleich zu reinem $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ eine deutlich erhöhte Relaxationszeit [4].

Die magnetische Charakterisierung von $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ verdünnt mit $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$ im Verhältnis von 1 : 1, 1 : 3, 1 : 10 und 1 : 100 zeigt eine Zunahme der Remanenz mit steigendem $\text{Lu}_3\text{N@C}_{80}$ -Anteil [280]. Durch die Verdünnung mittels diamagnetischer Substanz steigt die Entfernung der magnetischen Zentren untereinander und erhöht so vermutlich die Stabilität der Magnetisierung des Nitrid-Clusterfulleren.

Die Untersuchung zeigt, dass die Entmagnetisierung, gekoppelt an Tunnelprozesse, nicht von Einzelmolekülen direkt ausgeht. Wahrscheinlich ist dieser Prozess auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen, da mit steigender Verdünnung auch die Eigenschaften als Einzelmolekülmagnet zunehmen.

Allerdings übersteigt die Remanenz der Nitrid-Clusterfullerene $[\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h + \text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h]$ (1 : 1,25) deutlich die Remanenz des Fullerens $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ verdünnt mit $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ im Verhältnis 1 : 3. Daher scheint $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ bessere Eigenschaften eines Einzelmolekülmagneten aufzuweisen als $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$.

Interessanterweise werden die Blocktemperaturen T_B nicht von der Verdünnung beeinflusst [280]. Für $[\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h + \text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h]$ liegt die Blocktemperatur mit $T_B = 7,5$ K knapp oberhalb der Blocktemperatur des Fullerens $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ und bestätigt die Ergebnisse der Magnetisierungskurven (Tabelle 7.7).

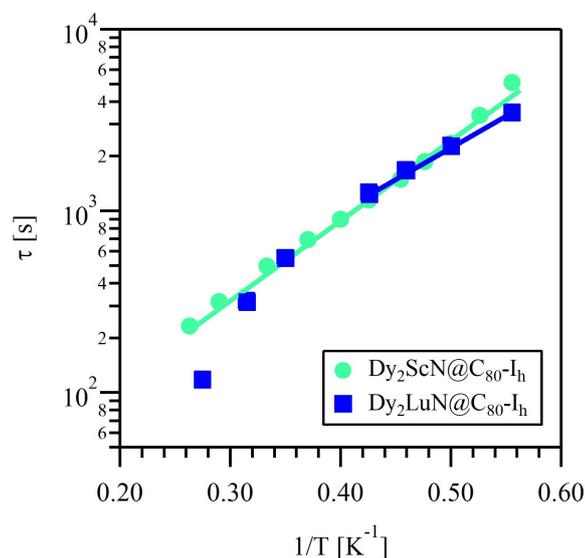


Abb. 5.14 Relaxationszeiten der Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{LuN}@C_{80}\text{-I}_h$ im Vergleich zu $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$; Kreise und Vierecke stellen experimentelle Werte dar, Linien repräsentieren das Ergebnis des Fits; $\mu_0 H = 0$ T.

Die Relaxation der Magnetisierung konnte für $\text{Dy}_2\text{LuN}@C_{80}\text{-I}_h$ im Temperaturbereich von 1,8 bis 3,64 K untersucht werden. Bei höheren Temperaturen sinkt die Relaxationszeit τ unter 100 s. Allerdings war es nicht möglich die ermittelten Relaxationszeiten τ vollständig über einen Arrhenius-Plot zu beschreiben (s. Abb. 5.14).

Im Intervall von 1,8 bis 2,35 K ($0,56 - 0,43 \text{ K}^{-1}$) ergibt sich für $\text{Dy}_2\text{LuN}@C_{80}\text{-I}_h$ eine effektive Energiebarriere $U_{\text{eff}} = 7,78 \pm 0,15$ K, welche im gleichen Größenbereich wie das $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$ liegt. Zudem sind die Relaxationszeiten τ und der präexponentielle Faktor $\tau_0 = 46,97 \pm 3,36$ s mit denen des Fullerens $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$ vergleichbar (Tabelle 7.6 und 7.7). Diese Ergebnisse decken sich mit den Beobachtungen der Magnetisierungskurven und der Blocktemperatur.

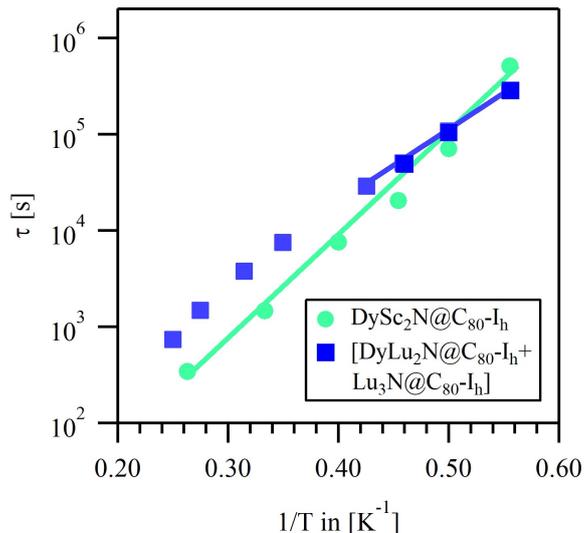


Abb. 5.15 Relaxationszeiten der Magnetisierung von [DyLu₂N@C₈₀-I_h + Lu₃N@C₈₀-I_h] im Vergleich zu DySc₂N@C₈₀-I_h; Kreise und Vierecke stellen experimentelle Werte dar, Linien repräsentieren das Ergebnis des Fits, $\mu_0 H = 0,3$ T.

Die Relaxationszeiten, welche bei 2,86 bis 3,64 K ($0,35 - 0,27$ K⁻¹) bestimmt wurden, können nicht durch die gleichen Fitparameter beschrieben werden. Möglicherweise liegt in diesem Temperaturbereich ein anderer Kopplungsmechanismus vor.

Geringe Unterschiede in dem magnetischen Verhalten zwischen den Nitrid-Clusterfullerenen Dy₂ScN@C₈₀-I_h und Dy₂LuN@C₈₀-I_h können möglicherweise auf die unterschiedlichen Ionenradien von Scandium und Lutetium zurückgeführt werden. Das diamagnetische Lu³⁺-Ion stellt zwar das kleinste Lanthanoid dar, übersteigt aber den Ionenradius des Sc³⁺-Ions deutlich. Dementsprechend ist aufgrund des begrenzten Raumes im C₈₀-Käfig, die Dy-N-Bindung im Dy₂LuN-Cluster kürzer als im Dy₂ScN-Cluster [134]. Wahrscheinlich verursacht das größere Lu³⁺-Ion eine veränderte Ligandenfeldaufspaltung entlang der Dy-N-Bindungsachse und beeinflusst auf diese Weise die magnetischen Eigenschaften.

Der Temperaturbereich von 2,86 bis 3,64 K ($0,35$ bis $0,27$ K⁻¹) kann gegebenenfalls ebenso über einen linearen Arrhenius-Plot beschrieben werden. Bei der Demagnetisierung des Clusterfullerens Dy₂LuN@C₈₀-I_h sind daher vermutlich mehrere unterschiedliche Relaxationsprozesse beteiligt. Eine exakte Beschreibung des Relaxationsvorganges erfordert aber eine höhere Anzahl an Messdaten, vor allem oberhalb von 4 K, deren Aufnahme mittels AC-Magnetometrie möglich wäre.

Die Relaxionszeiten τ , welche für [DyLu₂N@C₈₀-I_h + Lu₃N@C₈₀-I_h] aufgenommen wurden, und die effektive Energiebarriere U_{eff} ($U_{\text{eff}} = 17,78 \pm 0,21$ K) liegen in der Größenordnung des Nitrid-Clusterfullerens DySc₂N@C₈₀-I_h (s. Abb. 5.15). Der präex-

ponentielle Faktor ist mit $\tau_0 = 14,66 \pm 1,52$ s allerdings eine Größenordnung höher als für $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$. Wie bereits durch die Hysteresekurven der Magnetisierung gezeigt werden konnte, wirkt sich die Verdünnung des Fulleren $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ mit dem diamagnetischen $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ positiv auf die Stabilität der Magnetisierung und folglich auch auf die Relaxationszeiten aus.

Für die Beschreibung der Demagnetisierung von $[\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h + \text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h]$ wurden allerdings nur die ersten vier Punkte, von 1,8 - 2,35 K ($0,56 - 0,43 \text{ K}^{-1}$), für den Arrhenius-Plot herangezogen. Die Relaxation im Temperaturbereich von 2,86 - 4,00 K ($0,35 - 0,25 \text{ K}^{-1}$) spiegelt möglicherweise einen zusätzlichen Relaxationsprozess wider. Eine präzisere Charakterisierung der beteiligten Relaxationsvorgänge erfordert eine detailliertere Untersuchung der Relaxationszeiten mittels AC-SQUID-Magnetometrie.

Die magnetische Charakterisierung der Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1, 2$; $\text{M} = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$) offenbart einen großen Einfluss des Lanthanoids M auf die magnetischen Eigenschaften der Clusterfullerene. Die paramagnetischen Metalle Gadolinium und Erbium führen zu einer deutlich verkürzten Lebensdauer der Magnetisierung im Vergleich zum Fulleren $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$. Zwar verhalten sich sowohl die Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ als auch die Fullerene $\text{Dy}_x\text{Er}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1, 2$) wie Einzelmolekülmagnete, allerdings erst bei Temperaturen unterhalb von 2 K.

Durch Substitution mit dem diamagnetischen Lutetium zeigt sich, dass die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{LuN}@C_{80}\text{-I}_h$ und $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ als Einzelmolekülmagnete eingeordnet werden können. Sie weisen ein ähnliches magnetisches Verhalten wie die Verbindungen $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$ bzw. $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ auf. Für beide Fullerene gelang ebenso die Untersuchung des Relaxationsverhaltens. Durch die messtechnisch bedingte geringe Anzahl an Messpunkten ist jedoch keine detaillierte Aussage über die beteiligten Relaxationsprozesse möglich. Einen Zugang zu Relaxationszeiten bei höheren Temperaturen liefert die AC-SQUID-Magnetometrie.

5.3 Einfluss der nichtmetallischen Clusterspezies auf die magnetischen Eigenschaften

In den vorangegangenen Kapiteln wurde der Einfluss der Kohlenstoffkäggröße bzw. -isomerie und der Cluster-bildenden Metalle auf die magnetischen Eigenschaften der Clusterfullerene ausführlich erläutert. Aber auch die Wahl der nichtmetallischen Clusterspezies hat entscheidende Auswirkung auf das magnetische Verhalten der Fullere-ne und konnte anhand der Carbid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}_h$ bzw. -D_{5h} und $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}_h$ näher untersucht werden. Diese Fullere-ne wurden im Rahmen der Dissertation von Dr. Katrin Junghans synthetisiert und bereits ausführlich strukturell charakterisiert [9, 10].

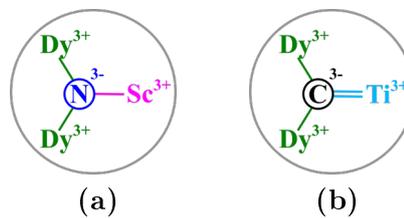


Abb. 5.16 Isoelektronische Struktur der (a) Dy_2ScN - und (b) Dy_2TiC -Clustereinheiten im Kohlenstoffkäg (grau) [196, 281].

Die Carbid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}_h$ und $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-D}_{5h}$ unterscheiden sich nur durch die isoelektronische Ti-C-Clustereinheit vom gemischt-metallischem Nitrid-Clusterfulleren $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}$ (s. Abb. 5.16) [9, 10].

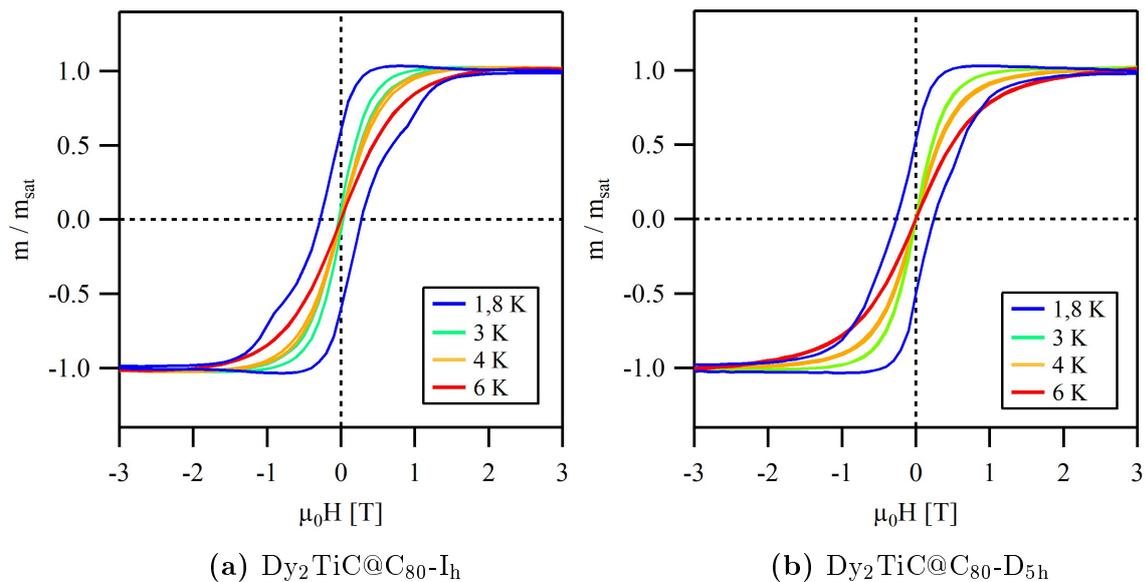


Abb. 5.17 Temperaturabhängige Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}_h$ und -D_{5h} ; $dH/dt = 5 \text{ mT s}^{-1}$.

Beide $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}$ -Fullerene zeigen eine Hysterese der Magnetisierung, welche sowohl temperaturabhängig ist, als auch von der Geschwindigkeit der Magnetfeldänderung beeinflusst wird (s. Abb. 5.17 und 5.18). Dieses Verhalten charakterisiert $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}_h$ und -D_{5h} als Einzelmolekülmagnete.

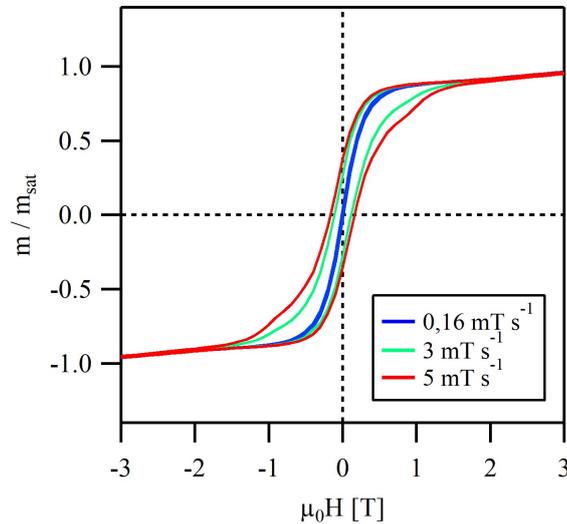
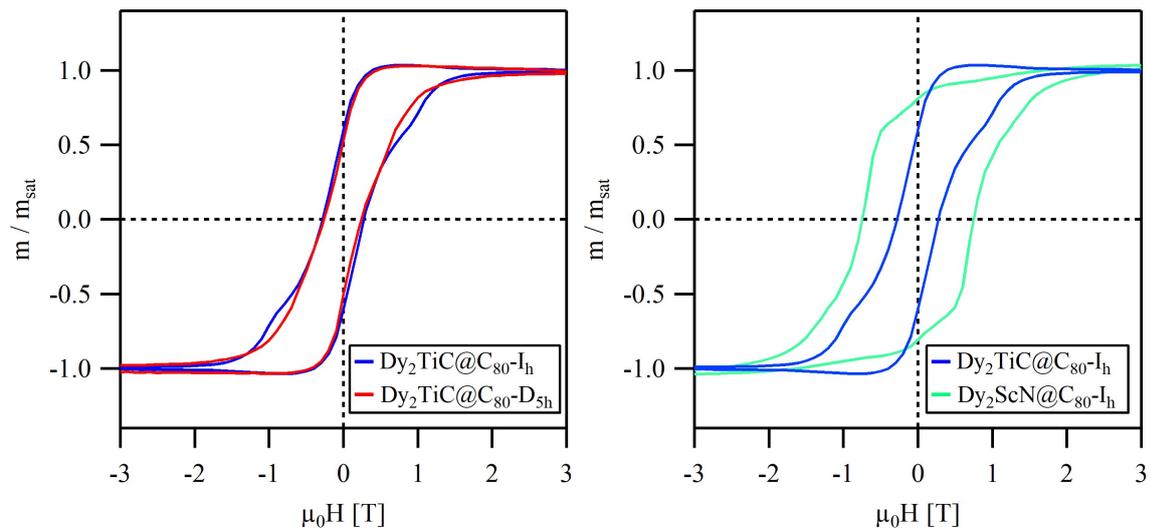


Abb. 5.18 Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}_h$ in Abhängigkeit der Magnetfeldänderungsrate dH/dt bei $T = 2$ K.

Die Hysteresebreite beider Carbid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}$ ist, anders als für das Nitrid-Clusterfulleren $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$, unabhängig von der Käfigisomerie. Die Koerzitivfeldstärke H_c liegt jeweils bei $H_c = 0,3$ T ($T = 1,8$ K; $dH/dt = 5$ mT s^{-1}) (s. Tab. 7.8, Abb. 5.19a). Lediglich für das I_h -Isomer fällt im Verlauf der Magnetisierungskurve eine Schulter bei $\mu_0H = 1$ T und $m/m_{\text{sat}} = 0,7$ auf. Diese Schulter wird vor allem bei niedrigen Temperaturen von 1,8 oder 2 K und bei hohen Magnetfeldänderungsraten sowohl in der Hin- als auch in der Rückkurve beobachtet [10]. Die Ursache für dieses Verhalten konnte nicht geklärt werden.

Während die Form der Hysteresekurve des Clusterfullerens $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}_h$ dem isoelektrischen $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-I}_h$ ähnelt, zeigt das Nitrid-Clusterfulleren eine deutlich stärkere Remanenz als das Carbid-Clusterfulleren (s. Abb. 5.19b) [10]. Die Koerzitivfeldstärke von $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}_h$ ist mit $H_c = 0,3$ T mehr als halb so klein wie die des Fullerens $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-I}_h$ ($T = 1,8$ K; $dH/dt = 5$ mT s^{-1}).

Die Ergebnisse der Magnetisierungseigenschaften spiegeln sich in den Blocktemperaturen T_B und den Relaxationszeiten τ der Carbid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}_h$ und -D_{5h} wider. Für beide $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}$ -Isomere liegen die Blocktemperaturen unter 2 K und die Relaxationszeiten sind kürzer als 100 s.



(a) Vergleich der Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}_h$ und -D_{5h} .

(b) Vergleich der Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}_h$ mit $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$.

Abb. 5.19 Magnetische Untersuchung von $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}$ ($T = 1,8 \text{ K}$; $dH/dt = 5 \text{ mT s}^{-1}$).

Als Ursache für die geringe Remanenz der Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}$ wird die höhere Bindungslänge zwischen dem Dysprosiumionen und dem zentralen Kohlenstoff des Carbid-Clusters im Vergleich zu den Nitrid-Clustern diskutiert [10, 272]. Durch die längere Dy-C-Bindung [281] verringert sich der Einfluss des Ligandenfeldes, welcher vom Zentralion auf die Dysprosiumionen ausgeübt wird [10, 196, 272].

Die Ergebnisse decken sich auch mit den magnetischen Beobachtungen der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{2n}$ ($x = 1, 2$; $2n = 68, 80, 84, 88$) unterschiedlicher Käfiggrößen (s. Kapitel 5.1.2).

Ebenso spielt die Ladungsverteilung innerhalb der Cluster eine entscheidende Rolle. Im Nitrid-Cluster konzentriert sich die negative Ladung des N^{3-} -Ions stark auf das Zentralion und kann nahezu als punktförmige elektrische Ladung beschrieben werden. Im Carbid-Cluster hingegen ist die negative Ladung aufgrund der C-Ti-Doppelbindung deutlich diffuser über den Cluster lokalisiert (s. Abb. 5.16). Das Ligandenfeld ist daher auch nicht, wie im Nitrid-Cluster, axial entlang der Dy-C-Bindung ausgerichtet. Die Magnetisierungseigenschaften der Carbid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}$ werden dadurch deutlich schwächer und ihre Eignung als Einzelmolekülmagnete nimmt ab.

Das Carbid-Clusterfulleren $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}_h$ unterscheidet sich nur durch ein Kohlenstoffatom vom $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}_h$. Allerdings hat diese strukturelle Änderung eine große Auswirkung auf die magnetischen Eigenschaften des Moleküls [9, 10].

Die Hysteresekurve der Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}_h$ weist bei 1,8 K eine deutlich geringere Hysterese auf als die Verbindung $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}_h$ ($H_c = 0,02 \text{ T}$)

(s. Abb. 5.20, Tabelle 7.8) [9]. Allerdings wird keine Schulter im Verlauf der Magnetisierungskurve beobachtet. Ebenso wie für $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}_h$ liegen die Blocktemperatur T_B und die Relaxationszeiten τ des Fulleren $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}_h$ außerhalb des geräte-technisch messbaren Bereichs.

Folglich ist das Carbid-Clusterfulleren $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}_h$ der schwächste Einzelmolekül-magnet der untersuchten Carbid-Clusterfullerene [9].

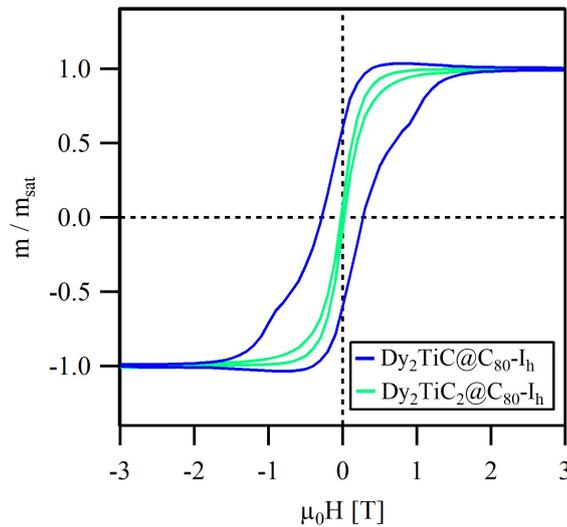


Abb. 5.20 Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}_h$ im Vergleich zu $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}_h$ bei 1,8 K; $dH/dt = 5 \text{ mT s}^{-1}$.

Unter Beachtung der partiell kovalenten und partiell ionischen Bindungsanteile kann die elektronische Struktur des Fulleren $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}$ analog zu den Nitrid-Clusterfullerenen als $[(\text{Dy}^{3+})_2\text{Ti}^{3+}\text{C}^3]^{6+}@C_{80}^{6-}$ beschrieben werden (Kapitel 2.4) [281]. Im Carbid-Clusterfulleren $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80}$ ist die Elektronenverteilung hingegen $[(\text{Dy}^{3+})_2\text{Ti}^{4+}\text{C}_2^4]^{6+}@C_{80}^{6-}$. Die C_2 -Einheit trägt somit mit -4 eine höhere formale Ladung als herkömmliche $\text{M}_2\text{C}_2@C_{82}$ -Carbid-Clusterfullerene, in denen die C_2 -Einheit die formale Ladung -2 trägt [22]. Demnach wäre durch die Erhöhung der Formalladung eine verbesserte Stabilität der Magnetisierung zu erwarten [272].

Jedoch zeigen ab-initio-Berechnung von Chen et al., dass die magnetische Anisotropieachse in Carbid-Clusterfullerenen mit Acetylid-Einheit auf den Punkt zwischen den zwei Kohlenstoffen ausgerichtet ist (s. Abb. 5.21) [272]. Die formal negative Ladung wird daher deutlich diffuser über die C_2 -Einheit verteilt als im $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}$ [272]. Folglich ist die Ligandenfeldaufspaltung im Carbid-Clusterfulleren $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}_h$ deutlich geringer als für $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}$ bzw. die Nitrid-Clusterfullerene. Folglich nimmt auch dessen Remanenz in den Hysteresemessungen ab [272].

Chen et al. beschreiben ebenso einen empirischen Zusammenhang zwischen der experimentell bestimmten Stärke eines Fulleren als Einzelmolekülmagnet und der berechneten Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand im Ligandenfeld [272]. $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-I}_h$, welches der beste Einzelmolekülmagnet unter den Fullerenen ist, weist die größte Energiedifferenz auf. Für das Carbid-Clusterfulleren $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}_h$ ist dieser Wert zwar wesentlich kleiner, aber noch deutlich größer als für $\text{Dy}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}\text{-I}_h$, was sich auch in den experimentellen Ergebnissen der magnetischen Untersuchungen widerspiegelt [272].

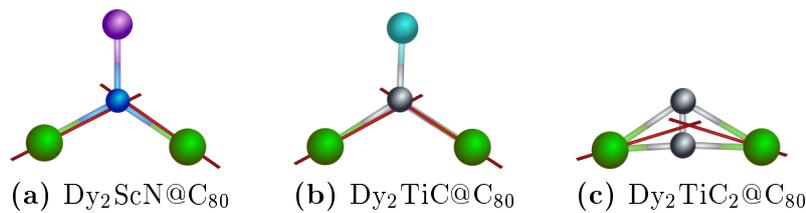


Abb. 5.21 Endohedrale Cluster ausgewählter Clusterfullerene und die theoretisch berechnete magnetische Anisotropieachse (rote Linien) für jedes Dysprosiumzentrum; Dysprosium (grün), Scandium (lila), Stickstoff (blau), Titan (hellblau), Kohlenstoff (grau) [272].

Neben den Nitrid-Clusterfullerenen konnten auch die gemischt-metallischen Carbid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}_h$ bzw. -D_{5h} und $\text{Dy}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}\text{-I}_h$ als Einzelmolekülmagnete identifiziert werden. Allerdings hat die Substitution der Sc-N- durch eine Ti-C bzw. Ti-C₂-Einheit im endohedralen Cluster eine starke Konsequenz für das magnetische Verhalten als Einzelmolekülmagnet.

Die untersuchten Carbid-Clusterfullerene sind schwächere Einzelmolekülmagnete als das Nitrid-Clusterfulleren $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-I}_h$. Die Ursachen liegen einerseits in den veränderten Dy-C-Bindungslängen der Carbid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}_h$ und -D_{5h} sowie in der abweichenden Ausrichtung der Anisotropieachse im Fulleren $\text{Dy}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}\text{-I}_h$. Andererseits ist eine diffusere Ladungsverteilung über die zentrale Carbid- bzw. Acetylid-Einheit zu beobachten.

5.4 Zusammenfassung der magnetischen Eigenschaften

Die Charakterisierung der Clusterfullerene mittels DC-SQUID-Magnetometrie lieferte einen Einblick in den Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und magnetischer Eigenschaften der untersuchten Verbindungen.

Anhand der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@\text{C}_{80}$ ($x = 1, 2$) konnte der Einfluss der Kohlenstoffkäfiggeometrie evaluiert werden. Die Clusterfullerene $\text{DySc}_2\text{N}@\text{C}_{80}\text{-D}_{5\text{h}}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN}@\text{C}_{80}\text{-D}_{5\text{h}}$ verhalten sich, analog zu den I_h -Isomeren, wie Einzelmolekülmagnete. Jedoch wurde für die $\text{D}_{5\text{h}}$ -Isomere eine deutlich verkürzte Lebensdauer der Magnetisierung beobachtet. Hierbei sind die Auswirkungen der Käfigisomerie auf die magnetischen Eigenschaften des Nitrid-Clusterfullerens $\text{Dy}_2\text{ScN}@\text{C}_{80}$ sichtlich stärker ausgeprägt als für $\text{DySc}_2\text{N}@\text{C}_{80}$.

Die Nitrid-Clusterfullerene $\text{DySc}_2\text{N}@\text{C}_{68}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN}@\text{C}_{2\text{n}}$ ($2\text{n} = 84, 88$) konnten ebenfalls als Einzelmolekülmagnete identifiziert werden. Im Vergleich zu den C_{80} -Analoga wurde jedoch eine Abnahme der magnetischen Charakteristika, wie der magnetischen Hysteresebreite, der Blocktemperaturen und der Relaxationszeiten, beobachtet. Als Ursache können die veränderten Dy-N-Bindungslängen der internen Cluster im Kohlenstoffkäfig angenommen werden. Dies hat eine Abnahme der Ligandenfeldaufspaltung im Vergleich zu $\text{Dy}_2\text{ScN}@\text{C}_{80}\text{-I}_\text{h}$ und $\text{DySc}_2\text{N}@\text{C}_{80}\text{-I}_\text{h}$ zur Folge.

Zudem hat die Käfiggröße einen stärkeren Einfluss auf die Magnetisierungseigenschaften der Nitrid-Clusterfullerene als die Käfigisomerie.

Neben der Größe und Isomerie des Kohlenstoffkäfigs wirken sich die Cluster-bildenden Lanthanoide entscheidend auf die magnetischen Eigenschaften der Clusterfullerene aus. Zusätzlich zu den Nitrid-Clusterfullerenen $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@\text{C}_{2\text{n}}$ ($x = 1, 2$; $2\text{n} = 68, 80, 84, 88$) gelang auch die magnetische Charakterisierung der Fullerene $\text{Dy}_2\text{MN}@\text{C}_{80}\text{-I}_\text{h}$ und $\text{DyM}_2\text{N}@\text{C}_{80}\text{-I}_\text{h}$ ($\text{M} = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$), welche neben Dysprosium ein weiteres Lanthanoid im Cluster beinhalten. Diese Verbindungen können als Einzelmolekülmagnete eingeordnet werden. Jedoch bewirken die paramagnetischen Metalle Gadolinium und Erbium eine deutliche Verschlechterung der magnetischen Hysteresese, sodass dieses Verhalten erst bei Temperaturen unterhalb von 2 K zu beobachtet ist. Möglicherweise ist ein veränderter Kopplungsmechanismus der magnetischen Momente ursächlich für diese Beobachtung.

Für die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{LuN}@\text{C}_{80}\text{-I}_\text{h}$ und $\text{DyLu}_2\text{N}@\text{C}_{80}\text{-I}_\text{h}$ wurde ein ähnliches magnetisches Verhalten wie für $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@\text{C}_{80}\text{-I}_\text{h}$ ($x = 1, 2$) verzeichnet. Durch die Verdünnung des Fulleren $\text{DyLu}_2\text{N}@\text{C}_{80}\text{-I}_\text{h}$ mit der diamagnetischen Verbindung $\text{Lu}_3\text{N}@\text{C}_{80}\text{-I}_\text{h}$ wurde zusätzlich eine verstärkte Hysteresese der Magnetisierung im untersuchten Temperaturbereich registriert.

Die magnetischen Eigenschaften der Carbid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}_h$ bzw. -D_{5h} und $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}_h$ unterscheiden sich deutlich von denen des bereits in der Literatur beschriebenen Nitrid-Clusterfullerens $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$.

Trotz der isoelektrischen Struktur der Nitrid- und Carbid-Cluster sind die untersuchten Carbid-Clusterfullerene schwächere Einzelmolekülmagnete, was auf deren veränderte Bindungssituation im Cluster zurückgeführt werden kann.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Über ein modifiziertes Krätschmer-Huffman-Verfahren und der trimetallischen Nitrid-templatmethode gelang im Rahmen dieser Arbeit die Darstellung einer Vielzahl von Dysprosium-Nitrid-Clusterfullerenen. Die synthetisierten Clusterfullerene wurden mit Hilfe der analytischen Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) fraktioniert und massenspektrometrisch analysiert.

Anhand der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{2n}$ ($x = 1, 2$; $2n = 68 - 88$) konnte zudem der Einfluss der in der Synthese verwendeten Stickstoffquellen Melamin und Guanidiniumthiocyanat auf die Reaktionsprodukte beurteilt werden. Unabhängig von der eingesetzten Stickstoffquelle wurden die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Sc}_3\text{N}@C_{2n}$ ($2n = 78, 80$), $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}$ und $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}$ -I bzw. -II als Hauptprodukte der Synthesen identifiziert.

Die Bildung der Nebenprodukte wurde hingegen deutlich stärker durch die Wahl der Stickstoffquelle beeinflusst. Neben unterschiedlichen chromatographisch beobachteten Ausbeuten, konnte unter Einsatz von Melamin ein höheres Spektrum an Clusterfullerenen nachgewiesen werden.

Mittels Recycling-HPLC gelang die Isolierung der Nitrid-Clusterfullerene $\text{DySc}_2\text{N}@C_{68}$, $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ -I_h und -D_{5h} ($x = 1, 2$) sowie der Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{2n}$ ($2n = 84, 88$) in hoher massenspektrometrischer Reinheit.

Weiterhin gelang die Synthese der heterometallischen Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{2n}$ ($x = 0 - 3$; $M = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $2n = 80 - 86$), welche neben Dysprosium ein weiteres Lanthanoid im Cluster besitzen. Massenspektrometrisch wurden hierbei die Clusterfullerene mit einem Kohlenstoffkäfig C_{80} -I_h als Hauptprodukte der Synthese nachgewiesen. Zudem zeigte sich, dass bevorzugt das Metall mit dem kleineren Ionenradius in den Nitrid-Cluster eingebaut wird.

Eine Ausnahme stellt jedoch der Fall $M = \text{Tm}$ dar. Infolge der hohen dritten Ionisierungsenergie des Thuliums ist dessen Tendenz den Oxidationszustand +3 anzunehmen gering. Dieser ist allerdings für die Bildung von Nitrid-Clustern notwendig. Dementsprechend wurden für die neben Dysprosium auch Thullium enthaltenden Nitrid-Clusterfullerene deutlich niedrigere Ausbeuten verzeichnet.

In zwei bzw. drei chromatographischen Fraktionierungsschritten konnten die Verbindungen $\text{Dy}_2\text{MN}@C_{80}$ -I_h und $\text{DyM}_2\text{N}@C_{80}$ -I_h ($M = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$) isoliert werden. Einzig die Aufreinigung des Fullerenens $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}$ -I_h gelang nicht vollständig, sodass $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}$ -I_h und $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$ -I_h im Verhältnis 1 : 1,25 isoliert wurden.

Aufgrund der geringen Ausbeuten, war die Isolierung der Fullerene $\text{Dy}_x\text{Tm}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1, 2$) nicht erfolgreich.

Die spektroskopische Charakterisierung der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{MN}@C_{80}\text{-I}_h$ und $\text{DyM}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($M = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$) mittels UV-Vis-NIR-, Infrarot- und Raman-Spektroskopie bestätigte die ikosaedrische I_h -Symmetrie des C_{80} -Kohlenstoffkäfigs.

Die aufgenommenen UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren wiesen zudem im Wellenlängenbereich von 600 bis 700 nm eine Abhängigkeit der Absorptionsbanden von der Clusterzusammensetzung auf. Mit steigender Anzahl des Lanthanoids mit dem größerem Ionenradius im Nitrid-Cluster, wurde eine Verschiebung der Absorptionsmaxima zu höheren Wellenlängen beobachtet.

Die Wechselwirkungen zwischen dem Kohlenstoffkäfig und dem internen Nitrid-Cluster sind in allen untersuchten Clusterfullerenen $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1, 2$; $M = \text{Gd}, \text{Lu}$) aufgrund der sehr ähnlichen Ionenradien und molaren Massen vergleichbar. Die Schwingungsbanden der asymmetrischen Streckschwingung, welche die Metall-Stickstoff-Bindungssituation widerspiegeln, sowie die charakteristischen Raman-Banden der Metall-Käfig-Schwingungen, sind nahezu unabhängig von der Clusterzusammensetzung.

Anhand der magnetischen Charakterisierung der Nitrid-Clusterfullerene mittels DC-SQUID-Magnetometrie konnte der Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und dem magnetischen Verhalten der Fullerene beschrieben werden. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Nitrid-Clusterfullerene verhalten sich wie Einzelmolekülmagnete. Die endohedralen Fullerene $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}\text{-D}_{5h}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-D}_{5h}$ weisen eine verringerte Stabilität der Magnetisierung im Vergleich zu ihren Analoga mit I_h -Kohlenstoffkäfigsymmetrie auf. Dieser Effekt wird jedoch vom Einfluss der Kohlenstoffkäfiggröße überwogen. Sowohl für $\text{DySc}_2\text{N}@C_{68}$ als auch für $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{84}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{88}$ wurde eine deutliche Verringerung der Remanenz, der Blocktemperaturen und der Relaxationszeiten festgestellt. Als Ursache werden die veränderten Dy-N-Bindungslängen, welche als Folge der unterschiedlichen Käfiggrößen resultieren, diskutiert.

In diesem Zusammenhang ist die Isolierung und magnetische Beschreibung der Clusterfullerene $\text{DySc}_2\text{N}@C_{2n}$ ($2n = 78, 82 - 88$) bzw. $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{2n}$ ($2n = 78, 82, 86$) interessant. Unter Betrachtung der Käfigsymmetrien kann so ein detaillierterer Verlauf der magnetischen Charakteristika in Abhängigkeit der Käfiggröße erstellt und dessen Einfluss tiefgreifender beurteilt werden.

Das zweite Lanthanoid, welches neben Dysprosium als Cluster-bildendes Metall eingesetzt wurde, ruft eine drastische Änderung der magnetischen Eigenschaften hervor. Hierbei wirken sich die paramagnetischen Elemente Gadolinium und Erbium stark negativ auf die magnetische Remanenz aus. Die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ und $\text{Dy}_x\text{Er}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1, 2$) sind die schwächsten in dieser Arbeit untersuchten Einzelmolekülmagnete. Sie weisen dieses Verhalten erst bei Temperaturen unterhalb

von 2 K auf. Ein veränderter Kopplungsmechanismus der magnetischen Momente ist möglicherweise für diese Beobachtung verantwortlich. Die Aufklärung dieses Sachverhaltes sollte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein.

Ein ähnliches magnetisches Verhalten wie für $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80-I_h}$ und $\text{DySc}_2@C_{80-I_h}$ wurde für die Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N}@C_{80-I_h}$ ($x = 1, 2$) erfasst. Hierbei zeigt das Fulleren $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80-I_h}$ jedoch eine größere Remanenz als $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80-I_h}$. Diese Beobachtung ist auf die Verdünnung der Verbindung mit $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80-I_h}$ zurückzuführen. Die Carbid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80-I_h}$ und $-D_{5h}$ konnten ebenfalls als Einzelmolekülmagnete identifiziert werden. Obwohl beide Verbindungen sich lediglich durch die isoelektronische Ti-C-Clustereinheit von den Nitrid-Clusterfullerenen unterscheiden, ist deren Remanenz nur halb so groß. Im Gegensatz zu den Nitrid-Clusterfullerenen hat die Käfigsymmetrie jedoch keinen Einfluss auf das magnetische Verhalten dieser Carbid-Clusterfullerene.

Ein weiteres Kohlenstoffatom im Cluster, wie am Beispiel des Carbid-Clusterfullerens $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80-I_h}$ gezeigt, ruft eine weitere Abnahme der magnetischen Hysterese hervor. In der Reihe der betrachteten Carbid-Clusterfullerene ist $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80-I_h}$ daher der schwächste Einzelmolekülmagnet. Als Ursache für dieses Verhalten wird die veränderte Bindungssituation der Carbid-Cluster im Vergleich zu den Nitrid-Clusterfullerenen herangezogen.

In zukünftigen Arbeiten sollten die Relaxationsprozesse, welche an der Demagnetisierung der beschriebenen Verbindungen beteiligt sind, eingehender untersucht werden. Eine umfassende Beschreibung der Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Temperatur gelingt mittels AC-Suszeptibilitätsmessungen, welche jedoch hohe Probenvolumina erfordern.

Die Charakterisierung des Struktureinflusses auf die magnetischen Eigenschaften der Clusterfullerene sollte zudem ausgeweitet werden. Die Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{LuN}@C_{2n}$ und $\text{DyLu}_2\text{N}@C_{2n}$ ($2n > 80$), welche Kohlenstoffkäfige größer als C_{80} aufweisen und als Nebenprodukte der Fulleren-synthesen identifiziert wurden, bieten hierfür einen potenziellen Zugang. Der Effekt der Dy-N-Bindungslänge auf das magnetische Verhalten könnte mit Hilfe dieser Fullerene tiefergehend untersucht werden. Anhand der Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N}@C_{80-II}$ ($x = 1, 2$), deren Kohlenstoffkäfige womöglich eine D_{5h} -Isomerie besitzen, kann die Auswirkung der Käfiggeometrie auf die Eigenschaften als Einzelmolekülmagnet intensiver untersucht werden.

Diese Studien erfordern allerdings eine zeit- und arbeitsintensive Isolierung der einzelnen Fullerene. Daher sollte die zielgerichtete Synthese der zu untersuchenden Clusterfullerene und deren einfachere Isolierung das Ziel weiterer Arbeiten sein. Diese Entwicklungen sind erforderlich um das Potenzial, welches die Clusterfullerene als Einzelmolekülmagnete darstellen, ausschöpfen zu können.

7 Anhang

7.1 Arbeitstechniken und Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden ohne weitere Reinigungsschritte direkt zur Synthese eingesetzt. Sie sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Die aufgeführten Metalle wurden in Pulverform eingesetzt. Alle Chemikalien, mit Ausnahme der Lösungsmittel und des Schwefels, wurden unter Inertgas in einer Glovebox¹ gelagert.

Tab. 7.1 Darstellung der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Reinheit	Summenformel	CAS-Nummer	molare Masse M [g mol ⁻¹]	Hersteller
Aceton	technisch	C ₃ H ₆ O	67-64-1	58,08	Bernd Kraft
Aceton	≥ 99,9 %	C ₃ H ₆ O	67-64-1	58,08	Sigma-Aldrich
Dysprosium	99,9 %	Dy	7429-91-6	162,50	MaTeck
Erbium	99,9 %	Er	7440-52-0	167,26	MaTeck
Gadolinium	99,9 %	Gd	7440-54-2	157,25	MaTeck
Graphitstäbe	99,9995 %	C		12,00	Alfa Aesar
Guanidiniumthiocyanat	99 %	C ₂ H ₆ N ₄ S	593-84-0	118,16	Alfa Aesar
n-Hexan	99,0 %	C ₆ H ₁₄	110-54-3	86,18	Merck
Kohlenstoffdisulfid	>99,9 %	CS ₂	75-15-0	76,14	Sigma-Aldrich
Spektralkohle-Pulver		C		12,00	Ringsdorff
Melamin	99 %	C ₃ H ₆ N ₆	108-78-1	126,12	Alfa Aesar
Lutetium	99,9 %	Lu	7439-94-3	174,97	MaTeck
Scandium	99,9 %	Sc	7440-20-2	44,96	MaTeck
Schwefel	99,998 %	S	7704-34-9	32,06	Sigma-Aldrich
Thullium	99,9 %	Tm	7440-30-4	168,93	MaTeck
Toluol (ROTISOLV®)	≥99,8 %	C ₇ H ₈	108-88-3	92,14	Roth GmbH
Toluol (SPECTRO-NORM®)	99,8 %	C ₇ H ₈	108-88-3	92,14	VWR Chemicals

¹Modell Labmaster 130 der Firma MBraun GmbH, Garching; betrieben mit Reinstargon (≥99,999 %)

7.2 Experimentelle Details

7.2.1 Synthese der endohedralen Nitrid-Clusterfullerene

Die endohedralen Nitrid-Clusterfullerene wurden über ein modifiziertes Krätschmer-Huffman-Verfahren hergestellt, das auf der Verdampfung von Graphitstäben im Lichtbogen unter Heliumatmosphäre basiert. Die dafür verwendete Apparatur wurde am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW Dresden) konstruiert und gefertigt. Abbildung 7.1 zeigt den schematischen Aufbau des Krätschmer-Huffman-Generators.

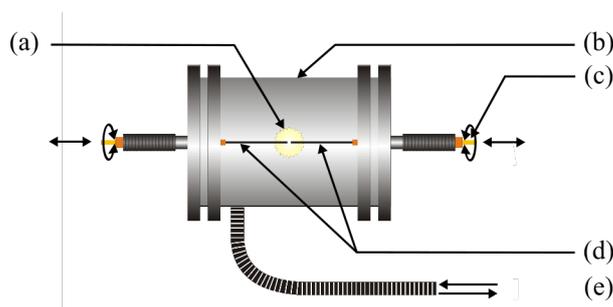


Abb. 7.1 Schematischer Aufbau des verwendeten Krätschmer-Huffman-Generators, (a) Lichtbogen, (b) wassergekühlte Kammer, (c) Stromversorgung, (d) Graphit-elektroden, (e) Evakuierung über Vakuumpumpe [268].

Der Generator besteht aus einer zylindrischen Doppelwandkammer (s. Abb. 7.1b), die auf beiden Seiten jeweils eine horizontal und axial bewegliche Haltevorrichtung für einen Graphitstab besitzt (s. Abb. 7.1d). Die Graphitstäbe stellen während der Synthese die Elektroden dar. Sowohl die Kammer als auch die Elektrodenhalterungen sind wassergekühlt. Der Generator hat zusätzlich einen Heliumanschluss und kann mittels Vakuumpumpe evakuiert werden (s. Abb. 7.1e).

Für die Synthese der endohedralen Nitrid-Clusterfullerene wurden zwei Graphitstäbe (Länge: 100 mm, Durchmesser: 6 mm) mit konzentrischer Bohrung (Länge: 60 mm, Durchmesser: 4 mm) unter Inertgasatmosphäre mit einem Gemisch aus zwei verschiedenen Metallen (M_1 und M_2), einer Stickstoffquelle und Graphitpulver befüllt. Das molare Verhältnis der Ausgangsstoffe betrug $M_1 : M_2 : N : C = 1 : 1 : 10 : 15$. Als Stickstoffquellen wurden Melamin und Guanidiniumthiocyanat eingesetzt.

Die Stoffmenge der Metalle im Reaktionsgemisch betrug jeweils $n = 0,01$ mol. Aus Tabelle 7.2 können die eingesetzten Stoffmengen von Melamin bzw. Guanidiniumthiocyanat und dem Graphitpulver entnommen werden.

Tab. 7.2 Darstellung der berechneten Stoffmengen im Reaktionsgemisch.

	Metalle		Stickstoff	Kohlenstoff
	M ₁	M ₂	N	C
$M_1 : M_2 : N : C$	1	1	10	15
			Melamin	Guanidinium-thiocyanat
$M_1 : M_2 : N - Quelle : C$	1	1	¹⁰ / ₆	¹⁰ / ₄
n [mol]	0,01	0,01	0,017	0,025
				0,15

Die zur Synthese der endohedralen Clusterfullerene eingesetzten Metallpulver und die Einwaagen der Komponenten für das Reaktionsgemisch sind in Tabelle 7.3 aufgeführt. Die Massen wurden mit einer Genauigkeit von ± 3 mg abgewogen. Mit einem Gemisch aus den in Tabelle 7.3 aufgelisteten Massen konnten circa acht Graphitstäbe befüllt werden.

Tab. 7.3 Aufführung der verwendeten Metalle und Einwaagen der Komponenten für das Reaktionsgemisch.

M ₁	M ₂	m _{M₁} [g]	m _{M₂} [g]	N-Quelle	m _{N-Quelle} [g]	m _C [g]
Dy	Sc	1,625	0,450	Guanidinium-thiocyanat	2,954	1,8
Dy	Sc	1,625	0,450	} Melamin	2,102	1,8
Dy	Tm	1,625	1,689			
Dy	Gd	1,625	1,573			
Dy	Er	1,625	1,673			
Dy	Lu	1,625	1,750			

Die befüllten Graphitstäbe wurden horizontal in die Haltevorrichtungen des Fulleren-generators eingespannt und die Apparatur bis zu einem Druck von unter $5 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert. Um Restfeuchtigkeit und flüchtige Verunreinigungen zu entfernen, wurden die Graphitstäbe in einer Heliumatmosphäre von 50 mbar und einer Stromstärke von 10 A für 20 min vorgeheizt. Anschließend wurde der Generator bis zu einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar für 1 h evakuiert.

Die endohedralen Clusterfullerene wurden in einer Atmosphäre von 200 mbar Helium synthetisiert. Durch Anlegen eines Gleichstromes von 100 A für 60 s wurde das Graphit an den Elektrodenspitzen verdampft und lagerte sich an den kälteren Seitenwänden des Fulleren-generators ab. Die Polarität der beiden Graphitelektroden wurde zwischen den Impulsen umgeschaltet um einen gleichmäßigen Verbrauch der Elektroden zu ermög-

lichen. Insgesamt waren zwischen 10 und 16 Impulse für eine Synthese notwendig bis die befüllten Bereiche der Graphitelektrode verbraucht waren. Zwischen den Impulsen wurde eine Pause von 3 bis 5 Minuten eingehalten um eine Abkühlung des Fulleregenerators zu gewährleisten.

Nach der Fullersynthese wurde der Generator erneut für 15 min auf einen Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar evakuiert und anschließend belüftet. Der entstandene Kohlenstoffruß wurde mit einem Pinsel vorsichtig von den Generatorwänden entfernt und in einer Extraktionshülse aus Cellulose gesammelt.

7.2.2 Extraktion und Aufbereitung der Nitrid-Clusterfullerene

An die Synthese der endohedralen Nitrid-Clusterfullerene über das Krätschmer-Huffman-Verfahren schlossen sich zwei Extraktionsschritte an. Über eine Soxhlet-Extraktion² mit Aceton für 1,5 h wurden Nichtfullerenprodukte entfernt. Anschließend wurde die Extraktionshülse für 1 h im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Im zweiten Extraktionsschritt wurde der Kohlenstoffruß für 20 h mittels Kohlenstoffdisulfid, CS_2 , extrahiert. Leere und endohedrale Fullerene lösten sich im CS_2 und reicherten sich an. Nach der Extraktion wurde das CS_2 destilliert und im N_2 - Strom verblasen. Der Fullerenextrakt wurde erneut mehrmals mit Aceton gewaschen bis der Überstand farblos war und anschließend in 20 ml Toluol für 15 min im Ultraschallbad gelöst. Über einen $0,2 \mu\text{m}$ PTFE-Filter wurden ungelöste Partikel aus der Lösung entfernt.

7.2.3 Chromatographische Reinigung

Für die Separierung und Isolierung der bei der Synthese entstandenen Fullerene diente die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (High Performance Liquid Chromatography, HPLC).

Die Aufnahme der Chromatogramme des Rußextraktes (Injektionsvolumen $V = 800 \mu\text{l}$) und die analytische Fraktionierung der Fullerene (Injektionsvolumen $V = 200 \mu\text{l}$) gelang über zwei aufeinander folgender $4,6 \text{ mm} \cdot 250 \text{ mm}$ Cosmosil BuckyPrep-Säulen von Nacalai Tesque und Toluol als Elutionsmittel ($\dot{V} = 1,6 \text{ ml min}^{-1}$, $\vartheta = 40^\circ\text{C}$) an einer HPLC-Anlage der Agilent 1100er Serie von Agilent Technologies. Die Fullerene wurden mit einem Dioden-Array Multiwellenlängen-Detektor bei einer Wellenlänge von $\lambda = 320 \text{ nm}$ detektiert. Die Aufnahme und Auswertung der Chromatogramme erfolgte

²Bei der Fest-Flüssig-Extraktion mit einer Soxhlet-Apparatur wird das im Kolben befindliche Extraktionsmittel teilweise verdampft. Das Kondensat tropft in die Extraktionshülse, in der sich die zu extrahierende Substanz befindet. Über ein Heberrohr fließt die Flüssigkeit als Extrakt zurück in den Kolben. Der kontinuierliche Rückfluss führt zu einer Anreicherung der abzutrennenden Komponente im Lösungsmittel [282].

mit der Software ChemStation von Agilent Technologies.

Ausgewählte Fullerenfraktionen wurden mit der Recycling-HPLC gereinigt und isoliert. An einem HPLC-System von SunChrom diente eine semipräparative 10 mm · 250 mm Comosil BuckyPrep-Säule von Nacalai Tesque (Toluol, $\dot{V} = 1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $\vartheta = 25^\circ\text{C}$) als chromatographische Säule. Bei einer Wellenlänge von $\lambda = 320 \text{ nm}$ wurden die Fullerene mit dem SunChrom UV-Vis Detector SpectraFlow 501 nachgewiesen. Zur Aufnahme der Chromatogramme wurde die Software PrepCon 5 von SCPA (Software für Chromatographie und Prozessanalytik GmbH) verwendet.

7.2.4 Massenspektrometrische Untersuchung

Die Massenspektren wurden an dem MALDI-TOF (Matrix-assisted-Laser-Desorption / Ionization-Time of Flight) Massenspektrometer Autoflex Speed der Firma Bruker Daltonics aufgenommen. Die Ionisierung gelang über einen UV-Laser und mit einem Flash-Detector™, kombiniert mit 4GHz Digitalisierern, wurden die Fullerene detektiert. Die Spektren wurden mit der Software FlexControl 3.4 aufgenommen und mit der Software FlexAnalysis von Bruker Daltonics ausgewertet.

Die in Toluol gelöste Probe wurde mittels Mikroliterpipette auf eine Massenplatte (Bruker) getropft und das Toluol evaporiert. Proben mit hoher Konzentration wurden ohne Matrix direkt auf die Massenplatte getropft und vermessen. Für Proben mit einer geringeren Konzentration wurde die Möglichkeit der Signalverstärkung über eine Schwefel-Matrix genutzt. Hierfür wurde zunächst Schwefel in Toluol gelöst. Die Schwefel-Toluol-Lösung wurde auf die Massenplatte gegeben und nach Verdampfen des Toluols konnte die Probe aufgetropft werden. Die Aufnahme der Proben in Schwefel-Matrix erfolgte analog zu Matrix-freien Proben.

Die Proben des hochkonzentrierten Fullerenextraktes wurden mit einer Abschwächung des Laserstrahls auf 20 - 30 % der Ausgangsintensität aufgenommen. Proben in Matrix wurden bei 40 - 60 % Laserleistung vermessen. Bei allen Massenspektren betrug die Wiederholungsfrequenz des Lasers 500 Hz und es wurden 4000 Laserpulse pro Messung akkumuliert.

Theoretische Massenspektren wurden mit dem Programm Molecular Weight Calculator von Matthew Monroe (Version 6.50, November 2014) berechnet.

7.2.5 Spektroskopische Charakterisierung

UV-Vis-NIR-Spektroskopie

Die UV-Vis-NIR Spektren wurden bei Raumtemperatur in Toluol mit dem UV-3101-PC UV-Vis-NIR Scanning Spektrophotometer der Firma Shimadzu aufgenommen. Die Fullerenproben wurden in Präzisionsküvetten aus Quarzglas (SUPRASIL®) mit einer Schichtdicke von 10 mm vermessen. Die Absorption der Proben wurde alle 2 nm im Wellenlängenbereich von 280 bis 2000 nm aufgenommen.

Als Lichtquellen dienten eine Wolframlampe (ab 360 nm) und eine Deuteriumlampe (280 - 360 nm). Der Wechsel der Lichtquellen erfolgte bei 360 nm. Als Detektoren kamen ein PbS-Detektor (NIR-Bereich) und ein Photonenvervielfacher (UV-Vis-Bereich) zum Einsatz. Zwischen den Detektoren wurde bei einer Wellenlänge von 830 nm gewechselt.

Zur Aufnahme der UV-Vis-NIR Spektren wurde die Software UV Probe Version 2.33 verwendet.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem Vertex 80V FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker unter Vakuum und bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Proben wurden auf einer KBr-Tablette präpariert. Hierfür wurden die Proben zunächst mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend als toluolische Lösung mittels Kapillare auf kommerzielle KBr-Tabletten (Korth Kristalle GmbH) aufgetropft. Nach dem Auftropfen wurden die Proben erneut mit Aceton gewaschen und um Toluolreste zu entfernen anschließend für 10 h bei 180°C im Rohrofen geheizt.

Für jedes Spektrum wurden 500 Scans mit einer Auflösung von 2 cm⁻¹ im Bereich von 4000 bis 400 cm⁻¹ akkumuliert. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm Opus von Bruker.

Raman-Spektroskopie

Alle Raman-Spektren wurden mit einem T64000 Raman-Spektrometer von Jobin Yvon aufgenommen. Die Probenaufnahme erfolgt in einer Makrokammer unter Vakuum im Kryostat (Janis ST100) bei einer Kryostattemperatur von 78 K.

Die Proben wurden auf kommerziellen KBr-Tabletten präpariert (s. IR-Spektroskopie). Die Spektren wurden mit einem Argonlaser bei einer Wellenlänge von $\lambda = 515$ nm und einem Farbstofflaser im roten Wellenlängenbereich (Sira) bei einer Wellenlänge von $\lambda = 660$ nm aufgenommen.

Aufnahme und Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm LabSpec von Jobin Yvon.

7.2.6 Magnetische Charakterisierung

Die magnetische Charakterisierung der Proben wurde an einem MPMS SQUID VSM dc Magnetometer der Firma Quantum Design durchgeführt.

Die magnetischen Eigenschaften wurden im Bereich von -7 bis 7 T mit einer Änderung des Magnetfelds von 5 mT s^{-1} im Temperaturbereich von 1,8 - 12 K aufgenommen. Zur Aufnahme der magnetischen Messungen wurde die Software MPMS MultiVu Application von Quantum Design verwendet.

Die Proben wurden aus toluolischer Lösung unter einem Stickstoffstrom in einem Probenhalter (Polypropylen) präpariert und anschließend für 24 h im Vakuum aufbewahrt.

Tab. 7.5 Schwingungsbanden der Raman-Spektren der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1, 2$; $\text{M} = \text{Gd}, \text{Lu}$); Anregungswellenlänge $\lambda = 660$ nm und $\lambda = 514$ nm; s - stark, m - mittel, sh - Schulter, w - wenig stark.

$\text{Dy}_2\text{GdN}@C_{80}\text{-I}_h$		$\text{DyGd}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$		$\text{Dy}_2\text{LuN}@C_{80}\text{-I}_h$		[$\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h + \text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$]	
660 nm	514 nm	660 nm	514 nm	660 nm	514 nm	660 nm	514 nm
-	83 w	-	82 w	-	80 w	-	84 w
162 m	163 m	163 m	163 m	160 m	163 m	155 m	161 m
233 s	233 s	234 s	232 s	-	227 sh	-	227 sh
264 s	264 m	264 m	264 m	-	-	-	212 w
296 w	298 m	299 m	295 m	231 s	-	234 s	-
311 w	312 w	311 w	312 w	-	238 s	239 sh	240 s
342 m	343 w	342 w	343 w	255 sh	-	250 sh	-
359 m	360 w	358 m	360 m	262 s	269 m	262 s	268 m
379 m	380 m	378 m	377 m	296 m	300 m	295 m	301 m
399 s	401 m	400 s	399 m	307 m	315 m	309 m	316 m
430 s	430 m	430 s	430 m	342 m	346 w	344 m	349 w
484 m	483 w	483 m	482 m	356 s	360 w	353 s	359 w
503 w	503 m	502 w	502 m	377 s	389 s	371 s	379 s
542 m	543 m	542 m	540 s	395 w	398 m	397 w	400 m
556 w	554 w	555 w	555 w	429 m	427 m	425 m	430 m
586 w	588 w	584 w	586 w	454 sh	456 sh	449 sh	455 sh
-	601 w	-	600 w	461 m	466 m	456 m	463 m
627 s	627 s	626 s	627 s	479 m	485 m	476 m	488 m
650 s	651 s	648 s	649 s	495 m	-	497 m	-
662 w	663 w	661 w	660 w	504 m	509 m	507 m	511 m
673 m	675 m	672 m	675 m	541 w	548 w	541 w	544 w
685 s	687 w	684 s	685 w	554 m	560 w	553 m	559 w
707 s	711 w	706 s	706 w	578 m	584 w	571 m	579 w
742 w	735 w	736 w	735 w	598 w	603 w	594 w	599 w
750 m	752 s	750 m	749 s	624 m	629 m	632 m	627 m
769 s	769 m	768 s	768 m	649 s	654 m	650 s	653 m
784 s	783 m	783 s	784 m	662 w	-	664 w	-
797 s	-	796 s	795 m	671 m	678 m	678 m	681 m
803 sh	803 s	803 sh	803 s	683 m	-	685 m	-
816 w	819 w	815 w	815 w	706 s	-	705 s	-
850 m	848 w	848 m	848 w	-	721 w	-	721 w

Tab. 7.5 Schwingungsbanden der Raman-Spektren der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1, 2$; $M = \text{Lu, Gd}$); Fortsetzung.

$\text{Dy}_2\text{GdN}@C_{80}\text{-I}_h$		$\text{DyGd}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$		$\text{Dy}_2\text{LuN}@C_{80}\text{-I}_h$		[$\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h + \text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$]	
660 nm	514 nm	660 nm	514 nm	660 nm	514 nm	660 nm	514 nm
889 w	-	889 w	-	747 s	-	747 s	-
994 w	994 m	992 w	993 m	750 sh	755 m	752 sh	757 m
-	1002 m	-	1002 m	768 s	771 m	768 s	772 m
1019 s	-	1018 s	-	782 s	786 m	783 s	787 m
1033 m	1031 w	1032 m	1026 w	792 s	797 sh	792 s	797 sh
1052 w	-	1052 w	-	800 s	805 s	802 s	807 s
1108 w	-	1107 w	1105	818 m	822 w	820 m	825 w
-	1124 w	-	1122 w	851 m	855 w	854 m	857 w
1140 m	-	1139 m	1140 w	995 w	1007 m	1001 w	1007 m
1154 s	1156 s	1153 s	1154 s	1022 s	-	1026 s	-
1177 m	1175 m	1177 m	1175 m	1033 m	1033 m	1033 m	1038 m
1196 w	1197 w	1193 w	1195 w	1110 w	1118 w	-	-
1215 s	1216 m	1213 s	1214 m	1142 m	-	1144 m	-
1237 w	1238 m	1236 w	1235 m	1158 m	1161 s	1161 m	1165 s
1250 s	1249 s	1249 s	1247 s	1180 m	1185 m	1182 m	1188 m
1267 w	-	1266 w	-	1198 w	1200 w	1200 w	1203 w
1286 m	1286 s	1286 m	1286 s	1217 m	1221 w	1227 m	1224 w
1323 m	1324 s	1321 m	1320 s	1229 m	1233 w	1234 m	1237 w
1355 s	1358 s	1352 s	1356 s	1251 s	1255 s	1254 s	1260 s
1377 m	1377 s	1376 m	1377 s	1285 s	1291 s	1287 s	1298 s
1403 w	1404 m	1402 w	1401 m	1329 m	1332 s	1334 m	1338 s
1412 m	-	1412 m	-	1366 s	1370 s	1371 s	1374 s
1419 m	1423 s	1418 m	1420 s	1411 m	1411 s	1412 m	1415 s
1435 m	1432 s	1432 w	1430 s	1423 m	1428 s	1426 m	1433 s
-	1447 s	-	1444 s	1440 m	1440 s	-	-
1454 w	1454 s	1453 w	1454 s	-	1452 s	-	1460 s
1467 w	1468 m	1468 w	1468 m	-	1471 s	-	1473 s
1489 s	1488 s	1488 s	1488 s	1490 m	1495 s	1493 m	1498 s
1510 sh	1512 sh	1510 sh	1510 s	1509 sh	1514 sh	1509 sh	1516 sh
1527 s	1528 s	1527 s	1526 s	1527 s	1531 s	1531 s	1532 s

Tab. 7.6 Magnetische Eigenschaften der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{2n}$ ($x = 1, 2$; $2n = 68, 80, 84, 88$); die Koerzitivfeldstärke H_c wurde bei $T = 1,8$ K bestimmt.

Fulleren	T_B [K]	H_c [T]	H [T]	T [K]	T^{-1} [K ⁻¹]	τ [s]	st. Abw. [s]	β	U_{eff} [K]	τ_0 [s]
$\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-I}_h$	8,0	0,7	0	1,80	0,56	5107	73	0,65	$10,7 \pm 0,3$	$11,9 \pm 1,5$
				1,90	0,53	3358	16	0,66	$10,7 \pm 0,3$	$11,9 \pm 1,5$
				2,00	0,50	2357	10	0,69	$10,7 \pm 0,3$	$11,9 \pm 1,5$
				2,10	0,48	1872	4	0,69	$10,7 \pm 0,3$	$11,9 \pm 1,5$
				2,20	0,45	1492	3	0,71	$10,7 \pm 0,3$	$11,9 \pm 1,5$
				2,35	0,43	1148	0,9	0,72	$10,7 \pm 0,3$	$11,9 \pm 1,5$
				2,50	0,40	900	0,6	0,74	$10,7 \pm 0,3$	$11,9 \pm 1,5$
				2,70	0,37	696	0,3	0,74	$10,7 \pm 0,3$	$11,9 \pm 1,5$
				3,00	0,33	496	0,2	0,76	$10,7 \pm 0,3$	$11,9 \pm 1,5$
				3,45	0,29	316	0,1	0,77	$10,7 \pm 0,3$	$11,9 \pm 1,5$
				3,80	0,26	233	0,3	0,80	$10,7 \pm 0,3$	$11,9 \pm 1,5$
$\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-D}_{5h}$	5,4	0,5	0	1,80	0,56	218	5	0,55	-	-
$\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$	7,0	0	0,2	1,80	0,56	510687	9860	0,5	$23,44 \pm 1,36$	$0,61 \pm 0,36$
				2,00	0,50	70839	1089	0,55	$23,44 \pm 1,36$	$0,61 \pm 0,36$
				2,20	0,45	20524	891	0,61	$23,44 \pm 1,36$	$0,61 \pm 0,36$
				2,50	0,40	7589	76	0,61	$23,44 \pm 1,36$	$0,61 \pm 0,36$
				3,00	0,33	1461	9	0,74	$23,44 \pm 1,36$	$0,61 \pm 0,36$
				3,80	0,26	342	0,5	0,74	$23,44 \pm 1,36$	$0,61 \pm 0,36$
$\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}\text{-D}_{5h}$	5,9	0	0,3	1,80	0,56	5302	4	0,67	$24,07 \pm 4,54$	$0,01 \pm 0,02$
				2,00	0,50	2310	1	0,48	$24,07 \pm 4,54$	$0,01 \pm 0,02$
				2,18	0,46	534	3	0,35	$24,07 \pm 4,54$	$0,01 \pm 0,02$
				2,35	0,43	86	2	0,28	$24,07 \pm 4,54$	$0,01 \pm 0,02$
$\text{DySc}_2\text{N}@C_{68}$	3,8	0	0,3	1,80	0,56	274	49	0,80	$12,45 \pm 1,18$	$0,27 \pm 0,16$
				2,00	0,50	127	130	0,74	$12,45 \pm 1,18$	$0,27 \pm 0,16$
				2,18	0,46	85	178	0,75	$12,45 \pm 1,18$	$0,27 \pm 0,16$
$\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{84}$	3,3	0,3	0	1,80	0,56	<100	-	-	-	-
$\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{88}$	<2,0	0,3	0	1,80	0,56	<100	-	-	-	-

Tab. 7.7 Magnetische Eigenschaften der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$ ($x = 1, 2$; $M = \text{Gd, Er, Lu}$); die Koerzitivfeldstärke H_c wurde für $M = \text{Lu}$ bei $T = 1,8 \text{ K}$ und für $M = \text{Gd, Er}$ bei $T = 0,42 \text{ K}$ bestimmt.

Fulleren	T_B [K]	H_c [T]	H [T]	T [K]	T^{-1} [K $^{-1}$]	τ [s]	st. Abw. [s]	β	U_{eff} [K]	τ_0 [s]
$\text{Dy}_2\text{GdN}@C_{80}\text{-I}_h$	<2,0	0,2	0	0,42	2,38	2853	84	0,44	$3,71 \pm 0,41$	$0,45 \pm 0,42$
				0,45	2,22	1874	28	0,50	$3,71 \pm 0,41$	$0,45 \pm 0,42$
				0,50	2,00	720	12	0,49	$3,71 \pm 0,41$	$0,45 \pm 0,42$
$\text{DyGd}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$	<2,0	0,03	0,3	0,42	2,38	<100	-	-	-	-
$\text{Dy}_2\text{ErN}@C_{80}\text{-I}_h$	<2,0	0,06	0	0,42	2,38	<100	-	-	-	-
$\text{DyEr}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$	<2,0	0,01	0,3	0,42	2,38	<100	-	-	-	-
$\text{Dy}_2\text{LuN}@C_{80}\text{-I}_h$	7,8	0,7	0	1,80	0,56	3508	2	0,72	$7,78 \pm 0,15$	$46,97 \pm 3,36$
				2,00	0,50	2299	2	0,69	$7,78 \pm 0,15$	$46,97 \pm 3,36$
				2,18	0,46	1687	2	0,68	$7,78 \pm 0,15$	$46,97 \pm 3,36$
				2,35	0,43	1268	2	0,66	$7,78 \pm 0,15$	$46,97 \pm 3,36$
				2,86	0,35	553	7	0,64	$7,78 \pm 0,15$	$46,97 \pm 3,36$
				3,18	0,31	322	6	0,62	$7,78 \pm 0,15$	$46,97 \pm 3,36$
				3,64	0,27	119	2	0,56	$7,78 \pm 0,15$	$46,97 \pm 3,36$
[$\text{DyLu}_2\text{N}@C_{80}\text{-I}_h +$ $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$]	7,5	0,8	0,3	1,80	0,56	285658	4850	0,43	$17,78 \pm 0,21$	$14,66 \pm 1,52$
				2,00	0,50	107965	778	0,48	$17,78 \pm 0,21$	$14,66 \pm 1,52$
				2,18	0,46	49951	430	0,56	$17,78 \pm 0,21$	$14,66 \pm 1,52$
				2,35	0,43	28699	77	0,61	$17,78 \pm 0,21$	$14,66 \pm 1,52$
				2,86	0,35	7459	4	0,69	$17,78 \pm 0,21$	$14,66 \pm 1,52$
				3,18	0,31	3764	5	0,67	$17,78 \pm 0,21$	$14,66 \pm 1,52$
				3,64	0,27	1478	4	0,66	$17,78 \pm 0,21$	$14,66 \pm 1,52$
				4,00	0,25	735	2	0,64	$17,78 \pm 0,21$	$14,66 \pm 1,52$

Tab. 7.8 Magnetische Eigenschaften der Carbid-Clusterfullerene $\text{Dy}_2\text{TiC}_x@C_{80}$ ($x = 1, 2$); die Koerzitivfeldstärke H_c wurde bei $T = 1,8 \text{ K}$ bestimmt.

Fulleren	T_B [K]	H_c [T]	H [T]	T [K]	T^{-1} [K $^{-1}$]	τ [s]	st. Abw. [s]	β	U_{eff} [K]	τ_0 [s]
$\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}_h$	<2,0	0,3	0	1,80	0,56	<100	-	-	-	-
$\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-D}_{5h}$	<2,0	0,3	0	1,80	0,56	<100	-	-	-	-
$\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}_h$	<2,0	0,02	0	1,80	0,56	<100	-	-	-	-

Abkürzungsverzeichnis

ν_{as}	asymmetrische Valenzschwingung, IR-Spektroskopie
AC	alternating current, Wechselstrom
C_{2n}	Fullerenkäfig mit 2n Kohlenstoffatomen
CAPTEAR ..	Chemically Adjusting Plasma Temperature, Energy and Reactivity, Methode zur Herstellung von Clusterfullerenen
DC	direct current, Gleichstrom
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOTA	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraessigsäure
DTPA	Diethylentriaminpentaessigsäure
FC	field-cooled, im Magnetfeld abgekühlte Probe
FT	Fourier-Transformation
HPLC	High Performance Liquid Chromatographie, Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
IPR	isolated pentagon rule, Regel der isolierten Fünfecke
IR	Infrarot
m	mittel, Intensität der Banden in der IR-Spektroskopie
M	Metall
MALDI	Matrix-assisted Laser Desorption / Ionization, Matrix-unterstützte Laser-Desorption / Ionisation
MRT	Magnetresonanztomographie
MS	Massenspektrometrie
NIR	nahes Infrarot
NMR	nuclear magnetic resonance, Kernspinresonanz
PTFE	Polytetrafluorethylen, Teflon
s	stark, Intensität der Banden in der IR-Spektroskopie
SAFA	Stir and Filter Approach, Methode zur Trennung von Fullerenen
sh	Schulter, Banden in der IR-Spektroskopie
SMM	single-molecule magnet, Einzelmolekülmagnet
st. Abw.	Standardabweichung
SQUID	superconducting quantum interferenc device, supraleitende Quantuminferenzeinheit

TNT	trimetallischer Nitridtemplatprozess, Methode zur Herstellung von Clusterfullerenen
TOF	time of flight, Flugzeitanalyse
UV	ultraviolett
Vis	visible, sichtbares Licht
w	wenig intensiv, Intensität der Banden in der IR-Spektroskopie
XMCD	X-ray magnetic circular dichroism, Röntgendiffraktion
ZFC	Zero-field-cooled, ohne Magnetfeld abgekühlte Probe

Literatur

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- [2] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7779–7780.
- [3] J. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078–2085.
- [4] R. Westerström, J. Dreiser, C. Piamonteze, M. Muntwiler, S. Weyeneth, H. Brune, S. Rusponi, F. Nolting, A. A. Popov, S. Yang, L. Dunsch, T. Greber, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9840–9843.
- [5] R. Westerström, J. Dreiser, C. Piamonteze, M. Muntwiler, S. Weyeneth, K. Krämer, S.-X. Liu, S. Decurtins, A. Popov, S. Yang, L. Dunsch, T. Greber, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 060406.
- [6] V. Vieru, L. Ungur, L. F. Chibotaru, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 3565–3569.
- [7] F. Cimpoesu, N. Dragoie, H. Ramanantoanina, W. Urland, C. Daul, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11337–11348.
- [8] J. Luzon, R. Sessoli, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13556–13567.
- [9] K. Junghans, C. Schlesier, A. Kostanyan, N. A. Samoylova, Q. Deng, M. Rosenkranz, S. Schiemenz, R. Westerström, T. Greber, B. Büchner, A. A. Popov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1–6.
- [10] K. Junghans, Diss., Technische Universität Dresden, **2017**.
- [11] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, C. L. P. F., J. Fure, L. Wang, J. M. Alford, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7564–7568.
- [12] L. Soderholm, P. Wurz, K. R. Lykke, D. H. Parker, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7153–7156.
- [13] C.-H. Park, B. Wells, J. DiCarlo, Z.-X. Shen, J. R. Salem, D. S. Bethune, C. S. Yannoni, R. D. Johnson, M. S. de Vries, C. Booth, F. Bridges, P. Pianetta, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 196–201.
- [14] N. Nomura, Y. Nakao, K. Kikuchi, Y. Achiba, *Physica B* **1995**, *208 & 209*, 539–540.

- [15] R. Beyers, C. H. Kiang, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. Devries, C. S. Yannoni, D. S. Bethune, H. C. Dorn, P. Burbank, K. Harich, S. Stevenson, *Nature* **1994**, *370*, 196–199.
- [16] H. Shinohara, N. Hayashi, H. Sato, Y. S.X.-D. Wang, T. Hashizume, T. Sakurai, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13438–13440.
- [17] M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno, H. Shinohara, *Nature* **1995**, *377*, 46–49.
- [18] K. Kobayashi, S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 325–329.
- [19] T. Akasaka, T. Wakahara, S. Nagase, K. Kobayashi, M. Waelchli, K. Yamamoto, M. Kondo, S. Shirakura, S. Okubo, Y. Maeda, T. Kato, M. Kako, Y. Nakadaira, R. Nagahata, X. Gao, E. V. Caemelbecke, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9316–9317.
- [20] T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi, M. Wälchli, K. Yamamoto, H. Funasaka, M. Kako, T. Hoshino, T. Erata, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1643–1645.
- [21] E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, A. Taninaka, H. Shinohara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2998–2999.
- [22] A. A. Popov, S. Yang, L. Dunsch, *Chem. Rev.* **2013**, 5989–6113.
- [23] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 843–892.
- [24] C.-R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 411–413.
- [25] N. Tagmatarchis, E. Aslanis, K. Prassides, H. Shinohara, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2374–2379.
- [26] Y. Lian, Z. Shi, X. Zhou, Z. Gu, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1704–1714.
- [27] A. A. Popov, L. Zhang, L. Dunsch, *ACS Nano* **2004**, *4*, 795–802.
- [28] S. Yang, L. Dunsch, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1321–1324.
- [29] Y. Iiduka, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Tschiya, A. Sakuraba, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, T. Kato, M. T. H. Liu, N. Mizorogi, S. Kobayashi, K. and Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12500–12501.
- [30] W. Xu, L. Feng, M. Calvaresi, J. Liu, Y. Liu, B. Niu, Z. Shi, Y. Lian, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4187–4190.
- [31] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.

- [32] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, C. F., M. R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M. M. Olmstead, K. Maitra, A. J. Fisher, A. L. Balch, H. C. Dorn, *Nature* **1999**, *401*, 55–57.
- [33] M. Krause, F. Ziegls, A. A. Popov, L. Dunsch, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 537–540.
- [34] B. Q. Mercado, M. M. Olmstead, C. M. Beavers, M. L. Easterling, S. Stevenson, M. A. Mackey, C. E. Coumbe, J. D. Phillips, J. P. Phillips, J. M. Poblet, A. L. Balch, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 279–281.
- [35] L. Dunsch, S. Yang, L. Zhang, A. Svitova, S. Oswald, A. A. Popov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5413–5421.
- [36] T.-S. Wang, F. Feng, J.-Y. Wu, W. Xu, J.-F. Xiang, K. Tan, Y.-H. Ma, J.-P. Zheng, L. Jiang, X. Lu, C.-Y. Shu, C.-R. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16362–16364.
- [37] S. Stevenson, J. P. Phillips, J. E. Reid, M. M. Olmstead, S. P. Rath, A. L. Balch, *Chem. Commun.* **2004**, 2814–2815.
- [38] T. Zuo, C. M. Beavers, J. C. Duchamp, A. Campbell, H. C. Dorn, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2035–2043.
- [39] S. Yang, S. Troyanov, A. A. Popov, M. Krause, L. Dunsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16733–16739.
- [40] T. Zuo, M. M. Olmstead, C. M. Beavers, A. L. Balch, G. Wang, G. T. Yee, C. Shu, L. Xu, B. Elliott, L. Echegoyen, J. C. Duchamp, H. C. Dorn, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5234–5244.
- [41] S. Stevenson, H. M. Lee, M. M. Olmstead, C. Kozikowski, P. Stevenson, A. L. Balch, *Chem. - Eur. J.* **2002**, *8*, 4528–4535.
- [42] M. M. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias, J. C. Duchamp, S. Stevenson, H. C. Dorn, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12220–12226.
- [43] S. Stevenson, C. J. Chancellor, H. M. Lee, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1420–1427.
- [44] S. Stevenson, C. B. Rose, J. S. Maslenikova, J. R. Villarreal, M. A. Mackey, B. Q. Mercado, K. Chen, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13096–13102.
- [45] S. Elliott, L. Yu, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10885–10888.
- [46] S. Stevenson, M. A. Mackey, M. C. Thompson, H. L. Coumbe, P. K. Madasu, C. E. Coumbe, J. P. Phillips, *Chem. Commun.* **2007**, 4263–4265.

- [47] S. Yang, M. Kalbac, A. A. Popov, L. Dunsch, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1990–1995.
- [48] S. Yang, A. A. Popov, M. Kalbac, L. Dunsch, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 2084–2092.
- [49] Y. Yamazaki, K. Nakajima, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Waelchli, N. Mizorogi, S. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7905–7908.
- [50] H. Kurihara, X. Lu, Y. Iiduka, H. Nikawa, M. Hachiya, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, S. Nagase, T. Akasaka, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 746–750.
- [51] T. Inoue, T. Tomiyama, T. Sugai, T. Okazaki, T. Suematsu, N. Fujii, H. Utsumi, N. a. K., H Shinohara, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7573–7579.
- [52] Y. Iiduka, O. Ikenaga, A. Sakuraba, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Nakahodo, T. Akasaka, M. Kako, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9956–9957.
- [53] H. Kurihara, X. Lu, Y. Iiduka, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, T. Akasaka, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2382–2385.
- [54] X. Lu, K. N. a, Y. Iiduka, H. Nikawa, N. Mizorogi, Z. Slanina, T. Tsuchiya, S. Nagase, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19553–19558.
- [55] X. Lu, K. Nakajima, Y. Iiduka, H. Nikawa, T. Tsuchiya, N. Mizorogi, Z. Slanina, S. Nagase, T. Akasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5889–5892.
- [56] Y. Iiduka, T. Wakahara, K. Nakajima, T. Tsuchiya, T. Nakahodo, Y. Maeda, T. Akasaka, N. Mizorogi, S. Nagase, *Chem. Commun.* **2006**, 2057–2059.
- [57] W. Xu, T.-S. Wang, J.-Y. Wu, Y.-H. Ma, J.-P. Zheng, H. Li, B. Wang, L. Jing, C.-Y. Shu, C.-R. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 402–405.
- [58] T.-S. Wang, N. Chen, J.-F. Xiang, B. Li, J.-Y. Wu, W. Xu, L. Jiang, K. Tan, C.-Y. Shu, X. Lu, C.-R. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16646–16647.
- [59] Q. Deng, K. Junghans, A. A. Popov, *Theor. Chem. Acc.* **2015**, *134*, 10.
- [60] H. Yang, C. Lu, Z. Liu, H. Jin, Y. Che, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17296–17300.
- [61] A. L. Svitova, Y. Krupskaya, N. Samoylova, R. Kraus, J. Geck, L. Dunsch, A. A. Popov, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7387–7390.
- [62] K. Junghans, M. Rosenkranz, A. A. Popov, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6561–6564.

- [63] S. Stevenson, M. A. Mackey, M. A. Stuart, J. P. Phillips, M. L. Easterling, C. J. Chancellor, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11844–11845.
- [64] B. Q. Mercado, M. A. Stuart, M. A. Mackey, J. E. Pickens, B. S. Confait, S. Stevenson, M. L. Easterling, R. Valencia, A. Rodríguez-Fortea, J. M. Poblet, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12098–12105.
- [65] N. Chen, M. N. Chaur, C. Moore, J. Pinzón, R. Valencia, A. Rodríguez-Fortea, J. M. Poblet, L. Echegoyen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4818–4820.
- [66] N. Chen, C. M. Beavers, M. Mulet-Gas, A. Rodríguez-Fortea, E. J. Munoz, Y. Y. Li, M. M. Olmstead, A. L. Balch, J. M. Poblet, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7851–7860.
- [67] N. Chen, M. Mulet-Gas, Y.-Y. Li, R. E. Stene, C. W. Atherton, A. Rodríguez-Fortea, J. M. Poblet, L. Echegoyen, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 180–186.
- [68] J. Wu, T. Wang, Y. Ma, L. Jiang, C. Shu, C. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23755–23759.
- [69] M. Saunders, R. J. Cross, H. A. Jiménez-Vázquez, R. Shimshi, A. Khong, *Science* **1996**, *271*, 1693–1697.
- [70] K. Yamamoto, M. Saunders, A. Khong, R. J. J. Cross, M. Grayson, M. L. Gross, A. F. Benedetto, R. B. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1591–1596.
- [71] B. A. DiCamillo, R. L. Hettich, G. Guiochon, R. N. Compton, M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, A. Khong, R. J. Cross, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9197–9201.
- [72] M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2193–2194.
- [73] M. S. Syamala, R. J. Cross, M. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6216–6219.
- [74] M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, R. J. Cross, R. J. Poreda, *Science* **1993**, *259*, 1428–1430.
- [75] T. Almeida Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Höhne, R. Alcalá, J.-M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 1075–1078.
- [76] C. Knapp, N. Weiden, H. Kass, K.-P. Dinse, B. Pietzak, M. Waiblinger, A. Weidinger, *Mol. Phys.* **1998**, *95*, 999–1004.
- [77] H. Mauser, N. J. R. van Eikema Hommes, T. Clark, A. Hirsch, B. Pietzak, A. Weidinger, L. Dunsch, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2858–2861.

- [78] K. Komatsu, M. Murata, Y. Murata, *Science* **2005**, *307*, 238–240.
- [79] K. Kurotobi, Y. Murata, *Science* **2011**, *333*, 613–616.
- [80] T. Guo, M. D. Diener, Y. Chai, M. J. Alford, R. E. Haufler, S. M. McClure, T. Ohno, J. H. Weaver, G. E. Scuseria, R. E. Smalley, *Science* **1992**, *257*, 1661–1664.
- [81] J. Weaver, Y. Chai, G. H. Kroll, C. Jin, T. R. Ohno, R. E. Haufler, T. Guo, J. M. Alford, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, A. Jain, G. Palmer, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 460–464.
- [82] L. Wang, J. Alford, Y. Chai, M. Diener, J. Zhang, S. McClure, T. Guo, G. Scuseria, R. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *207*, 354–359.
- [83] R. D. Johnson, M. S. de Vries, J. Salem, D. S. Bethune, C. S. Yannoni, *Nature* **1992**, *335*, 239–240.
- [84] K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Nakao, N. Nakahara, T. Wakabayashi, H. Shiromaru, K. Saito, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 67–71.
- [85] D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, *Nature* **1993**, *366*, 123–128.
- [86] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354–358.
- [87] H. Funasaka, K. Yamamoto, K. Sakurai, T. Ishiguro, K. Sugiyama, T. Takahashi, Y. Kishimoto, *Fullerene Sci. Technol.* **1993**, *1*, 437–448.
- [88] M. Jansen, G. Peters, N. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 689–693.
- [89] K. Yoshie, S. Kasuya, K. Eguchi, T. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *61*, 2782–2783.
- [90] E. E. Campbell, M. Fanti, I. V. Hertel, R. Mitzner, F. Zerbetto, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 131–137.
- [91] R. Tellgmann, N. Krawez, S.-H. Lin, I. V. Hertel, E. E. B. Campbell, *Nature* **1996**, *382*, 407–408.
- [92] S. Aoyagi, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto, M. Takata, Y. Miyata, R. Kitaura, H. Shinohara, H. Okada, T. Sakai, Y. Ono, K. Kawachi, K. Yokoo, S. Ono, K. Omote, Y. Kasama, S. Ishikawa, T. Komuro, H. Tobita, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 678–683.
- [93] R.-F. Peng, S.-J. Chu, Y.-M. Huang, H.-J. Yu, T.-S. Wang, B. Jin, Y.-B. Fuc, C.-R. Wang, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3602–3605.
- [94] Y. Rubin, *Chem. - Eur. J.* **1997**, *3*, 1009–1016.

- [95] K. E. J. Whitener, M. Frunzi, S. Iwamatsu, M. Murata, R. J. Cross, M. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13996–13999.
- [96] Y. Morinaka, F. Tanabe, M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4532–4534.
- [97] M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu, *Chem. Commun.* **2008**, 6083–6094.
- [98] M. Murata, Y. Maeda, M. Murata, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6702–6703.
- [99] S. Stevenson, P. W. Fowler, T. Heine, J. C. Duchamp, G. Rice, T. Glass, K. Harich, E. Hajdu, R. Bible, H. C. Dorn, *Nature* **2000**, *408*, 427–428.
- [100] M. M. Olmstead, H. M. Lee, J. C. Duchamp, S. Stevenson, D. Marciu, H. C. Dorn, A. L. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 900–903.
- [101] M. M. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias, J. C. Duchamp, S. Stevenson, D. Marciu, H. C. Dorn, A. L. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1223–1225.
- [102] E. B. Iezzi, J. C. Duchamp, K. R. Fletcher, T. E. Glass, H. C. Dorn, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1187–1190.
- [103] W. Fu, L. Xu, H. Azurmendi, J. Ge, T. Fuhrer, T. Zuo, J. Reid, C. Shu, K. Harich, H. C. Dorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11762–11769.
- [104] W. Fu, J. Zhang, H. Champion, T. Fuhrer, H. Azuremendi, T. Zuo, J. Zhang, K. Harich, H. C. Dorn, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4256–4259.
- [105] C. M. Beavers, T. Zuo, J. C. Duchamp, K. Harich, H. C. Dorn, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11325–11353.
- [106] C. M. Beavers, M. N. Chaur, M. M. Olmstead, L. Echegoyen, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11519–11524.
- [107] B. Q. Mercado, C. M. Beavers, M. M. Olmstead, M. N. Chaur, K. Walker, B. C. Holloway, L. Echegoyen, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7854–7855.
- [108] M. N. Chaur, F. Mein, B. Elliott, A. J. Athans, K. Walker, B. C. Holloway, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14826–14829.
- [109] S. Yang, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12320–12328.
- [110] L. Dunsch, M. Krause, J. Noack, P. Georgi, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 309–315.
- [111] S. Yang, L. Zhang, W. Zhang, L. Dunsch, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 12398–12405.
- [112] A. Svitova, K. Braun, A. A. Popov, L. Dunsch, *ChemistryOpen* **2012**, *1*, 207–210.

- [113] M. Jiao, W. Zhang, Y. Xu, T. Wei, C. Chen, F. Liu, S. Yang, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 2666–2673.
- [114] S. Stevenson, M. C. Thompson, H. L. Coumbe, M. A. Mackey, C. E. Coumbe, J. P. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16257–26262.
- [115] R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3379–3383.
- [116] D. Fuchs, H. Rietschel, R. H. Michel, A. Fischer, P. Weis, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 725–729.
- [117] J. Xiao, M. R. Savina, G. B. Martin, A. H. Francis, M. E. Meyerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9341–9342.
- [118] J. Ding, S. Yang, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2824–2827.
- [119] C. Capp, T. D. Wood, A. G. Marshall, J. V. Coe, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4987–4988.
- [120] D. Sun, Z. Liu, X. Guo, W. Xu, S. Liu, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3927–3930.
- [121] T. S. Tso, T. S. Wan, H.-W. Zhang, K.-P. Kwong, T. Wong, H. Shinohara, M. Inakuma, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9249–9252.
- [122] Y. Kubozono, H. Maeda, Y. Takabayashi, K. Hiraoka, T. Nakai, S. Kashino, S. Emura, S. Ukita, T. Sogabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6998–6999.
- [123] K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, T. Akasaka, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2008–2011.
- [124] J. W. Raebiger, R. D. Bolskar, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6605–6612.
- [125] M. D. Diener, J. M. Alford, *Nature* **1998**, *393*, 668–671.
- [126] C. Yeretjian, J. B. Wiley, K. Holczer, T. Su, S. Nguyen, R. B. Kaner, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10097–10101.
- [127] T. Ogawa, T. Sugai, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3538–3539.
- [128] A. Stibor, H. Schefzyk, J. Fortagh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 13076–13081.
- [129] L. Dunsch, S. Yang, *Small* **2007**, *3*, 1298–1320.
- [130] M. Otto, *Analytische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**, S. 436.
- [131] S. Yang, A. A. Popov, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13659–13663.
- [132] S. Yang, A. A. Popov, L. Dunsch, *Chem. Commun.* **2008**, -, 2885–2887.
- [133] S. Yang, A. A. Popov, L. Dunsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8196–8200.

- [134] S. Yang, A. A. Popov, C. Chen, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7616–7623.
- [135] Y. Zhang, A. A. Popov, S. Schiemenz, L. Dunsch, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 9691–9698.
- [136] S. Yang, C. Chen, A. A. Popov, W. Zhang, F. Liu, L. Dunsch, *Chem. Commun.* **2009**, 6391–6393.
- [137] C. Chen, F. Liu, S. Li, N. Wang, A. A. Popov, M. Jiao, T. Wei, Q. Li, L. Dunsch, S. Yang, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3039–3045.
- [138] Japan Analytical Industry Co., Ltd., **2018**, <http://www.jai.co.jp/english/products/hplc/>.
- [139] J. Sidana, L. K. Joshi, *Chromatogr. Res. Int.* **2013**, *2013*.
- [140] T. Tsuchiya, T. Wakahara, S. Shirakura, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Kobayashi, S. Nagase, T. K. and Karl M. Kadish, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4343–4346.
- [141] Y. Yang, F. Arias, L. Echegoyen, L. P. F. Chibante, S. Flanagan, A. Robertson, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7801–7804.
- [142] S. Yang, M. Zalibera, P. Rapta, L. Dunsch, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7848–7855.
- [143] Z. Ge, J. C. Duchamp, T. Cai, H. W. Gibson, H. C. Dorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16292–16298.
- [144] S. Stevenson, K. Harich, H. Yu, R. R. Stephen, D. Heaps, C. Coumbe, J. P. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8829–8835.
- [145] S. Stevenson, M. A. Mackey, C. E. Coumbe, J. P. Phillips, B. Elliott, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6072–6073.
- [146] C. D. Angeli, T. Cai, J. C. Duchamp, J. E. Reid, E. S. Singer, H. W. Gibson, H. C. Dorn, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4993–4997.
- [147] G. A. Olah, I. Buchi, D. S. Ha, R. Aniszfeld, C. S. Lee, G. Prakash, *Fullerene Sci. Technol.* **1997**, *5*, 389–405.
- [148] S. Stevenson, M. A. Mackey, J. E. Pickens, M. A. Stuart, B. S. Confait, J. P. Phillips, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11685–11690.
- [149] K. Akiyama, T. Hamano, Y. Nakanishi, E. Takeuchi, S. Noda, Z. Wang, S. Kubuki, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9762–9767.
- [150] Z. Wang, Y. Nakanishi, S. Noda, K. Akiyama, H. Shinohara, *J. Phys. Chem.* **2012**, *116*, 25563–25567.
- [151] A. Bartl, L. Dunsch, U. Kirbach, *Appl. Magn. Reson.* **1996**, *11*, 301–314.

- [152] T. Inoue, Y. Kubozono, S. Kashino, Y. Takabayashi, K. Fujitaka, M. Hida, M. Inoue, T. Kanbara, S. Emura, T. Uruga, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 381–386.
- [153] J. Lu, X. Zhang, X. Zhao, S. Nagase, K. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *332*, 219–224.
- [154] T. Pichler, Z. Hu, C. Grazioli, S. Legner, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, F. de Groot, M. Hunt, P. Rudolf, R. Follath, C. Jung, L. Kjeldgaard, P. Brühwiler, M. Inakuma, H. Shinohara, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 13196–13201.
- [155] T. Kanbara, Y. Kubozono, Y. Takabayashi, S. Fujiki, S. Iida, Y. Haruyama, S. Kashino, S. Emura, T. Akasaka, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 113403.
- [156] T. Okazaki, K. Suenaga, Y. Lian, Z. Gu, H. Shinohara, *J. Mol. Graphics Modell.* **2001**, *19*, 244–251.
- [157] T. Suzuki, K. Kikuchi, F. Oguri, Y. Nakao, S. Suzuki, Y. Achiba, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4973–4982.
- [158] M. N. Chaur, F. Melin, A. L. Ortiz, L. Echegoyen, *Angew. Chem.* **2009**, *48*, 7514–7538.
- [159] M. Chaur, R. Valencia, A. Rodríguez-Fortea, J. M. Poblet, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1425–1428.
- [160] A. A. Popov, L. Dunsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17726–17742.
- [161] S. Yang, M. Yoon, C. Hicke, Z. Zhang, E. Wang, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 115435.
- [162] D. Liu, F. Hagelberg, S. S. Park, *Chem. Phys.* **2006**, *330*, 380–386.
- [163] J. Wu, F. Hagelberg, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5770–5777.
- [164] L.-H. Gan, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 185–188.
- [165] A. A. Popov, L. Dunsch, *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15*, 9707–9729.
- [166] P. Jin, Z. Zhou, C. Hao, Z. Gao, K. Tan, X. Lu, Z. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12442–12449.
- [167] A. A. Popov, C. Chen, S. Yang, F. Lipps, L. Dunsch, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4867–4871.
- [168] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *Nature* **1992**, *355*, 427–429.
- [169] P. Fowler, F. Zerbetto, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 36–41.
- [170] K. Kobayashi, S. Nagase, T. Akasaka, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 230–236.
- [171] J. M. Campanera, C. Bo, J. M. Poblet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7230–7233.

- [172] R. Valencia, A. Rodríguez-Fortea, J. M. Poblet, *Chem. Commun.* **2007**, 4161–4163.
- [173] H. W. Kroto, *Nature* **1987**, *329*, 529–231.
- [174] T. Cai, L. Xu, M. R. Anderson, Z. Ge, T. Zuo, X. Wang, M. M. Olmstead, A. L. Balch, H. W. Gibson, H. C. Dorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8581–8589.
- [175] S. Yang, A. A. Popov, L. Dunsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1256–1259.
- [176] A. A. Popov, L. Dunsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11835–11849.
- [177] A. A. Popov, M. Krause, S. Yang, J. Wong, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3363–3369.
- [178] A. Rodríguez-Fortea, N. Alegret, A. L. Balch, J. M. Poblet, *Nature* **2010**, *2*, 955–961.
- [179] A. Rodríguez-Fortea, A. L. Balch, J. M. Poblet, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3551–3563.
- [180] Z.-Q. Shi, X. Wu, C.-R. Wang, X. Lu, H. Shinohara, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2161–2165.
- [181] Y. Ma, T. Wang, J. Wu, Y. Feng, W. Xu, L. Jiang, J. Zheng, C. Shu, C. Wang, *Nanoscale* **2011**, *3*, 4955–4957.
- [182] T. Zuo, K. Walker, M. M. Olmstead, F. Melin, B. C. Holloway, L. Echegoyen, H. C. Dorn, M. N. Chaur, C. J. Chancellor, C. M. Beavers, A. L. Balch, A. J. Athans, *Chem. Commun.* **2008**, 1067–1069.
- [183] T. K. Zywietz, H. Jiao, P. v. R. Schleyer, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3417–3422.
- [184] Z. Slanina, Z. Chen, P. v. R. Schleyer, F. Uhlík, X. Lu, S. Nagase, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2231–2234.
- [185] F. Melin, M. N. Chaur, S. Engmann, B. Elliott, A. Kumbhar, A. J. Athans, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9032–9035.
- [186] H. Kato, A. Taninaka, T. Sugai, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7782–7783.
- [187] L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3092–3104.
- [188] S. L. Chamberlain, L. R. Corruccini, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 024434.
- [189] N. Vernier, G. Bellessa, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 4063–4066.
- [190] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG Berlin, **2007**.

- [191] H. Lueken, *Magnetochemie: eine Einführung in Theorie und Anwendung*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [192] H. Funasaka, K. Sakurai, Y. Oda, K. Yamamoto, T. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *232*, 273–277.
- [193] H. Funasaka, K. Sugiyama, K. Yamamoto, T. Takahashi, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1826–1830.
- [194] H. Huang, S. Yang, S. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1473–1482.
- [195] C. De Nadaï, A. Mirone, S. S. Dhesi, P. Bencok, N. B. Brookes, I. Marenne, P. Rudolf, N. Tagmatarchis, H. Shinohara, T. J. S. Dennis, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 184421.
- [196] M. Wolf, K.-H. Müller, D. Eckert, Y. Skourski, P. Georgi, R. Marczak, M. Krause, L. Dunsch, *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *290-291*, 290–293.
- [197] M. Wolf, K.-H. Müller, Y. Skourski, D. Eckert, P. Georgi, M. Krause, L. Dunsch, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3371–3374.
- [198] B. Náfrádi, Antal, Pásztor, L. Forró, L. Kiss, T. Fehér, Kováts, S. Pekker, A. Jánossy, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3291–3296.
- [199] R. Westerström, T. Greber, *Endohedral Fullerenes: Electron Transfer and Spin, Magnetic Properties of C₈₀ Endofullerenes*, (Hrsg.: A. A. Popov), Springer, **2017**, Kap. 11, S. 213–228.
- [200] A. Tiwari, G. Dantelle, K. Porfyrakis, A. A. Watt, A. Ardavan, G. A. D. Briggs, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *466*, 155–158.
- [201] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873–5874.
- [202] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141–143.
- [203] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804–1816.
- [204] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3830–3833.
- [205] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789–793.
- [206] L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179–186.
- [207] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 268–297.
- [208] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.* **2000**, *25*, 66–71.

- [209] J. Tang, P. Zhang in *Lanthanide Single Molecule Magnets*, Springer-Verlag GmbH, Berlin, **2015**, Kap. 1, S. 1–40.
- [210] J. D. Wilson, D. W. Cagle, T. P. Thrash, S. J. Kennel, S. Mirzadeh, J. M. Alford, G. J. Ehrhardt, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 199–207.
- [211] R. Bakry, R. M. Vallant, M. N. ul Haq, M. Rainer, Z. Szabo, C. W. Huck, G. K. Bonn, *Int. J. Nanomed.* **2007**, *2*, 639–649.
- [212] M. Bottrill, L. Kwoka, N. J. Longa, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 557–571.
- [213] R. D. Bolskar, *Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Gadolinium Endohedral Metallofullerene-Based MRI Contrast Agents*, (Hrsg.: F. Cataldo, T. D. Ros), Springer, **2008**, Kap. 8, S. 157–180.
- [214] X. Lu, X. Zhou, Z. Shi, Z. Gu, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2397–2400.
- [215] C.-Y. Shu, L.-H. Gan, C.-R. Wang, X.-l. Pei, H.-b. Han, *Carbon* **2006**, *44*, 496–500.
- [216] C.-Y. Shu, C.-R. Wang, C. F. Zhang, H. W. Gibson, H. C. Dorn, F. D. Corwin, P. P. Fatouros, T. J. S. Dennis, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2106–2109.
- [217] C.-Y. Shu, X.-Y. Ma, J.-F. Zhang, F. D. Corwin, J. H. Sim, E.-Y. Zhang, H. C. Dorn, H. W. Gibson, P. P. Fatouros, C.-R. Wang, X.-H. Fang, *Bioconjugate Chem.* **2008**, *19*, 651–655.
- [218] P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMury, R. B. Lauffer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2293–2352.
- [219] R. D. Bolskar, A. F. Benedetto, L. O. Husebo, R. E. Price, E. F. Jackson, S. Wallace, L. J. Wilson, J. M. Alford, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5471–5478.
- [220] S. Laus, B. Sitharaman, Éva Tóth, R. D. Bolskar, L. Helm, S. Asokan, M. S. Wong, L. J. Wilson, A. E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9368–9369.
- [221] S. Laus, B. Sitharaman, E. Tóth, R. D. Bolskar, L. Helm, L. J. Wilson, A. M. E. Merbach, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5633–5639.
- [222] M. Mikawa, H. Kato, M. Okumura, M. Narazaki, Y. Kanazawa, N. Miwa, H. Shinohara, *Bioconjugate Chem.* **2001**, *12*, 510–514.
- [223] G. Xing, H. Yuan, R. He, X. Gao, L. Jing, F. Zhao, Z. Chai, Y. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 6288–6291.
- [224] D. K. MacFarland, K. L. Walker, R. P. Lenk, S. R. Wilson, K. Kumar, C. L. Kopley, J. R. Garbow, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 3681–3683.

- [225] K. Braun, L. Dunsch, R. Pipkorn, M. Bock, T. Baeuerle, S. Yang, W. Waldeck, W. Manfred, *Int. J. Med. Sci.* **2010**, *7*, 136–146.
- [226] P. P. Fatouros, F. D. Corwin, Z.-J. Chen, W. C. Broaddus, J. L. Tatum, B. Kettenmann, Z. Ge, H. W. Gibson, J. L. Russ, A. P. Leonard, J. C. Duchamp, H. C. Dorn, *Radiology* **2006**, *240*, 756–764.
- [227] J. Zhang, P. P. Fatouros, C. Shu, J. Reid, L. S. Owens, T. Chai, H. W. Gibson, J. R. Long, F. D. Corwin, Z.-J. Chen, H. C. Dorn, *Bioconjugate Chem.* **2010**, *21*, 610–615.
- [228] H. Kato, Y. Kanazawa, M. Okumura, A. Taninaka, T. Yokawa, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4391–4397.
- [229] C. Chen, G. Xing, J. Wang, Y. Zhao, B. Li, J. Tang, G. Jia, T. Wang, J. Sun, L. Xing, H. Yuan, Y. Gao, Z. Chen, F. Zhao, Z. Chai, X. Fang, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2050–2057.
- [230] J. Wang, C. Chen, B. Li, H. Yu, Y. Zhao, J. Sun, Y. Li, G. Xing, H. Yuan, J. Tang, Z. Chen, H. Meng, Y. Gao, C. Ye, Z. Chai, C. Zhu, B. Mac, X. Fang, L. Wanc, *Biochem. Pharmacol.* **2006**, *71*, 872–881.
- [231] D. Yang, Y. Zhao, H. Guo, Y. Li, P. Tewary, G. Xing, W. Hou, J. J. Oppenheim, N. Zhang, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1178–1186.
- [232] J. Meng, X. Liang, X. Chen, Y. Zhao, *Integr. Biol.* **2013**, *5*, 43–47.
- [233] J.-J. Yin, F. Lao, P. P. Fu, W. G. Wamer, Y. Zhao, P. C. Wang, Y. Qiu, B. Sun, G. Xing, J. Dong, X.-J. Liang, C. Chen, *Biomaterials* **2009**, *30*, 611–621.
- [234] E.-Y. Zhang, C.-Y. Shu, L. Feng, C.-R. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 14223–14226.
- [235] K. Kobayashi, M. Kuwano, K. Sueki, K. Kikuchi, Y. Achiba, H. Nakahara, N. Kananishi, M. Watanabe, K. Tomura, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1995**, *192*, 81–89.
- [236] M. D. Shultz, J. D. Wilson, C. E. Fuller, J. Zhang, H. C. Dorn, P. P. Fatouros, *Radiology* **2011**, *261*, 136–143.
- [237] D. W. Cagle, S. J. Kennel, S. Mirzadeh, J. M. Alford, L. J. Wilson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1999**, *96*, 5182–5187.
- [238] M. D. Shultz, J. C. Duchamp, J. D. Wilson, C.-Y. Shu, J. Ge, J. Zhang, H. Gibson, H. L. Fillmore, J. I. Hirsch, H. C. Dorn, P. P. Fatouros, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4980–4981.
- [239] B. Thompson, J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58–77.

- [240] R. B. Ross, C. M. Cardona, D. M. Guldi, S. G. Sankaranarayanan, M. O. Reese, N. Kopidakis, J. Peet, B. Walker, G. C. Bazan, E. V. Keuren, B. C. Holloway, M. Drees, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 208–212.
- [241] J. R. Pinzón, M. E. Plonska-Brzezinska, C. M. Cardona, A. J. Athans, S. S. G. amd Dirk M. Guldi, M. Ángeles Herranz, N. Martín, T. Torres, L. Echegoyen, *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 4173–4176.
- [242] A. Takeda, Y. Yokoyama, S. Ito, T. Miyazaki, H. Shimotani, K. Yakigaya, T. Kakiuchi, H. Sawa, H. Takagi, K. Kitazawa, N. Dragoe, *Chem. Commun.* **2006**, 912–914.
- [243] K. Yakigaya, A. Takeda, Y. Yokoyama, S. Ito, T. Miyazaki, T. Suetsuna, H. Shimotani, T. Kakiuchi, H. Sawa, H. Takagi, K. Kitazawa, N. Dragoe, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 973–979.
- [244] J. Cioslowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4139–4141.
- [245] J. Cioslowski, A. Nanayakkara, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 2871–2873.
- [246] W. Harneit, C. Meyer, A. Weidinger, D. Suter, J. Twamley, *Phys. Status Solidi B* **2002**, *233*, 453–461.
- [247] S. C. Benjamin, A. Ardavan, G. A. D. Briggs, D. A. Britz, D. Gunlycke, J. Jefferson, M. A. G. Jones, D. F. Leigh, B. W. Lovett, A. N. Khlobystov, S. A. Lyon, J. J. L. Morton, K. Porfyrakis, M. R. Sambrook, A. M. Tyryshkin, *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, S867–S883.
- [248] M. Krause, H. Kuzmany, P. Georgi, L. Dunsch, K. Vietze, G. Seifert, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 6596–6605.
- [249] N. Chen, L.-Z. Fan, K. Tan, Y.-Q. Wu, C.-Y. Shu, X. Lu, C.-R. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11823–11828.
- [250] Q. Deng, Diss., Technischen Universität Dresden, **2016**.
- [251] M. Krause, L. Dunsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1557–1560.
- [252] S. Yang, L. Dunsch, *Chem. - Eur. J.* **2006**, *12*, 413–419.
- [253] L. Zhang, A. A. Popov, S. Yang, S. Klod, P. Rapta, L. Dunsch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7840–7847.
- [254] Z. Zhang, Y. Liu, P. Han, S. Zhuang, T. Wang, S. Luo, B. Xu, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 295–298.
- [255] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*, 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**, S. 297.
- [256] A. Popov, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **2009**, *6*, 292–317.

- [257] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*, 3. Auflage, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, **2001**, S. 327.
- [258] L. Dunsch, S. Yang, *Electrochem. Soc. Interface* **2006**, *15*, 34–39.
- [259] S. Yang, A. A. Popov, L. Dunsch, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1278–1281.
- [260] M. Krause, L. Dunsch, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1445–1449.
- [261] M. Krause, J. Wong, L. Dunsch, *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*, 706–711.
- [262] M. Krause, A. A. Popov, L. Dunsch, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1734–1740.
- [263] H. Kuzmany, W. Plank, J. Winter, O. Dubay, N. Tagmatarchis, K. Prassides, *Physical Review B* **1999**, *60*, 1005–1012.
- [264] W. Plank, T. Pichler, H. Kuzmany, O. Dubay, N. Tagmatarchis, K. Prassides, *The European Physical Journal B* **2000**, *17*, 33–42.
- [265] B. G. Burke, J. Chan, K. A. Williams, J. Ge, C. Shu, W. Fu, H. C. Dorn, J. G. Kushmerick, A. A. Puzos, D. B. Geohegan, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 115423.
- [266] L. Dunsch, S. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3067–3081.
- [267] M. Krause, X. Liu, J. Wong, T. Pichler, M. Knupfer, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7088–7093.
- [268] A. Svitova, Diss., Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2013**.
- [269] D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110–5148.
- [270] D. S. Krylov, F. Liu, S. M. Avdoshenko, L. Spree, B. Weise, A. Waske, A. U. B. Wolter, B. Büchner, A. A. Popov, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 7901–7904.
- [271] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *Nature* **2011**, *3*, 538–542.
- [272] C.-H. Chen, D. S. Krylov, S. M. Avdoshenko, F. Liu, L. Spree, R. Yadav, A. Alvertis, L. Hozoi, K. Nenkov, A. Kostanyan, T. Greber, A. U. B. Wolter, A. A. Popov, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6451–6465.
- [273] H.-H. Zou, L.-B. Sheng, F.-P. Liang, Z.-L. Chen, Y.-Q. Zhang, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18544–18552.
- [274] X.-L. Li, F.-Y. Min, C. Wang, S.-Y. Lin, Z. Liu, J. Tang, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4337–4344.
- [275] X.-L. Li, F.-Y. Min, C. Wang, S.-Y. Lin, Z. Liu, J. Tang, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3430–3438.
- [276] J. Li, R.-M. Wei, T.-C. Pu, F. Cao, L. Yang, Y. Han, Y.-Q. Zhang, J.-L. Zuo, Y. Song, *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4*, 114–122.

- [277] T. Wei, F. Liu, S. Wang, X. Zhu, A. A. Popov, S. Yang, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 5646–5646.
- [278] C. Piamonteze, U. Flechsig, S. Rusponi, J. Dreiser, J. Heidler, M. Schmidt, R. Wetter, M. Calvi, T. Schmidt, H. Pruchova, J. Krempasky, C. Quitmann, H. Brune, F. Nolting, *J. Synchrotron Radiat.* **2012**, *19*, 661–674.
- [279] A. Kostanyan, C. Schlesier, R. Westerström, C. Piamonteze, A. Popov, T. Greber in, *Operating Quantum States in Atoms and Molecules at Surfaces*, Monte Verità, Schweiz, Sep. 2017, **2017**.
- [280] D. Krylov, A. A. Popov, **2017**.
- [281] A. L. Svitova, K. B. Ghiassi, C. Schlesier, K. Junghans, Y. Zhang, M. M. Olmsstead, A. L. Balch, L. Dunsch, A. A. Popov, *Nature* **2014**, 1–8.
- [282] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, F. Gentz, K. Gerwald, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. S. and K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld, *Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 24. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2015**, S. 54.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Molekulare Strukturen des Monometallofullerens $\text{La}@C_{82}\text{-C}_{2v}$ und des Dimetallofullerens $\text{La}_2@C_{80}\text{-I}_h$	3
2.2	Molekulare Strukturen ausgewählter Clusterfullerene	5
2.3	Schematisches Chromatogramm eines toluolischen Extraktes des Fullerenrußes	10
2.4	Schematische Darstellung einer Recycling-HPLC-Anlage	10
2.5	Nicht-chromatographische Trennmethode der Nitrid-Clusterfullerene	11
2.6	Normierte Energien der stabilsten C_{2n}^{6-} -Isomere	14
2.7	Molekulare Struktur des Nitrid-Clusterfullerens $\text{Sc}_3\text{N}@C_{68}\text{-D}_3$	15
2.8	Reaktion des 8π -antiaromatischen Pentalens zu einem 10π -aromatischem Pentalendianion	15
2.9	Magnetische Momente der Lanthanoidionen M^{3+}	18
2.10	Quadrupolnäherung der 4f-Elektronenverteilung für trivalente Lanthanoide im Ligandenfeld	19
2.11	Darstellung der 4f-Orbitale	19
2.12	Bevorzugte Anordnung der magnetischen Momente entlang der M-N-Bindung	20
2.13	Hysteresekurven der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$	22
2.14	Grundzustand der magnetischen Struktur von $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}\text{-I}_h$	22
2.15	Relaxation der Magnetisierung	24
2.16	Verlauf der Relaxation der Magnetisierung	25
2.17	Modulare Struktur des Gd-Cluster@-BioShuttle-Komplexes	26
3.1	Chromatogramme der Dy-Sc-Fullerenextrakte	30
3.2	Chromatogramm des zweiten Fraktionierungsschrittes der Fraktion <i>Dy-Sc-II-a</i>	34
3.3	Zweiter Fraktionierungsschritt der Fraktion <i>Dy-Sc-I-b</i>	37
3.4	Zweiter Fraktionierungsschritt der Fraktion <i>Dy-Sc-I-n</i>	38
3.5	Zweiter Fraktionierungsschritt der Fraktion <i>Dy-Sc-II-g</i>	38
3.6	Dritter Fraktionierungsschritt der Fraktion <i>Dy-Sc-II-a-I</i>	39
3.7	Dritter Fraktionierungsschritt der Fraktion <i>Dy-Sc-II-a-II</i>	39
3.8	Chromatogramme der Isolierung von $\text{Dy}_2\text{ScN}@C_{80}\text{-II}$ und $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80}\text{-II}$	40
3.9	Übersicht über die magnetischen Eigenschaften der Lanthanoide	41
3.10	Chromatogramme der Fullerenextrakte der Synthesen mit Dy und M	42

3.11	Vergrößerter chromatographischer Bereich der Fullerenextrakte aus den Synthesen mit den Metallen Dy und M	43
3.12	Massenspektren der Fraktionen <i>Dy-M-a</i>	46
3.13	Zweiter Fraktionierungsschritt der Fraktion <i>Dy-Gd-a</i>	47
3.14	Massenspektren der Fraktionen <i>Dy-Gd-a-I</i> und <i>Dy-Gd-a-II</i> und die Isolierung von $\text{Dy}_2\text{GdN@C}_{80}\text{-I}$	48
3.15	Dritter Fraktionierungsschritt der Fraktion <i>Dy-Gd-a-I</i>	48
3.16	Zweiter Fraktionierungsschritt der Fraktion <i>Dy-Er-a</i>	50
3.17	Massenspektren der Fraktionen <i>Dy-Er-a-I</i> und <i>Dy-Er-a-II</i> und Isolierung von $\text{DyEr}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}$	50
3.18	Dritter Fraktionierungsschritt der Fraktion <i>Dy-Er-a-I</i>	51
3.19	Massenspektrum der Fraktion <i>Dy-Er-a-I-II</i>	52
3.20	Zweiter Fraktionierungsschritt der Fraktion <i>Dy-Lu-a</i>	53
3.21	Massenspektren der Fraktionen <i>Dy-Lu-a-II</i> und <i>Dy-Lu-a-III</i> und die Isolierung von $\text{Dy}_2\text{LuN@C}_{80}\text{-I}$ und $[\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I} + \text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}]$. . .	54
3.22	Anteile der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}$ in Abhängigkeit des Metalls M	57
3.23	Dritte Ionisierungsenergie der Lanthanoide	59
4.1	UV-Vis-NIR-Absorptionsspektren der Nitrid-Clusterfullerene	64
4.2	Abhängigkeit der Absorptionsmaxima der Nitrid-Clusterfullerene	65
4.3	IR-Spektren der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$	67
4.4	IR-Spektren der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$	68
4.5	Raman-Spektren der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$	73
4.6	Raman-Spektren der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Lu}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$	74
4.7	Clusterschwingungen der Nitrid-Clusterfullerene $\text{Dy}_x\text{M}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$	75
5.1	Magnetische Untersuchung von $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-D}_{5h}$	80
5.2	Magnetische Untersuchung von $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-D}_{5h}$	81
5.3	Bestimmung der Blocktemperatur T_B von $\text{DySc}_2\text{N@C}_{80}\text{-D}_{5h}$	82
5.4	Relaxationszeiten der Magnetisierung von $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-D}_{5h}$	84
5.5	Magnetische Untersuchung von $\text{DySc}_2\text{N@C}_{68}$	86
5.6	Relaxationszeiten der Magnetisierung von $\text{DySc}_2\text{N@C}_{68}$	87
5.7	Magnetische Untersuchung von $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{84}$ und $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{88}$	88
5.8	Temperaturabhängige Magnetisierung von $\text{Dy}_x\text{Gd}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$	91
5.9	Relaxationszeiten der Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{GdN@C}_{80}\text{-I}_h$	91
5.10	Temperaturabhängige Magnetisierung von $\text{Dy}_x\text{Er}_{3-x}\text{N@C}_{80}\text{-I}_h$	93
5.11	Vergleich der Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{MN@C}_{80}\text{-I}_h$	94
5.12	Magnetische Untersuchung von $\text{Dy}_2\text{LuN@C}_{80}\text{-I}_h$	95
5.13	Magnetische Untersuchung von $[\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h + \text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h]$	96

5.14	Relaxationszeiten der Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{LuN@C}_{80}\text{-I}_h$	97
5.15	Relaxationszeiten der Magnetisierung von $[\text{DyLu}_2\text{N@C}_{80}\text{-I}_h + \text{Lu}_3\text{N@C}_{80}\text{-I}_h]$	98
5.16	Isoelektronische Struktur der Dy_2ScN - und Dy_2TiC -Clustereinheiten	100
5.17	Temperaturabhängige Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}_h$ und -D_{5h}	100
5.18	Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}_h$ in Abhängigkeit der Magnetfeldänderungsrate	101
5.19	Magnetische Untersuchung von $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}$	102
5.20	Magnetisierung von $\text{Dy}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}\text{-I}_h$ im Vergleich zu $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}_h$	103
5.21	Endohedrale Cluster ausgewählter Clusterfullerene und die theoretisch berechnete magnetische Anisotropieachse für jedes Dysprosiumzentrum	104
7.1	Schematischer Aufbau des verwendeten Krätschmer-Huffman-Generators	112

Tabellenverzeichnis

2.1	Lanthanoidionen M^{3+} : Gesamtbahndrehimpuls L , Gesamtspinquanten- zahl S ; Gesamtdrehimpulsquantenzahl J , Landé-Faktor g_J , magnetisches Moment μ_{eff}	18
3.1	Fraktionierung der Rußextrakte der Dy-Sc-Nitrid-Clusterfullerene mit Guanidiniumthiocyanat	31
3.2	Fraktionierung der Rußextrakte der Dy-Sc-Nitrid-Clusterfullerensynthesen mit Melamin	32
3.3	Retentionszeiten des zweiten Fraktionierungsschrittes der Fraktion <i>Dy- Sc-II-a</i>	34
3.4	Vergleich der nachgewiesenen Nitrid-Clusterfullerene in Abhängigkeit der eingesetzten Stickstoffquelle	36
3.5	Fraktionierung der Rußextrakte der Dy-M-Nitrid-Clusterfullerensynthesen	44
3.6	Retentionszeiten des zweiten Fraktionierungsschrittes der Fraktion <i>Dy- Gd-a</i>	49
3.7	Retentionszeiten des zweiten Fraktionierungsschrittes der Fraktion <i>Dy- Er-a</i>	52
3.8	Retentionszeiten des zweiten Fraktionierungsschrittes der Fraktion <i>Dy- Lu-a</i>	54
3.9	Ionenradien M^{3+} und Anteile der Nitrid-Clusterfullerene $Dy_xM_{3-x}N@C_{80-I}$ in Abhängigkeit des Metalls M	56
4.1	Absorptionsbanden der UV-Vis-NIR-Spektren der Nitrid-Clusterfullerene	64
4.2	Schwingungsbanden der asymmetrischen Streckschwingung $\nu_{\text{as}}(M-N)$.	71
4.3	Schwingungsbanden der Metall-Käfig-Schwingung	77
7.1	Darstellung der verwendeten Chemikalien	111
7.2	Darstellung der berechneten Stoffmengen im Reaktionsgemisch	113
7.3	Aufführung der verwendeten Metalle und Einwaagen der Komponenten für das Reaktionsgemisch	113
7.4	Schwingungsbanden der IR-Spektren der Clusterfullerene	118
7.5	Schwingungsbanden der Raman-Spektren der Nitrid-Clusterfullerene . .	119
7.6	Magnetische Eigenschaften der Nitrid-Clusterfullerene $Dy_xSc_{3-x}N@C_{2n}$.	121
7.7	Magnetische Eigenschaften der Nitrid-Clusterfullerene $Dy_xM_{3-x}N@C_{80-I_h}$	122
7.8	Magnetische Eigenschaften der Carbid-Clusterfullerene $Dy_2TiC_x@C_{80}$.	122

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Dr. Alexey Popov und Prof. Lothar Dunsch für die interessante Aufgabenstellung und das entgegengebrachte Vertrauen bedanken. Dr. Alexey Popov danke ich zudem für die zahlreichen Anregungen und die stete Diskussionsbereitschaft sowie für die Unterstützung beim Anfertigen der Arbeit.

Bei Prof. Dr. Gotthard Seifert von der Technischen Universität Dresden möchte ich mich für die Betreuung der Arbeit bedanken. Ihm und Prof. Dr. Thomas Greber von der Universität Zürich danke ich für die Übernahme der Gutachtertätigkeit.

Zudem bedanke ich mich bei Prof. Bernd Büchner für die Möglichkeit die Dissertation am Institut für Festkörperforschung des IFW Dresdens anfertigen zu können.

Ein besonderer Dank gilt allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Fullerene und Spektroelektrochemie des IFW Dresdens für die zahlreichen Tipps und Hinweise sowie die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Hierbei danke ich vor allem Sandra Schiemenz für die Vorbereitung und Durchführung der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen sowie Alexander Beger, Marco Rosenkranz und Frank Ziegs für ihre stete Hilfsbereitschaft bei allen technischen Fragestellungen. Die Carbid-Clusterfullerene wurden mir von Dr. Katrin Junghans bereitgestellt und Tom Möller sowie Christin Scheunert unterstützten mich sehr bei den Synthesen der Nitrid-Clusterfullerene. Vielen Dank!

Für die Unterstützung bei der Interpretation der magnetischen Messungen und die geduldige Beantwortung meiner Fragen bin ich Denis Krylov und Lukas Spree sehr dankbar. Auch danke ich Dr. Rasmus Westerström und Aram Kostanyan für die Einweisung in die SQUID-Magnetometrie sowie deren schnelle Hilfe bei verschiedenen Fragestellungen.

Ihnen sowie Dr. Roland Stania und Carlo Bernard und der gesamten Arbeitsgruppe Oberflächenphysik danke ich für die angenehmen Aufenthalte an der Universität Zürich.

Ein großes Dankeschön gilt meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung während meiner Promotion.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Dissertation wurde im Zeitraum von Januar 2013 bis Mai 2018 am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden unter wissenschaftlicher Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Gotthard Seifert und Dr. rer. nat. Alexey Popov angefertigt.

Ich versichere, dass ich zu keinem früheren Zeitpunkt an einem erfolglosen Promotionsverfahren beteiligt war.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Technischen Universität Dresden des Bereiches Mathematik und Naturwissenschaften vom 23.02.2011 mit den Beschlüssen des Bereichsrates vom 15.06.2011 und 18.06.2014 an.

Datum, Unterschrift