

Pyrolyse und Anellierungsverhalten von Heterarenen. Untersuchungen zur Darstellung von Heterofullerenen.

DISSERTATION

Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie der Universität GH Essen

vorgelegt von

JENS K. WINKLER

aus Mülheim an der Ruhr

1999

Referent: Prof. Dr. P. Rademacher

Korreferent: Prof. Dr. Dr. h.c. R. Sustmann

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1996 bis September 1999 im Institut für Organische Chemie der Universität GH Essen angefertigt. Mein Dank gilt insbesondere

Herrn Prof. Dr. P. Rademacher

für die interessante Themenstellung und die mir stets gewährte freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Sustmann möchte ich für die Übernahme des Korreferates danken.

Außerdem danke ich Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Sustmann und Herrn W. Sicking für die Überlassung des Programmes PERGRA.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn W. Karow für die Aufnahme der zahlreichen Massenspektren, Herrn W. Sicking für die hilfreichen Diskussionen bei den Berechnungen sowie Frau K. Brauner und Frau V. Hilterkamp für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn K. Kowski und Herrn H.-P. Kutsch möchte ich für die Hilfestellung bei der Lösung von praktischen Problemen danken, die bei der Durchführung dieser Arbeit auftraten.

Überdies danke ich allen Mitgliedern unseres Arbeitskreises und des Institutes für Organische Chemie, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

*Worte sind Luft.
Aber die Luft wird zu Wind,
und der Wind macht die Schiffe segeln.*

Arthur Koestler

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Problemstellung und Arbeitsprogramm	4
3 Verwendete Methoden	7
3.1 Pyrolyse	7
3.2 Graphitverdampfung	9
4 Pyrolysen	10
4.1 Pyrolyse fünfgliedriger stickstoffhaltiger Hetarene	11
4.1.1 Pyrolyse von Pyrrol (7)	11
4.1.1.1 Produktverteilung	11
4.1.1.2 Fragmentierung und Anellierung	12
4.1.1.3 Diskussion	16
4.1.2 Pyrolyse von Indol (8)	16
4.1.2.1 Produktverteilung	16
4.1.2.2 Fragmentierung und Anellierung	17
4.1.3 Pyrolyse von Carbazol (9)	20
4.1.3.1 Produktverteilung	20
4.1.3.2 Fragmentierung und Anellierung	20
4.2 Pyrolyse sechsgliedriger stickstoffhaltiger Hetarene	21
4.2.1 Pyrolyse von Pyridin (10)	21
4.2.1.1 Produktverteilung	21
4.2.1.2 Fragmentierung und Anellierung	22
4.2.1.3 Diskussion	25
4.2.2 Pyrolyse von Chinolin (11) und Isochinolin (12)	25
4.2.2.1 Produktverteilung	25
4.2.2.2 Fragmentierung und Anellierung	27
4.2.2.3 Diskussion	31
4.3 Pyrolyse fünfgliedriger sauerstoffhaltiger Hetarene	32
4.3.1 Pyrolyse von Furan (13)	32
4.3.1.1 Produktverteilung	32
4.3.1.2 Fragmentierung und Anellierung	33
4.3.2 Pyrolyse von Benzo[b]furan (14)	36
4.3.2.1 Produktverteilung	36
4.3.2.2 Fragmentierung und Anellierung	37
4.3.3 Pyrolyse von Dibenzofuran (15)	38
4.3.3.1 Produktverteilung	38

4.3.3.2	Fragmentierung und Anellierung	38
4.4	Pyrolyse fünfgliedriger schwefelhaltiger Heterarene	41
4.4.1	Pyrolyse von Thiophen (16)	41
4.4.1.1	Produktverteilung im Inertgas Argon	41
4.4.1.2	Produktverteilung im Inertgas Helium	45
4.4.1.3	Fragmentierung und Anellierung	46
4.4.1.4	Diskussion und Zusammenfassung	52
4.4.2	Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (17)	53
4.4.2.1	Produktverteilung	53
4.4.2.2	Fragmentierung und Anellierung	57
4.4.2.3	Diskussion und Zusammenfassung	63
4.4.3	Pyrolyse von Dibenzothiophen (18)	64
4.4.3.1	Produktverteilung	64
4.4.3.2	Fragmentierung und Anellierung	64
4.5	Zusammenfassung und Diskussion des Anellierungsverhaltens der untersuchten Heterarene	67
4.6	Thermische Stabilität, Aromatizität und Fragmentierung der pyrolysierten Verbindungen	71
4.6.1	Eduktanteil und thermische Stabilität	71
4.6.2	Abschätzung der Stabilisierungsenergie der pyrolysierten Verbindungen anhand von Bindungsenergien	72
4.6.3	Korrelation des Eduktanteils mit der Aromatizität der pyrolysierten Verbindungen	76
4.6.4	Korrelation des Eduktanteils mit der Fragmentierung bei der Elektronenstoß-Ionisation	78
4.6.5	Diskussion des Zusammenhangs zwischen der thermischen Stabilität, der Aromatizität sowie der Fragmentierung der pyrolysierten Verbindungen	80
4.7	Bildung von Fullerenen und Heterofullerenen bei der Pyrolyse der Verbindungen 9 - 18	81
4.7.1	Übersicht über die Darstellung von Fullerenen durch Fluß-Pyrolyse von PAKs	81
4.7.2	Mechanismus der Fullerenbildung bei der Pyrolyse von PAKs	81
4.7.3	Untersuchungen zur Darstellung von Heterofullerenen durch Pyrolyse	83
4.8	Zusammenfassung	86
5	Graphitverdampfungen	88
5.1	Fullerene	89
5.1.1	Übersicht über die Herstellung von Fullerenen durch die Graphitverdampfung	89
5.1.2	Mechanismus der Bildung von Fullerenen bei der Graphitverdampfung	91
5.1.3	Graphitverdampfung in Helium	93
5.2	Heterofullerene	93

5.2.1 Borafullerene	93
5.2.1.1 Übersicht über die Möglichkeiten zur Darstellung von Borafullerenen	93
5.2.1.2 Graphitverdampfung unter Borzusatz	95
5.2.2 Thiafullerene	95
5.2.2.1 Übersicht über die Möglichkeiten zur Darstellung von Thiafullerenen	95
5.2.2.2 Graphitverdampfung unter Schwefelzusatz	96
5.2.2.2.1 Zugabe von Thiophen (16) zum Inertgas	96
5.2.2.2.2 Dotierung der Graphitelektroden mit Schwefel	97
5.2.3 Azafullerene	97
5.2.3.1 Übersicht über die Möglichkeiten zur Darstellung von Azafullerenen	97
5.2.3.2 Graphitverdampfung unter Stickstoffzusatz	100
5.2.3.2.1 Zugabe von Pyrrol (7) zum Inertgas	100
5.2.3.2.2 Graphitverdampfung in Stickstoffatmosphäre	100
5.2.4 Diskussion	101
5.3 Abschätzung der Stabilität von C ₆₀ und von Heterofullerenen anhand semiempirischer und <i>ab initio</i> -Rechenmethoden	102
5.3.1 Semiempirische Berechnungen	103
5.3.2 <i>Ab initio</i> -Berechnungen	106
5.3.3 Diskussion	109
5.4 Zusammenfassung	110
6 Diskussion und Ausblick	110
7 Zusammenfassung	114
8 Experimenteller Teil	117
8.1 Verwendete Geräte und Methoden	117
8.2 Pyrolysen	119
8.2.1 Fluß-Pyrolyse von Naphthalin (2)	120
8.2.2 Fluß-Pyrolyse von Pyrrol (7)	121
8.2.3 Fluß-Pyrolyse von Indol (8)	123
8.2.4 Fluß-Pyrolyse von Carbazol (9)	124
8.2.5 Co-Fluß-Pyrolyse eines Carbazol (9)-Naphthalin (2)-Gemisches	125
8.2.6 Fluß-Pyrolyse von Pyridin (10)	126
8.2.7 Fluß-Pyrolyse von Chinolin (11)	128
8.2.8 Fluß-Pyrolyse von Isochinolin (12)	131
8.2.9 Co-Fluß-Pyrolyse eines Chinolin (11)-Naphthalin (2)-Gemisches	133
8.2.10 Fluß-Pyrolyse von Furan (13)	134
8.2.11 Fluß-Pyrolyse von Benzo[b]furan (14)	137
8.2.12 Fluß-Pyrolyse von Dibenzofuran (15)	139
8.2.13 Fluß-Pyrolyse von Thiophen (16) in einem Temperaturbereich zwischen 500 und	

1100 °C	140
8.2.14 Fluß-Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (17) in einem Temperaturbereich zwischen 500 und 1100 °C	165
8.2.15 Fluß-Pyrolyse von Dibenzothiophen (18)	181
8.3 Graphitverdampfungen	182
8.3.1 Verdampfung undotierter Elektroden	184
8.3.2 Verdampfung in borhaltiger Atmosphäre	187
8.3.3 Verdampfung in schwefelhaltiger Atmosphäre	197
8.3.4 Verdampfung in stickstoffhaltiger Atmosphäre	204
9 Literatur	207
Anhang A Übersicht über numerierte Verbindungen	213
Anhang B Verwendete Abkürzungen	217

1 Einleitung

Im 19. Jahrhundert wurde die Trennung von Steinkohlenteer entwickelt, um im industriellen Maßstab Naphthalin (**2**)¹, Anthracen (**31**), Phenanthren (**38**) und spezielle PAKs wie Acenaphthylen (**48**), Fluoranthren (**33**), Chrysen und Pyren zu gewinnen. Diese Verbindungen sind bis heute wichtige Ausgangsstoffe der chemischen Industrie geblieben. Obwohl die Pyrolyse eine der ältesten Methoden ist, um zu neuen Verbindungen zu gelangen, sind die Mechanismen dieser Reaktionen nur wenig verstanden. Seit deren Isolierung aus dem Steinkohlenteer wird die Bildung von polycyclischen Aromaten mit der Pyrolyse assoziiert.^[1] Der Nachweis dieser Verbindungsklasse in Abgasen, Flugaschen und Ruß aus Verbrennungsprozessen ist ein aktueller Hinweis auf die Entstehung von PAKs unter thermischen oder pyrolyseähnlichen Bedingungen. Die Bildung von Fullerenen im Kohlenstoff-Lichtbogen^[2,3] ist ein weiteres Beispiel für die thermische Bildung von polycyclischen Aromaten. Buckminsterfulleren (**77**), C₆₀, und höhere Fullerene sind in Flammen bei der unvollständigen Verbrennung^[4-6] und auch bei der Pyrolyse^[7-9] von PAKs nachgewiesen worden. Als Folge der Verbrennung fossiler Energieträger ist eine große Anzahl verschiedener polycyclischer Aromaten in der Umwelt vorhanden. Wegen des geringen Wissens über die Bildungsmechanismen der PAKs kann nur wenig über deren Anteile in Verbrennungsabgasen ausgesagt werden.^[1]

Setzt man organische Materialien, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, Temperaturen oberhalb von 700 °C aus, werden durch Pyrolysereaktionen immer auch PAKs gebildet. Solche Pyrolysereaktionen laufen auch bei Verbrennungsprozessen ab, wodurch die unvollständige Verbrennung von organischem Material mit der Bildung von PAKs einhergeht. Sind in den organischen Materialien Heteroatome wie Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff vorhanden, werden neben PAKs auch polycyclische Heteroaromaten in unterschiedlichem Ausmaß gebildet.^[10] Bei der Pyrolyse im Inertgas und der unvollständigen Verbrennung entstehen unabhängig von den eingesetzten Edukten die gleichen PAKs, sofern deren Bildung nicht auf einer Kondensation der Edukte beruht. Lediglich die Mengen der entstehenden PAKs sind vom eingesetzten Edukt sowie von der Temperatur abhängig.^[10,11] Diese Beobachtungen sind mit einem PAK-Bildungsmechanismus vereinbar, bei dem durch Spaltung von C-C-Bindungen im Ausgangsmaterial kleine Kohlenwasserstoff-Radikale entstehen, die sich über mehrere Zwischenstufen zu PAKs zusammenlagern. In Abbildung 1.1 ist nach Badger^[11] ein Schema für die Bildung von Benzo[a]pyren (**1**) bei der Pyrolyse von Naphthalin (**2**) dargestellt.

¹ Eine Übersicht über sämtliche nummerierten Verbindungen ist im Anhang dieser Arbeit S. 213 ff. zu finden.

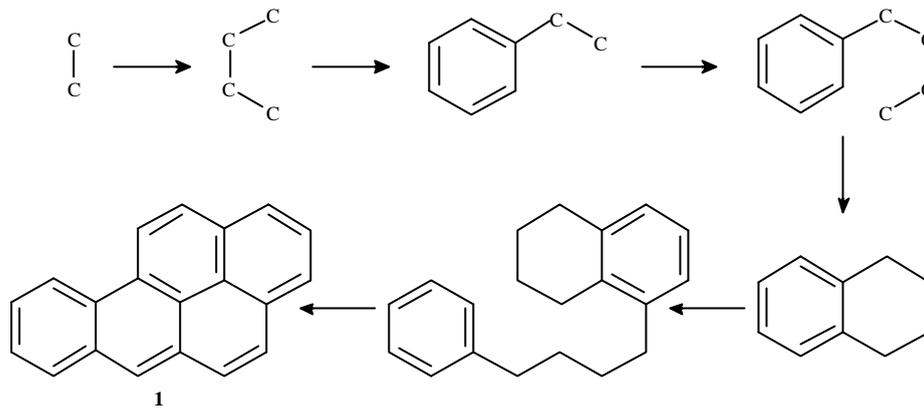


Abb. 1.1: Mechanismus der pyrolytischen Benzo[a]pyren-Bildung.^[10]

Neben diesem Mechanismus ist auch eine Kondensation unter Bildung von 1,2'-Dinaphthalin (**3**) und Isomeren oder unter Entstehung größerer PAKs wie Perylen (**6**) und Benzo[k]fluoranthen (**4**) oder Benzo[j]fluoranthen (**5**) möglich. Diese Verbindungen, die von Badger^[11] bei der Pyrolyse von Naphthalin (**2**) erhalten wurden, sind in Abbildung 1.2 gezeigt.

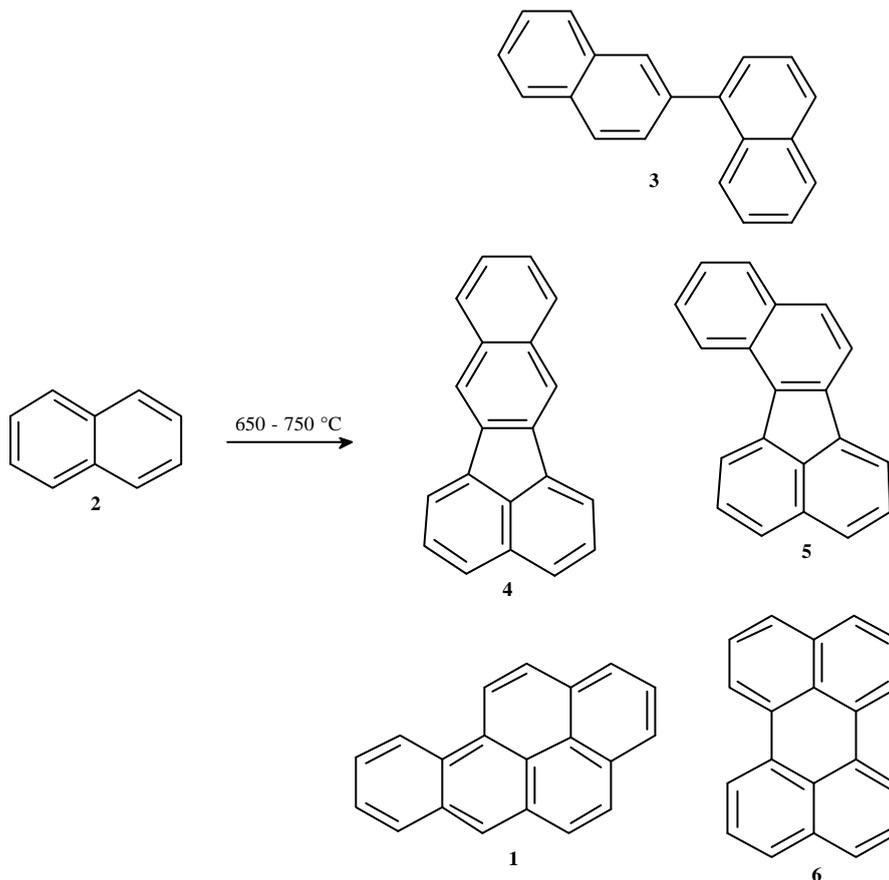


Abb. 1.2: Von Badger^[11] nachgewiesene Produkte der Naphthalinpyrolyse.

Polycyclische Verbindungen, bestehend aus Gerüsten, die aus mehreren Ringen zusammengesetzt sind, können nach Art der Ringverknüpfung in vier Grundtypen eingeteilt werden.^[12] Die Verknüpfung der Ringe kann durch eine C-C-Einfachbindung, durch Verbrückung, über ein gemeinsames C-

Atom und durch Anellierung erfolgen, bei der kondensierte Verbindungen entstehen. Als Charakteristikum der Anellierung verfügen die Ringe über gemeinsame Bindungen. Die Anellierung aromatischer Ringe führt zu den polycyclischen Aromaten. Den einfachsten Vertreter dieser Verbindungsklasse stellt das Naphthalin (**2**) dar, zu den polycyclischen Aromaten sind aber auch die Fullerene zu zählen.

Die Kriterien für aromatische Verbindungen, deren Stammverbindung das 1825 von Faraday entdeckte Benzol (**27**) ist, werden auf verschiedene Weisen festgelegt. Die Abschätzung der Aromatizität kann anhand der Bildungsenthalpie, durch Bestimmung der Bindungslängenalternanz, des Ringstromeffektes und der chemischen Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie der elektronischen Struktur erfolgen.^[13] Demnach können aromatische Verbindungen als cyclisch-konjugierte Systeme mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration (Hückel-Regel) beschrieben werden, die eine positive Resonanzenergie besitzen und bei denen ein äußeres Magnetfeld einen diamagnetischen Ringstrom (Diatropie) induziert.^[14] Werden Kohlenstoffatome durch Heteroatome ersetzt, so gelangt man zu den heterocyclischen aromatischen Verbindungen. Diese können in zwei Klassen eingeteilt werden. Substituiert ein Heteroatom, das ein Elektron zum π -Elektronensystem beisteuert, ein Kohlenstoffatom, so liegen π -Elektronen-Mangel-Heteroaromaten wie Pyridin (**10**) oder Chinolin (**11**) vor. Wird eine C=C-Doppelbindungseinheit durch ein Heteroatom ersetzt, das mit zwei Elektronen an dem delokalisierten π -Elektronensystem teilnimmt, führt dies zu einem π -Elektronen-Überschuß-Heteroaromaten wie Pyrrol (**7**), Furan (**13**) oder Thiophen (**16**).^[15]

Analog führt ein entsprechender Austausch in den PAKs zu den polycyclischen Heteroaromaten. Heterocyclische Verbindungen finden zahlreiche Anwendungen: Sie werden u.a. als Arzneimittel, als Pflanzenschutzmittel, als optische Aufheller, als Antioxidantien und als Korrosionsinhibitoren eingesetzt. Auch in der Natur sind die heterocyclischen Verbindungen weit verbreitet, oftmals besetzen sie sehr wichtige Positionen in biologischen Prozessen.^[15]

Die Fullerene stellen eine besondere Gruppe der polycyclischen Aromaten dar. Aufgrund von Untersuchungen zur Struktur, Stabilität und chemischen Reaktivität sowie dem magnetischen Verhalten von C_{60} und C_{70} ist eine Zuordnung dieser Verbindungsgruppe zu den dreidimensionalen polycyclischen Aromaten am ehesten denkbar.^[10] Im Gegensatz zu den allotropen Modifikationen des Kohlenstoffs, Diamant und Graphit, stellen die Fullerene molekulare Kohlenstoffmodifikationen dar. Alle stabilen Fullerene besitzen die folgenden Strukturmerkmale: 1. Die Anzahl ihrer C-Atome ist immer gerade und ≥ 60 . 2. Alle C-Atome sind sp^2 -hybridisiert und durch Bindungen verknüpft, somit treten keine freien Valenzen auf. 3. Die C-Atome bilden ein in sich geschlossenes Netzwerk mit sphärischer Topologie, das aus fünf- und sechsgliedrigen Ringen besteht. 4. Die stabilen Fullerene besitzen unabhängig von ihrer C-Anzahl n immer 12 fünfgliedrige Ringe, wohingegen die Zahl der sechsgliedrigen Ringe h gegeben ist durch $h = n/2 - 10$. 5. Alle 12 fünfgliedrigen Ringe sind voneinander durch die sechsgliedrigen Ringe getrennt, somit existieren keine stabilen Fullerene mit aneinan-

der anellierten fünfgliedrigen Ringen (Isolated Pentagon Rule, IPR).^[16] Diese Strukturprinzipien gelten zunächst nur für die Fullerene. Für die bislang isolierten Heterofullerene $C_{59}N$ ^[17-19] und $C_{59}NH$ ^[19,20] sowie $C_{69}N$ ^[19,21] sind diese Prinzipien ebenfalls zutreffend, sofern nur die Konstitution der Schweratome in Betracht gezogen wird. Dieses trifft für Punkt 2. jedoch nur in eingeschränktem Maß zu.

Seit dem ersten massenspektrometrischen Nachweis der Fullerene durch Kroto et al.^[22] und der Entwicklung eines Darstellungsverfahrens durch Krätschmer et al.^[2,3,23] setzte ein Welle der Spekulation über mögliche Einsatzgebiete dieser neuartigen Verbindungen ein. Anwendungen in der Katalyse, bei der Herstellung künstlicher Diamanten, als Funktionspolymere, als Synthesebausteine für hochstereoselektive Systeme, als Materialien für die nichtlineare Optik, als neue Halbleitermaterialien, als molekulare Siebe und Gasspeicher, als Supraleiter und als Treibstoff für Ionentriebwerke wurden diskutiert.^[24] Aufgrund der sphärischen Topologie der Fullerene kann das Fullerenegerüst an der Oberfläche oder im Inneren der Hohlkugel derivatisiert werden. Die exohedrale Derivatisierung kann durch Reaktion mit Nucleophilen, durch Cycloadditionen, durch Hydrierung, durch Addition von Radikalen und durch Reduktion unter Bildung von Fullerensalzen erfolgen. Endohedrale Fullenderivate können mit Atomen oder Ionen erzeugt werden.^[25]

Seit den ersten Berichten über den Nachweis von Heterofullerenen^[26-28] werden diese als interessante Moleküle und Verbindungen eingeschätzt, da angenommen wurde, daß durch die Modifikation der Käfigstruktur eine signifikante Änderung der Geometrie, der chemischen Reaktivität und der elektronischen Struktur der Fullerene hervorgerufen würde. Als Konsequenz daraus würden die Heterofullerene eine Reihe neuer Eigenschaften wie Supraleitfähigkeit, was zu Supraleitern mit verbesserter Stabilität führen könnte, oder ein Dipolmoment aufweisen, was diese Verbindungen für auf Photodioden basierenden Anwendungen interessant machen würde.^[19]

2 Problemstellung und Arbeitsprogramm

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen das Anellierungsverhalten von einfachen Heterocyclen und deren Benzo- und Dibenzoderivaten mit Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff als Heteroatom untersucht, mechanistische Aspekte dieser Reaktionen aufgeklärt und die Möglichkeiten zur thermischen Fusion von Heterocyclen analysiert werden.

In dieser Arbeit werden unter Anellierungsverhalten die Reaktionen von cyclischen Verbindungen verstanden, unter Pyrolysebedingungen größere PAKs und polycyclische Heteroaromaten zu bilden. Hierbei werden die Edukte zunächst in kleinere Fragmente gespalten, die in bimolekularen Folgereaktionen unter Ausbildung größerer Einheiten rekombinieren können. Einen Spezialfall stellt die Kondensation dar, bei der die jeweilige Grundstruktur der Edukte erhalten bleibt, da lediglich Was-

serstoffatome abgespalten werden. Auf diesem Wege können gleichermaßen größere PAKs und polycyclische Heteroaromaten gebildet werden, sofern als Edukte Aromaten oder Heteroaromaten eingesetzt werden. Die Produkte der Kondensation werden in dieser Arbeit vereinfachend als Dimere, Trimere, ... Oligomere der Edukte bezeichnet.

Der Einfluß des Heteroatoms und der Ringgröße sowie die Vergrößerung des π -Elektronensystems auf das Anellierungsverhalten soll betrachtet werden. Weiterhin ist von Bedeutung, inwiefern sich die thermische Stabilität der Hetarene auf ihr Anellierungsverhalten auswirkt. Daher soll untersucht werden, ob eine Korrelation zwischen der Aromatizität und dem Anellierungsverhalten besteht.

Zur Analyse des Anellierungsverhaltens werden Fluß-Pyrolysen (flow-pyrolysis, engl.) der in Abbildung 2.1 gezeigten Hetarene **7** - **18** durchgeführt. Eine derartige systematische, auf das Anellierungsverhalten ausgerichtete Studie ist bislang in der Literatur nicht bekannt. Teilweise wurde die Fluß-Pyrolyse von stickstoffhaltigen Hetarenen untersucht,^[29-34] vielfach um die Umwandlung von stickstoffhaltigen Öl- oder Treibstoffbestandteilen in Stickoxide zu erforschen. Vereinzelt finden sich auch Veröffentlichungen zur Fluß-Pyrolyse von schwefelhaltigen Hetarenen wie Thiophen (**16**) oder Dibenzothiophen (**18**),^[35-37] allerdings ohne Analyse der entstehenden größeren Produkte. Untersuchungen zu den übrigen Hetarenen sind bislang nicht vollzogen worden. Die einzige systematische Studie zu den Verbindungen **7** - **18** wurde von Bruinsma et al.^[38] lediglich unter dem Aspekt der thermischen Stabilität durchgeführt.

Im Hinblick auf die bislang veröffentlichten Studien zu stickstoffhaltigen Hetarenen ist eine Analyse des Anellierungsverhaltens der Verbindungen **7** - **18** interessant, da sich aufgrund der anderen Fragestellung neue mechanistische Aspekte ergeben können und möglicherweise die Prinzipien des Anellierungsverhalten auf die übrigen Hetarene übertragbar sind. Da das Anellierungsverhalten der schwefelhaltigen Verbindungen kaum erforscht worden ist,^[35] sollen für Thiophen (**16**) und Benzo[b]thiophen (**17**) die Pyrolysen in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden, um Aussagen über die Einleitung und den Ablauf der Fragmentierungen sowie über den Mechanismus der Bildung der Pyrolyseprodukte treffen zu können.

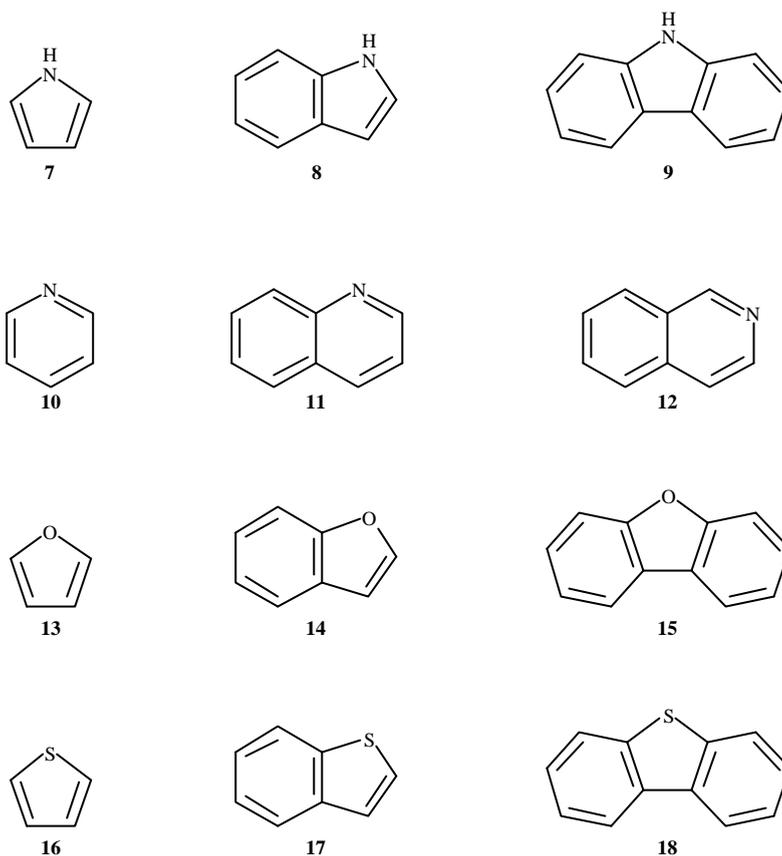


Abb. 2.1: Untersuchte Hetarene und deren Benzo- und Dibenzoderivate 7 - 18.

Das Anellierungsverhalten der betrachteten Verbindungen soll basierend auf deren Fragmentierungsverhalten diskutiert werden, das anhand von Literaturuntersuchungen zur Stoßwellenpyrolyse oder anhand von Massenspektren abgeleitet wird. Zwischen dem Fragmentierungsverhalten von Verbindungen im Massenspektrometer bei Elektronenstoß-Ionisation und unter Pyrolysebedingungen bestehen Ähnlichkeiten.^[39]

Außer der Analyse der Produktgemische ist der bei den Pyrolysen beobachtete Umsatz ein interessanter Aspekt dieser Arbeit, da er nach Bruinsma et al.^[38] als ein Maß für die thermische Stabilität der pyrolysierten Verbindungen herangezogen werden kann. Die Autoren haben dazu eine systematische Studie durchgeführt. Deren Resultate sollen hinterfragt werden, in dem die thermische Stabilität in Form des beobachteten Umsatzes mit der Aromatizität der pyrolysierten Verbindungen korreliert wird. Dazu wird die Aromatizität, quantifiziert als thermochemische Resonanzenergie, durch ein empirisches Verfahren nach George et al.^[40] bestimmt. Ferner soll nach einem quantitativen Zusammenhang zwischen dem Anellierungsverhalten bzw. den ablaufenden Primärreaktionen und der Fragmentierung der Verbindungen im Massenspektrometer gesucht werden. Bestünden Zusammenhänge zwischen dem Anellierungsverhalten und der Aromatizität sowie der Fragmentierung im Massenspektrometer, so würde sich hieraus die Möglichkeit ergeben, aus dem Massenspektrum und der Aromatizität das Anellierungsverhalten abzuschätzen.

Bei der Analyse des Anellierungsverhaltens der aufgeführten Hetarene **7** - **18** sollen auch die im Zusammenhang mit der Fluß-Pyrolyse von Naphthalin (**2**) und anderen PAKs aufgezeigten neueren Literaturergebnisse^[7-9] zur Bildung von Fullerenen dahingehend analysiert werden, ob eine Übertragung dieser Resultate auf die Fluß-Pyrolyse von Hetarenen zur Darstellung von Heterofullerenen möglich ist. Von Taylor et al.^[7] und Crowley et al.^[8] wird zur Entstehung von C₆₀ eine Kondensation von sechs Naphthalin-Einheiten zu einem großen, planaren PAK vorgeschlagen, aus dessen Struktur sich durch Eliminierung von Wasserstoff und Ringschlußreaktionen C₆₀ ausbildet. Sofern dieser Mechanismus auf Hetarene wie Chinolin zu übertragen ist, sollten Heterofullerene bei den Pyrolysen derartiger Verbindungen nachweisbar sein.

Neben der Darstellung von Heterofullerenen durch Fluß-Pyrolyse von Hetarenen ergeben sich aus der Literatur noch Hinweise auf einen direkten Zugang zu derartigen Verbindungen durch Verdampfung von Graphitelektroden in heteroatomhaltiger Atmosphäre. Thiafullerene,^[41] Borafullerene,^[26,42,43] Borazafullerene^[44] und Azafullerene^[28,45-48] unterschiedlicher Konstitution wurden von verschiedenen Autoren nachgewiesen, aber in der Regel nicht isoliert. Dagegen zeigten andere Autoren, die Experimente unter vergleichbaren Bedingungen durchführten, daß bei der Verdampfung von Graphit in borhaltiger^[49-51] und stickstoffhaltiger^[52,53] Inertgasatmosphäre keine Heterofullerene entstehen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen Graphitverdampfungen in heteroatomhaltiger Atmosphäre im Hinblick auf den Nachweis und die Isolierung von Heterofullerenen unter Berücksichtigung der widersprüchlichen Literaturergebnisse durchgeführt werden.

Die erhaltenen Ergebnisse sollen durch theoretische Untersuchungen zur Stabilität der Fullerene und Heterofullerene gestützt werden. Dazu wird die thermodynamische Stabilität verschiedener Fullerenstrukturen mittels semiempirischer und *ab initio*-Rechenmethoden verglichen. Die Atomisierungsenthalpie ΔH°_a hat sich in neueren Untersuchungen^[54-56] als ein gutes Maß für die thermodynamische Stabilität von Heterofullerenen erwiesen. Weiterhin werden die für Heterofullerene im Vergleich zu C₆₀ relevanten Strukturparameter diskutiert und ebenfalls mit zur Einschätzung der Stabilität herangezogen. Ein systematischer Vergleich dieser Strukturen durch die beschriebenen Methoden ist bislang nicht in der Literatur dargestellt worden. Anhand der theoretischen Ergebnisse soll auch abgeschätzt werden, ob die direkte Darstellung von Heterofullerenen durch Verdampfung von Graphit in heteroatomhaltiger Atmosphäre oder nur eine indirekte Darstellung über Derivatisierung von C₆₀ oder C₇₀, wie bereits für einige Azafullerene^[17-21] gezeigt, möglich ist.

3 Verwendete Methoden

3.1 Pyrolyse

Der Terminus "Pyrolyse"^[39] bezeichnet eine Zersetzung oder Spaltung von Verbindungen durch Feuer. Der oftmals synonym verwendete Begriff "Thermolyse"^[39] beschreibt den gleichen Vorgang hervorgerufen durch Wärme. Beide Prozesse finden oberhalb der normalerweise bei chemischen Reaktionen verwendeten Temperaturen in einem Bereich zwischen 150 - 1200 °C statt. In der vorliegenden Arbeit wird nicht zwischen den beiden Begriffen unterschieden und beide werden unter der Benennung "Pyrolyse" subsumiert.

Pyrolysereaktionen^[39] werden in Primär- und Sekundärreaktionen eingeteilt. Die pyrolysierte Verbindung zerfällt in Primärreaktionen in Fragmente, die sich in Sekundärreaktionen weiter umsetzen können. Diese Umsetzung kann mono- oder bimolekular verlaufen. Durch Wahl der Pyrolysebedingungen läßt sich das Verhältnis von Primär- zu mono- oder bimolekularen Sekundärreaktionen beeinflussen. Die Kontaktzeit und die Pyrolysetemperatur wirken sich auf das Verhältnis von Primär- zu Sekundärreaktionen aus, die Konzentration der pyrolysierten Verbindung beeinflusst die Molekularität der Sekundärreaktionen. Pyrolysen können in einem statischen oder in einem dynamischen System (Fluß-Pyrolyse) durchgeführt werden.

In einem statischen System wird die Probe unter Rückfluß oder in einem geschlossenen Reaktor erhitzt und die Primärzersetzungprodukte können weitere Reaktionen eingehen, die zu komplexen Produktgemischen oder Teeren führen. Eine besondere Form des statischen Systems wird oft in kinetischen Untersuchungen angewendet: die Stoßwellenpyrolyse.^[57] Hierbei wird eine in einem Pyrolyserohr eingeschlossene Reaktionsmischung kurzzeitig mittels Stoßwellen stark komprimiert. Durch die innerhalb von wenigen Millisekunden erfolgende Aktivierung werden überwiegend Primärreaktionen und nur wenige Sekundärreaktionen hervorgerufen.

In einem dynamischen System (Fluß-Pyrolyse) werden dagegen die Pyrolyseprodukte ständig aus der heißen Zone mit einem Inertgas entfernt und können gesammelt werden. In Abhängigkeit von der Konzentration der Edukte im Trägergas, der Kontaktzeit und der Temperatur lassen sich Bedingungen schaffen, durch die überwiegend Primärprodukte oder Sekundärprodukte erhalten werden können.

Fluß-Pyrolysen bei Atmosphärendruck mit einem hohen Partialdruck der Reaktanden und einer niedrigen Fluß-Rate des Trägergases führen in den meisten Apparaturen zu Kontaktzeiten zwischen 20 und 30 s. Die flüssigen Pyrolyseprodukte werden zugetropft oder, falls sie einen höheren Schmelzpunkt aufweisen, in die Apparatur sublimiert. Ab einer Pyrolysetemperatur von ca. 500 °C werden in Abhängigkeit von der thermischen Stabilität des Eduktes hauptsächlich bimolekulare Sekundärreaktionen induziert. Der Druck kann bis zu einem hPa reduziert werden, sofern die zu pyrolysierende Substanz schwerflüchtig sein sollte oder zu starker Teerbildung neigt. Die überwiegende Bildung von Sekundärprodukten wird dadurch wenig beeinflusst.

Das Ziel einer präparativen Blitz-Pyrolyse ist die Isolierung eines Primärproduktes oder eines Produktes, das sich in einer kurzen Sequenz unimolekularer Reaktionen bildet. Es muß thermodynamisch und zu einem gewissen Maß auch kinetisch stabil sein. Die Pyrolyse wird in einem Vakuum zwischen 0.01 und 1 hPa ohne oder mit einem Trägergas durchgeführt. Die Kontaktzeiten liegen in einem Bereich von 0.1 bis 1 s. Damit die kurze Kontaktzeit zur Einleitung einer Primärreaktion ausreicht, wird bei einer hohen Pyrolysetemperatur gearbeitet. Aufgrund des Vakuums ist die Konzentration der Edukte gering, so daß bimolekulare Sekundärreaktionen unwahrscheinlich sind. Diese Pyrolysebedingungen sind bei Flüssigkeiten und Feststoffen einsetzbar.

Die Blitz-Vakuum-Pyrolyse wird angewendet, wenn das Pyrolyseprodukt als Einzelmolekül thermodynamisch stabil ist, aber kinetisch in Bezug auf eine Dimerisierungsreaktion oder andere Sekundärreaktionen instabil ist. Zur weiteren Verringerung der Konzentration an Pyrolyseprodukten wird in einem Vakuum zwischen 10^{-2} und 10^{-3} hPa gearbeitet. Diese Form der Pyrolyse kann bei Feststoffen angewendet werden, Flüssigkeiten und Gase müssen wegen der Aufrechterhaltung des Vakuums zudosiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Fluß-Pyrolysen unter Atmosphärendruck durchgeführt, da aus kleineren Einheiten höhermolekulare erhalten werden sollen. Dazu ist es notwendig, daß die pyrolysierten Verbindungen in Primärreaktionen radikalische Strukturen ausbilden, die in bimolekularen Sekundärreaktionen rekombinieren.

Die Analyse des Produktgemisches, das bei Pyrolysen erhalten wird, stellt oft besondere Anforderungen an die verwendete Analytik. Hier bietet die Kombination der Blitz-Vakuum-Pyrolyse und der Photoelektronenspektroskopie den Vorteil, eine Analyse von Gasphasen-Pyrolyse-Reaktionen ohne Isolierung der Produktgemische durchführen zu können.^[58] Mit dieser Technik lassen sich Primärpyrolyseprodukte nachweisen. Die dadurch ermöglichte Echtzeit-Gasanalytik in strömenden Systemen ist aber auf Verbindungen beschränkt, bei denen kleine Moleküle entstehen. Da in dieser Arbeit durch Pyrolysen bei Normaldruck in Folge von bimolekularen Sekundärreaktionen vor allem größere Moleküle gebildet werden sollen, eignet sich diese elegante Methode leider nicht zur Analyse der entstehenden Pyrolyseprodukte.

3.2 Graphitverdampfung

Die Darstellung von Fullerenen gelingt durch Verdampfung von Graphitelektroden nach dem u.a. von Krätschmer et al.^[2,3,23] beschriebenen Verfahren. In einer Inertgasatmosphäre werden Elektroden aus hochreinem Graphit durch Anlegen eines Stroms mit einer Stärke von etwa 100 A verdampft. Als Inertgas wird in der Regel Helium eingesetzt. Die Verdampfung der Elektroden kann durch zwei verschiedene Methoden erfolgen. Erstens mittels einer "Widerstands-Heizung",^[59] bei der sich eine

dünnere, angespitzte Elektrode in Kontakt mit einer Elektrode größeren Durchmessers befindet. Durch den hohen Übergangswiderstand erhitzt sich die Spitze der dünneren Elektrode soweit, daß das Elektrodenmaterial verdampft. Zweitens können Elektroden mit gleichem Durchmesser durch Erzeugung eines Lichtbogens verdampft werden.^[60,61] Dabei befindet sich zwischen den Elektroden ein wenige mm großer Spalt, der durch den Lichtbogen überbrückt wird. Für beide Verfahren kann Wechselstrom oder Gleichstrom eingesetzt werden. Die Verdampfung der Graphitelektroden im Lichtbogen unter Verwendung von Gleichstrom hat sich als die effektivste Methode herausgestellt, Fullerene herzustellen.^[62]

Bei der Verdampfung der Graphitelektroden entsteht amorpher Kohlenstoff. Obwohl strukturell kein Zusammenhang zum Ruß herzustellen ist, haben sich Bezeichnungen wie Fullerenruß oder lediglich Ruß durchgesetzt.^[6]

4 Pyrolysen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Pyrolysen unter Fluß-Bedingungen im Hinblick auf das Anellierungsverhalten der untersuchten Verbindungen beschrieben und interpretiert. Unter Bezugnahme auf die Fragmentierungsreaktionen der pyrolysierten Verbindungen, abgeleitet aus der Stoßwellenpyrolyse oder aus Massenspektren,^[63] wird ein analoges Verhalten in den Primärreaktionen bei der Fluß-Pyrolyse angenommen. Brown^[39] zeigte in einer Übersicht auf, daß Ähnlichkeiten zwischen dem Fragmentierungsverhalten der Verbindungen im Massenspektrometer (EI, 70 eV) und unter Pyrolysebedingungen bestehen. Ausgehend von diesen Fragmenten wird eine produktorientierte Analyse der möglichen Sekundärreaktionen durchgeführt. Um zwischen frühen Sekundärprodukten und den sich aus diesen bildenden Folgeprodukten unterscheiden zu können, wird auch die Temperaturabhängigkeit des Anellierungsverhaltens untersucht.

Die Auswertung erfolgt anhand von GC-MS-Spektren durch Angabe der Anteile in Flächen-% der Verbindungen, deren Signale integriert wurden. Liegt die Intensität eines Signals unter 0.1 Flächen-%, wird dieses nicht integriert. Sofern nicht anders aufgeführt, finden sich die in Spuren vorhandenen Verbindungen im experimentellen Teil.

Konstitutionsisomere werden nicht getrennt in der Auswertung angegeben. So wird nicht zwischen Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (**59**) und Thieno[2,3-b][1]benzothiophen (**60**) unterschieden, sondern deren Anteile summiert und als Anteil Benzodithiophen aufgeführt. Eine Unterscheidung kann anhand der Massenspektren nicht erfolgen.

Weiterhin werden die erhaltenen Pyrolyseprodukte anhand von Direkteinlaß-Massenspektren (EI, 70 eV) analysiert, um zu zeigen, ob noch weitere, größere Produkte entstehen, die nicht durch die GC-MS-Analyse erfaßt werden können.

4.1 Pyrolyse fünfgliedriger stickstoffhaltiger Hetarene

4.1.1 Pyrolyse von Pyrrol (7)

4.1.1.1 Produktverteilung

Patterson et al.^[31] pyrolysierten Pyrrol (7) unter Fluß-Pyrolyse-Bedingungen bei 900 °C und fanden folgende Produkte: HCN mit 49 % Anteil, Methan, Ethen, Ethin und NH₃ im Pyrolysegas und nach abnehmendem Anteil geordnet Pyridin (10), Benzonitril (26), Benzol (27), Chinolin (11), Indol (8), Cyanonaphthalin (29), Naphthalin (2), Picolin, Anilin, 3-Methylbenzonitril (36) und 2-Methylbenzonitril (37), Cyanopyridin, Fluoren (39), Phenanthren (38), Anthracen (31), Fluoranthren (33), Pyren, Benzofluoren und ein Gemisch von Chrysen, Triphenylen (75) und Benzoanthracen. Die Autoren^[31] folgten der Argumentation von Hurd et al.^[64] indem sie den konzertierten Bruch von zwei Bindungen im Ring oder den Bruch einer C-N-Bindung, gefolgt von einer zufälligen Spaltung des resultierenden Diradikals, als Initialschritt der Zersetzung von Pyrrol (7) annahmen. Aufgrund der großen Mengen an HCN folgerten die Autoren,^[31] daß die Spaltung der C(2)-C(3)-Bindung in dem zunächst gebildeten Diradikal ein bevorzugter Prozeß ist. Neben HCN entsteht dabei ein Trimethin-Fragment. Weiterhin ist der Bruch der C(3)-C(4)-Bindung möglich, wonach ein Azatrimethin-Fragment und Ethin entstehen. Die Spaltung der N(1)-C(2)-Bindung führt zu einem Nitren-Fragment sowie einem Butadien-Diradikal. Diese Fragmente können in Sekundärreaktionen miteinander rekombinieren und die beobachteten Produkte bilden. Einen Nachweis dieser Fragmente haben die Autoren^[31] nicht geführt. Axworthy et al.^[32] konnten die Resultate von Patterson et al.^[31] bestätigen. Cullis et al.^[36] führten die Fluß-Pyrolyse von Pyrrol (7) unter Analyse der gasförmigen Pyrolyseprodukte durch. Neben HCN fanden die Autoren^[36] Methan, als Zwischenprodukte Ethen und Ethin sowie Benzol (27).

Das Anellierungsverhalten von Pyrrol (7) wurde in der vorliegenden Arbeit unter Fluß-Pyrolysebedingungen im Inertgas Argon bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C untersucht. Die genauen Pyrolysebedingungen sind im experimentellen Teil unter 8.2.2 beschrieben. Die durch die GC-MS-Analyse erfaßten Produkte werden in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tab. 4.1: Produkte der Pyrrolpyrolyse bei 900 °C nach GC-MS-Analyse. Die Anteile sind in Flächen-% angegeben.

Produkt	%	Produkt	%
Benzonitril (26)	24.1	Acenaphthylen (48)	3.6

Naphthalin (2)	20.6	Indol (8)	3.4
1-Cyanonaphthalin (29) und Isomere	15.8	9-Cyanoanthracen (30) und Isomere	< 0.1
Pyrrol (7)	11.6	3-Cyanofluoranthren (32) und Isomere	< 0.1
Fluoranthren (33) bzw. Pyren	9.3	Acridin (78)	< 0.1
Chinolin (11)	5.9	Pyridin (10)	< 0.1
Phenanthren (38) bzw. Anthracen (31)	5.8	Carbazol (9)	< 0.1
		Isochinolin (12)	< 0.1

Im Direkteinlaß-Massenspektrum zeigen sich außer den Signalen der durch die GC-MS-Analyse detektierten Verbindungen noch weitere, die mit hoher Wahrscheinlichkeit von Triphenylen (**75**) bzw. Chrysen sowie von Benzopyrenen erzeugt werden. Daneben sind noch weitere, strukturell nicht zuzuordnende Signale vorhanden. Oligomere können nicht nachgewiesen werden.

4.1.1.2 Fragmentierung und Anellierung

Lifshitz et al.^[65] untersuchten die thermische Zersetzung von Pyrrol (**7**) durch Stoßwellenpyrolyse-Experimente in einem Temperaturbereich zwischen 800 und 1200 °C. Mackie et al.^[66] untersuchten ebenfalls die Stoßwellenpyrolyse von Pyrrol (**7**), dessen Fragmentierung in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Beide Autoren fanden die gleichen Produkte.

Nach den Untersuchungen von Lifshitz et al.^[65] ist die Primär-Hauptreaktion von Pyrrol (**7**) ein konzertierter unimolekularer Bindungsbruch zwischen N(1)-C(5) bzw. N(1)-C(2) und eine Wasserstoffatom-Verschiebung gefolgt von einer elektronischen Umlagerung, die zur Bildung von *cis*-Crotonitril (**22**), zu einer Spaltung in HCN und C₃H₄ (hauptsächlich Propin (**21**)) und zu einer Isomerisierung in Allylnitril (**23**) führt. Diese Primärprodukte bilden sich aus dem gleichen Übergangszustand im Verhältnis von 3.5:1.5:1. Die Geometrie dieses Übergangszustandes bedingt die Bildung von *cis*-Crotonitril (**22**), bei höheren Temperaturen wird auch das *trans*-Isomer gefunden. In einer weiteren Primär-Hauptreaktion dissoziiert Pyrrol (**7**) zu Ethin und Ketenimin (**24**). Die von Lifshitz et al.^[65] gefundene Produktverteilung konnte von Mackie et al.^[66] bestätigt werden. Bezüglich des Mechanismus der Initiation der Pyrrolpyrolyse wird bemerkt, daß diese aus energetischen Gründen über die Bildung von Pyrrolenin (2H-Pyrrol) (**19**) durch eine 1,2-Wasserstoffatom-Verschiebung verläuft. *Ab initio*-Rechnungen von Bacskay et al.^[67] unterstützen den von Mackie et al.^[66] vorgeschlagenen Weg der Fragmentierung von Pyrrol (**7**).

Beide Autoren geben unabhängig vom vertretenen Bildungsmechanismus als Hauptprodukte der Fragmentierung von Pyrrol (**7**) *cis*-Crotonitril (**22**), Allylnitril (**23**), HCN und Propin (**21**) an. Weiterhin entstehen Ethin und Ketenimin (**24**) sowie Allen (**20**).

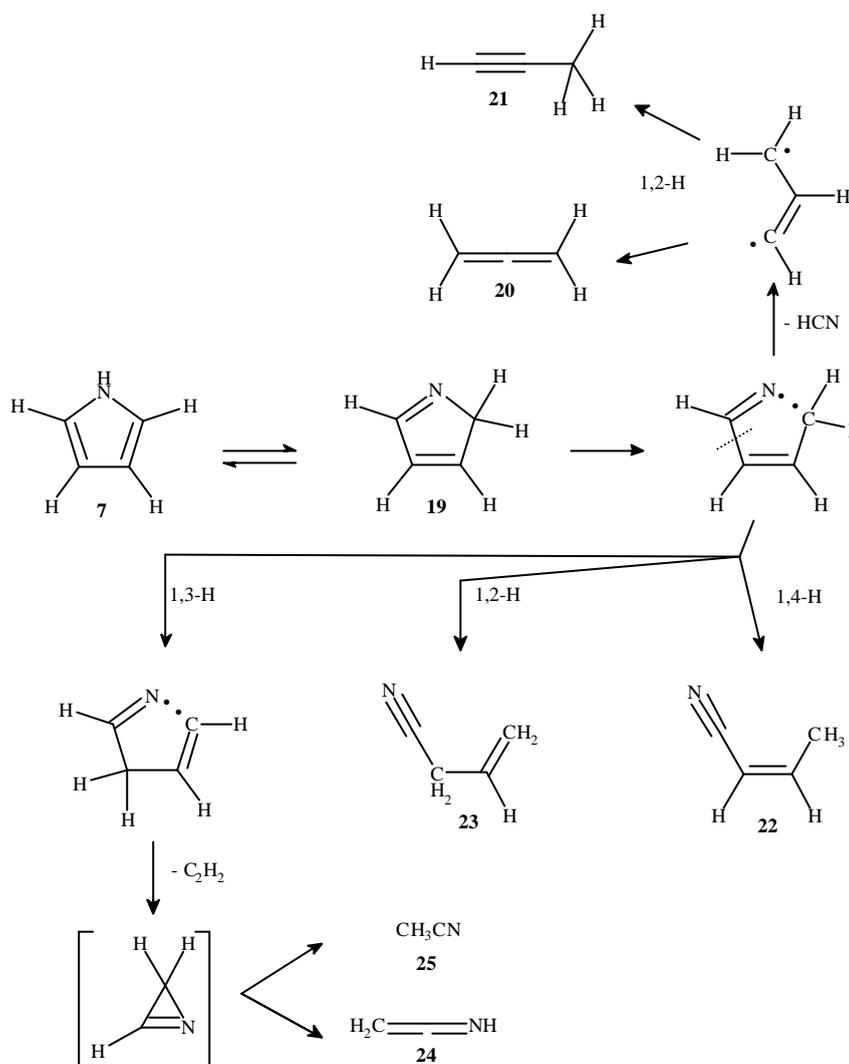


Abb. 4.1: Fragmentierung von Pyrrol (7) bei der Stoßwellenpyrolyse nach Mackie et al.^[66]

Bei der Fluß-Pyrolyse von Pyrrol (7) entstehen außer geringen Anteilen an Chinolin (11), Indol (8) und Spuren von Pyridin (10), Isochinolin (12) sowie Acridin (78) (Tabelle 4.1) keine Verbindungen, in denen das Heteroatom Stickstoff Teil des Ringsystems ist. Vielmehr liegt der Stickstoff bei den Produkten der Pyrolyse in Form von Nitril-Substituenten am Grundgerüst verschiedener PAK-Strukturen vor: Benzonitril (26), 1-Cyanonaphthalin (29) und Isomere, 9-Cyanoanthracen (30) und Isomere sowie 3-Cyanofluoren (32) und Isomere.

Die Bildung dieser Cyanoderivate kann über Benzonitril (26) verlaufen, an das verschiedene Kohlenwasserstoff-Fragmente anelliert werden oder ausgehend vom PAK-Gerüst wird an diesem jeweils ein Wasserstoffatom durch eine CN-Gruppe substituiert. Sofern Benzonitril (27) ebenfalls über Benzol (27) gebildet wird, besteht zwischen diesen beiden Möglichkeiten kein prinzipieller Unterschied, sondern nur die zeitliche Abfolge dieser Vorgänge ist anders (Abbildung 4.2).

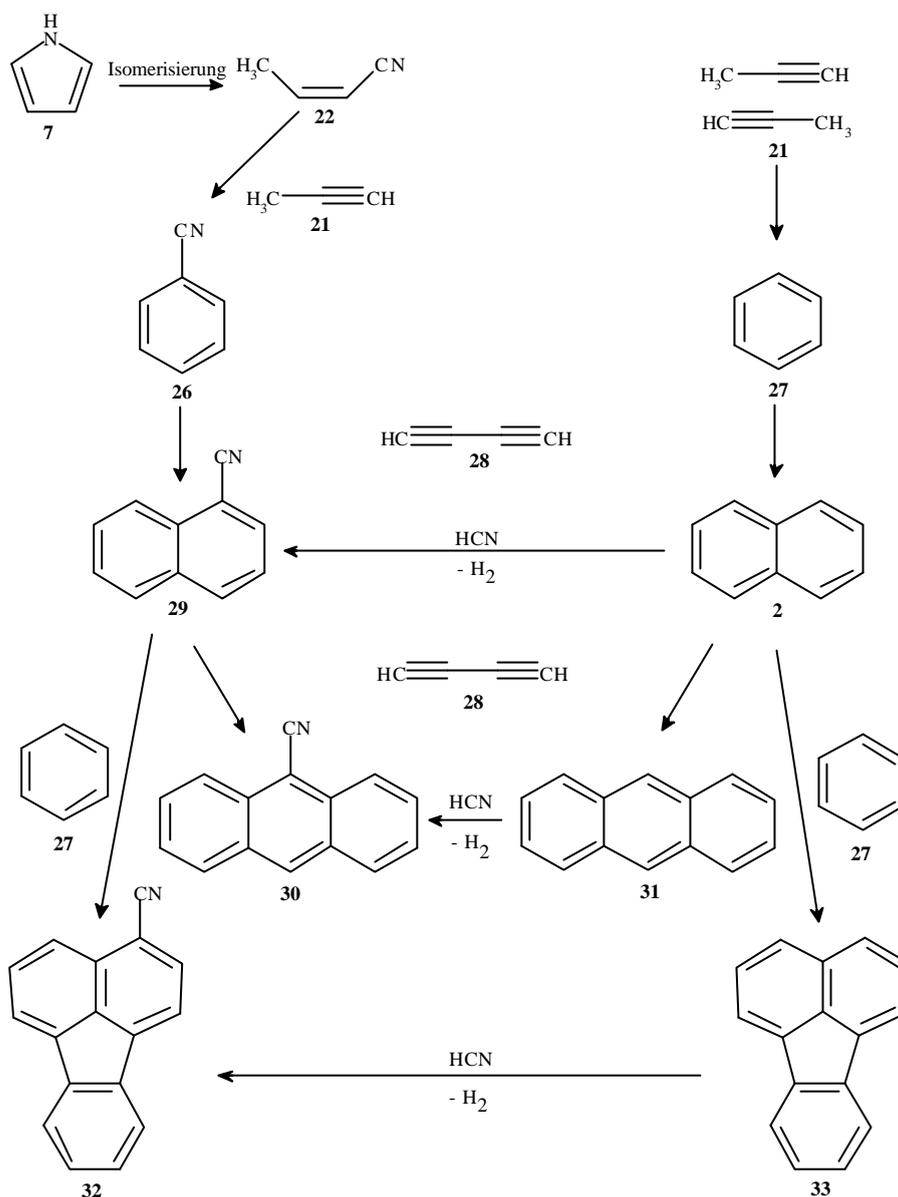


Abb. 4.2: Bildungsmöglichkeiten von PAKs und deren Cyanoderivaten bei der Pyrolyse von Pyrrol (7).

Benzonitril (26) kann aber auch durch Reaktion eines Isomerisierungsproduktes von Pyrrol (7) wie Allylnitril (23) oder *cis*-Crotonitril (22) mit einem Propin-Molekül (21) gebildet werden. Da kein Benzol (27) im Pyrolysat detektiert werden kann, erscheint zunächst die Bildung von Benzonitril (26) über Allylnitril (23) oder *cis*-Crotonitril (22) wahrscheinlich. Da im Pyrolysat aber Naphthalin (2) gefunden wird, das sinnvoll nur über Anellierung eines Butadiin-Moleküls (28) an Benzol (27) gebildet werden kann, muß die Bildung von Benzol (27) zumindest als Intermediärprodukt angenommen werden. Ferner ist der Anteil an Naphthalin (2) mit 20.6 Flächen-% groß, so daß deutliche Mengen von Benzol (27) als Zwischenprodukt vorhanden sein müssen. Aufgrund des hohen Anteils an Benzonitril (26) von 24.1 Flächen-% sollten beide Bildungswege in Betracht gezogen werden, zumal unter den Bedingungen der Stoßwellenpyrolyse von Lifshitz et al.^[65] die Isomerisierungsreaktionen einen größeren Anteil als die folgenden Fragmentierungen besitzen.

Ausgehend von diesen Überlegungen sollten bei der Bildung der weiteren Cyanoderivate ebenfalls beide Möglichkeiten in Betracht gezogen werden: Sukzessive Anellierung von Kohlenwasserstoff-Fragmenten an Benzonitril (**26**) oder erst die Bildung der PAK-Grundstruktur und anschließende Reaktion mit HCN. In beiden Fällen wäre zu erwarten, daß der Anteil der Cyano-Verbindung mit Zunahme der Größe der Grundstruktur abnimmt, was auch beobachtet wird. Eine Entscheidung für einen Reaktionsweg kann anhand des vorliegenden Datenmaterials nicht getroffen werden.

Die Bildung von Pyridin (**10**) kann durch Reaktion eines Butadiin-Moleküls (**28**) mit HCN oder durch Reaktion eines Ketenimins (**24**) mit einem Propin-Molekül (**21**) erfolgen (Abbildung 4.3).

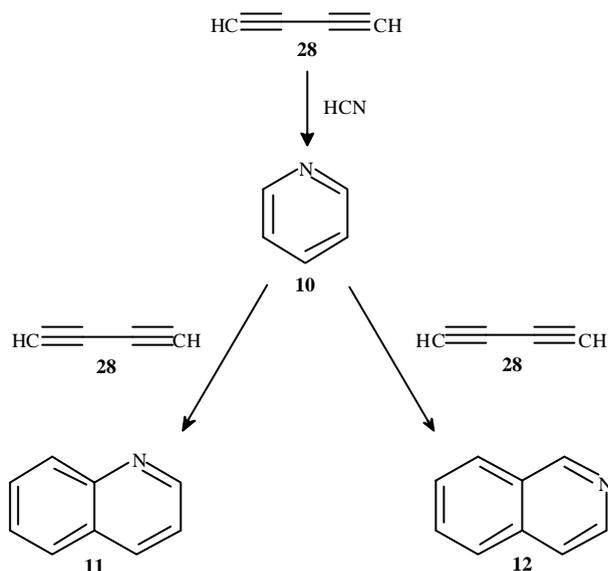


Abb. 4.3: Bildung von Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**) bei der Pyrolyse von Pyrrol (**7**).

Die Bildung von Chinolin (**11**) wird über Pyridin (**10**) verlaufen, das in Spuren nachgewiesen werden kann. Durch Anellierung eines Butadiin-Moleküls (**28**) an C(2) und C(3) von Pyridin (**10**) entsteht Chinolin (**11**) sowie durch Anellierung an C(3) und C(4) Isochinolin (**12**). Dieser Bildungsmechanismus kann allerdings nicht die unterschiedlichen Anteile an Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**) erklären. Weiterhin wäre eine Isomerisierung von Chinolin (**11**) zu Isochinolin (**12**), wie sie in Kapitel 4.2.2.2 beschrieben ist und unter ähnlichen Bedingungen schon von Patterson et al.^[33] beobachtet wird, denkbar. Das Verhältnis der Anteile von Chinolin (**11**) zu Isochinolin (**12**) ließe sich aufgrund einer Gleichgewichtseinstellung verstehen.

Indol (**8**) und Carbazol (**9**) können über die Reaktion von Pyrrol (**7**) mit einem oder zwei Butadiin-Molekülen (**28**) gebildet werden. Bei der Beschreibung der Bildungsmechanismen ist vielfach das Butadiin-Molekül (**28**) verwendet worden, obwohl die Fragmentierung von Pyrrol (**7**) unter Bedingungen der Stoßwellenpyrolyse über ein zwei- und ein dreiatomiges Fragment verläuft. Es muß daher angenommen werden, daß Ethin zuvor unter Bildung von Butadiin (**28**) oder Butadien dimerisiert.

Alternativ ließen sich Mechanismen formulieren, in denen anstatt eines Butadiin-Moleküls (**28**) zwei Ethin-Moleküle dominieren.

4.1.1.3 Diskussion

Die Fluß-Pyrolyse von Pyrrol (**7**) wurde schon von Patterson et al.,^[31] wie in Kapitel 4.1.1.1 beschrieben, analysiert. Die Autoren^[31] fanden zwar keine anderen Verbindungen als in dieser Untersuchung, jedoch ist der Anteil bei einigen Verbindungen nicht mit dem in dieser Untersuchung zu vergleichen. So wurde bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C zu 49 % HCN gefunden und als weiteres Hauptprodukt, allerdings ohne genaue Angabe des Anteils, wurde Pyridin (**10**) detektiert, das in der vorliegenden Arbeit nur in Spuren nachgewiesen wurde. Benzol (**27**) wurde von Patterson et al.^[31] ebenfalls in hoher Konzentration nachgewiesen, in der vorliegenden Arbeit nur als Zwischenprodukt angenommen. Dagegen sind die Anteile beispielsweise von Benzonitril (**26**) oder Chinolin (**11**) vergleichbar. Möglicherweise haben der apparative Aufbau und die Durchführung der Pyrolyse einen nicht unerheblichen Einfluß auf die Produktverteilung. Anhand der vorliegenden Untersuchung kann keine Aussage über die Einleitung der Fragmentierung von Pyrrol (**7**) gemacht werden, insofern ist eine Vergleich mit dem von Patterson et al.^[31] vorgeschlagenen Mechanismus nicht möglich. Allerdings zeigten neuere Untersuchungen^[65,66] zur Fragmentierung von Pyrrol (**7**), daß diese nicht durch den Bruch einer Bindung im Pyrrolring eingeleitet wird, sondern durch eine Verschiebung von Wasserstoffatomen unter Bildung von 2H-Pyrrol (**19**) und anschließenden Bruch einer N-C-Bindung (Abbildung 4.1).

4.1.2 Pyrolyse von Indol (**8**)

4.1.2.1 Produktverteilung

In Literaturarbeiten finden sich keine Untersuchungen zur Produktverteilung bei der Fluß-Pyrolyse von Indol (**8**). In dieser Arbeit wurde das Anellierungsverhalten von Indol (**8**) unter Fluß-Pyrolysebedingungen im Inertgas Argon bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C untersucht. Die genauen Pyrolysebedingungen sind im experimentellen Teil unter 8.2.3 beschrieben. Die durch die GC-MS-Analyse erfaßten Produkte werden in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tab. 4.2: Produkte der Indolpyrolyse bei 900 °C nach GC-MS-Analyse. Die Anteile sind in Flächen-% angegeben.

Produkt	%	Produkt	%
Indol (8)	41.8	Naphthalin (2)	2.2
Phenanthren (38) bzw. Anthracen (31)	13.2	Benzopyren	1.9
Benzonitril (26)	13.1	Fluoranthren (33) bzw. Pyren	1.7
Biphenyl (74)	6.7	Fluoren (39)	1.5
9-Cyanoanthracen (30) bzw. Isomere	5.2	Isochinolin (12)	1.0

Chinolin (11)	4.4	2-Cyanobenzylнитрил (79) Isomere	bzw. 0.8
2- (37) oder 3-Methylbenzonitril (36) bzw. Benzylнитрил	2.8	Acridin (78)	0.6
Carbazol (9)	2.5	3-Phenylindol bzw. Isomere	0.6

Im Direkteinlaß-Massenspektrum zeigen sich außer den Signalen der durch die GC-MS-Analyse detektierten Verbindungen noch weitere, die mit hoher Wahrscheinlichkeit von einem Dimeren des Indols (**8**) sowie von Benzocarbazol (**44**) und Isomeren erzeugt werden. Daneben sind noch weitere, strukturell nicht zuzuordnende Signale vorhanden.

4.1.2.2 Fragmentierung und Anellierung

Laskin et al.^[68] untersuchten die thermische Zersetzung von Indol (**8**) durch Stoßwellenpyrolyse-Experimente in einem Temperaturbereich zwischen 800 und 1400 °C. Die thermischen Hauptreaktionen sind Isomerisierungen. Drei Isomerisierungsprodukte als Resultate der Öffnung des Pyrrolringes wurden gefunden: Benzylнитрил sowie 2- (**37**) und 3-Methylbenzonitril (**36**). Als Hauptzersetzungsprodukte wurden Ethin, HCN, Butadiin (**28**), Benzonitril (**26**), Acetonitril (**25**) und Benzol (**27**) identifiziert. In geringer Menge war u.a. auch Toluol (**43**) nachweisbar.

Der Bildungsmechanismus von Benzylнитрил aus Indol (**8**) besteht aus zwei aufeinanderfolgenden Schritten (Abbildung 4.4): Bruch der C(9)-N(1)-Bindung im Pyrrolring von Indol (**8**) und die dazu konzertiert laufende 1,2-Wasserstoffatom-Verschiebung von N(1) nach C(9), gefolgt von einer 1,2-Wasserstoffatom-Verschiebung von C(2) nach C(3), die zur Bildung von Benzylнитрил führt. Die Entstehung von 2- (**37**) und 3-Methylbenzonitril (**36**) erfordert mehrere unimolekulare Schritte, bevor die endgültigen Produkte gebildet werden (Abbildung 4.4). Zunächst erfolgt eine 1,3-Wasserstoffatom-Verschiebung von N(1) nach C(3) unter Bildung von Indolenin (**34**) in Form eines Gleichgewichtes. Der nächste, geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der Bruch der C(2)-C(3) Bindung unter konzertierter 1,2-Wasserstoffatom-Verschiebung von C(2) nach C(3), nach dem 2-Isocyanotoluol (**35**) gebildet wird. Die folgende, schnelle Isocyanocyano-Isomerisierung läuft unter Bildung von 2- (**37**) oder 3-Methylbenzonitril (**36**) ab.

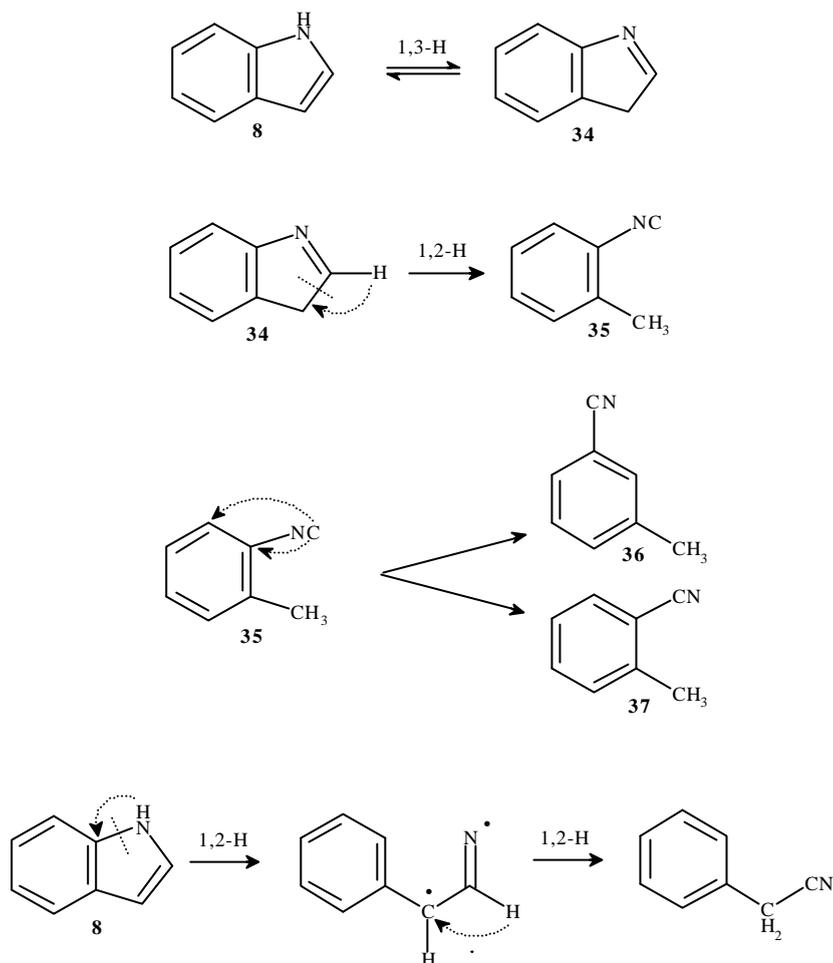


Abb. 4.4: Isomerisierung von Indol (**8**) bei der Stoßwellenpyrolyse zu den Methylbenzonitrilen **36** und **37** sowie zu Benzonitril nach Laskin et al.^[68]

Indol (**8**) zersetzt sich über Indoyl-Radikale, die durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms entstanden und auch massenspektrometrisch nachweisbar sind.^[63] Diese fragmentieren unter der Bildung von Ethin, Butadiin (**28**), Cyanoethin (**42**) sowie einem Propin-Radikal. In geringer Menge ist auch die Bildung einer Arin- sowie einer Benzoazirin-Struktur denkbar.

Bei der Fluß-Pyrolyse von Indol (**8**) entstehen außer geringen Anteilen an Chinolin (**11**), Isochinolin (**12**), Acridin (**78**) und Carbazol (**9**) keine Verbindungen, in denen das Heteroatom Stickstoff Teil des Ringsystems ist (Tabelle 4.2). Vielmehr liegt der Stickstoff in Form von Nitril-Substituenten am Grundgerüst verschiedener PAK-Strukturen vor: Benzonitril (**26**) und 9-Cyanoanthracen (**30**) und Isomere, die jeweils in hohen Anteilen gebildet werden.

Neben unumgesetztem Indol (**8**) werden wie bei der Stoßwellenpyrolyse^[68] dessen Isomerisierungsprodukte gefunden: Methylbenzonitril (**36** oder **37**) und Benzonitril (Abbildung 4.4).

Die Bildung von Carbazol (**9**), Chinolin (**11**), Isochinolin (**12**) sowie Acridin (**78**) verläuft ähnlich, wie bei der Pyrolyse von Pyrrol (**7**) in Kapitel 4.1.1.2 beschrieben. Benzo[b]carbazol (**44**) und Isomere werden durch Anellierung eines Butadiin-Moleküls (**28**) an Carbazol (**9**) entstehen.

Interessant ist der hohe Anteil an Phenanthren (**38**) bzw. Anthracen (**31**) im Vergleich zu dem Anteil an Naphthalin (**2**). Bei der Pyrolyse von Pyrrol (**7**) ist dieser geringer, woraus folgt, daß der Bildungsmechanismus von Phenanthren (**38**) bzw. Anthracen (**31**) bei der Indolpyrolyse sich wahrscheinlich von dem bei der Pyrrolpyrolyse unterscheidet (Tabellen 4.1 und 4.2). Bei der Fragmentierung von Indol (**8**) kann nach Abspaltung von H•/HCN die Struktur C₇H₅ (**43dr**) gebildet werden, die mit sich selbst rekombinierend Anthracen (**31**) oder Phenanthren (**38**) bildet. Auch Fluoren (**39**) kann durch Reaktion von C₇H₅ (**43dr**) mit einem Benzol-Molekül (**27**) entstehen. Würde die Bildung von Fluoren (**39**) alternativ durch Anellierung von zwei Butadiin-Fragmenten (**28**) an ein Cyclopentadien-Fragment verlaufen, müßte zumindest in geringen Mengen Inden (**46**) als Zwischenprodukt detektiert werden. Da Inden (**46**) nicht gefunden wird, ist dieser Weg sehr unwahrscheinlich (Abbildung 4.5).

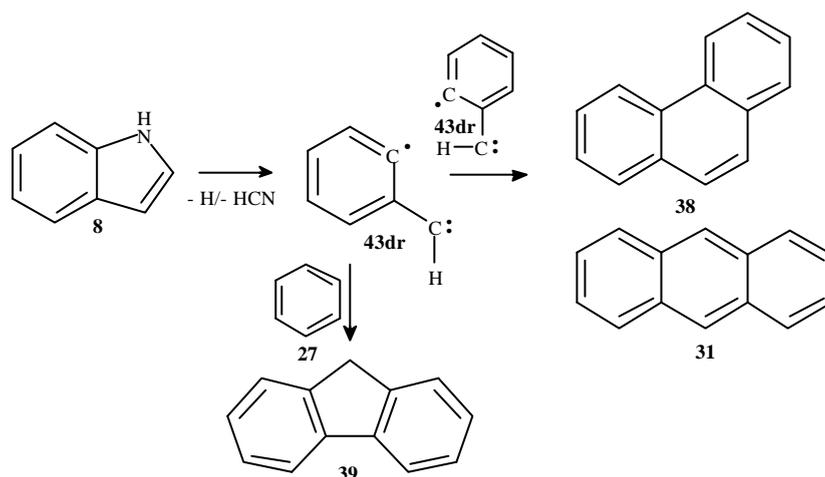


Abb. 4.5: Bildung von Phenanthren (**38**) bzw. Anthracen (**31**) und Fluoren (**39**) bei der Indolpyrolyse.

Auch der Anteil an 9-Cyanoanthracen (**30**) und Isomeren ist wesentlich größer als bei der Pyrolyse von Pyrrol (**7**). Dort konnte anhand des Datenmaterials nicht entschieden werden, ob die Bildung von 9-Cyanoanthracen (**30**) und Isomeren durch sukzessive Anellierung von Butadiin-Fragmenten (**28**) an Benzonnitril (**26**) oder durch Anellierung an Benzol (**27**) mit anschließender Anlagerung von HCN erfolgt. Da bei der Indolpyrolyse mit steigendem relativen Anteil an Anthracen (**31**) bzw. Phenanthren (**38**) auch der des Cyanoderivates gestiegen ist, liegt eine Anlagerung von HCN an Anthracen (**31**) bzw. Phenanthren (**38**) nahe. Im Fall der sukzessiven Anellierung von Butadiin-Fragmenten (**28**) an Benzonnitril (**26**) hätte der Anteil an Anthracen (**31**) und Phenanthren (**38**) nicht notwendigerweise mit ansteigen, ferner hätten zumindest in Spuren auch 1-Cyanonaphthalin (**29**) und Isomere nachweisbar sein müssen. Auch die Bildung von 2-

Cyanobenzonitril (**79**) und Isomeren legt eine späte Addition von HCN nahe, da diese Verbindung durch Reaktion von HCN mit einem Isomerisierungsprodukt entstanden sein wird.

4.1.3 Pyrolyse von Carbazol (**9**)

4.1.3.1 Produktverteilung

In Literaturarbeiten finden sich keine Untersuchungen zur Fluß-Pyrolyse von Carbazol (**9**). In dieser Arbeit wurde das Anellierungsverhalten von Carbazol (**9**) unter Fluß-Pyrolysebedingungen im Inertgas Argon bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C untersucht. Die genauen Pyrolysebedingungen sind im experimentellen Teil unter 8.2.4 aufgeführt.

Bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C kann anhand der GC-MS-Analyse nur Naphthalin (**2**) zu einem Anteil von 1.3 Flächen-% neben unumgesetztem Carbazol (**9**) zu einem Anteil von 98.7 Flächen-% detektiert werden.

Im Direkteinlaß-Massenspektrum zeigen sich außer den Signalen der durch die GC-MS-Analyse detektierten Verbindungen noch weitere, die mit hoher Wahrscheinlichkeit von einem Dimeren und Trimeren sowie in geringen Mengen Tetrameren des Carbazols erzeugt werden. Daneben sind noch weitere, strukturell nicht zuzuordnende Signale vorhanden.

4.1.3.2 Fragmentierung und Anellierung

Das Fragmentierungsverhalten von Carbazol (**9**) kann aufgrund fehlender experimenteller Untersuchungen nur anhand seines Massenspektrums analysiert werden. Im Massenspektrum^[63] zeigen sich folgende Signale: $m/z = 167$ (100%; M^+), 166 (25 %; $M^+ - H$), 139 (18 %; $166 - HCN$), 113 (5 %; $166 - C_2H_2$), 88 (5 %), 76 (5 %), 51 (4 %) und 39 (4 %).

Die Fragmentierung von Carbazol (**9**) ist nur sehr schwach ausgeprägt, so daß eine Interpretation wenig sinnvoll erscheint. Das Radikalkation weist aufgrund des ausgedehnten π -Elektronensystems eine herausragende Stabilität auf. Es spaltet hauptsächlich ein Wasserstoffatom unter Bildung von Carbazolyl-Kationen und anschließend HCN ab. Aus der resultierenden Struktur wird weiterhin Ethin abgetrennt, so daß ein Kation der Struktur ähnlich dem Inden (**46**) entsteht.

Bei der Fluß-Pyrolyse werden aus Carbazol (**9**) hauptsächlich nach Abspaltung von Wasserstoffatomen Carbazolyl-Radikale gebildet, die zu Dimeren, Trimeren und Tetrameren von Carbazol (**9**) rekombinieren können. Die Bildung der geringen Mengen an Naphthalin (**2**) verläuft wie bei den übrigen pyrolysierten Verbindungen über Benzol (**27**).

4.2 Pyrolyse sechsgliedriger stickstoffhaltiger Heterene

4.2.1 Pyrolyse von Pyridin (10)

4.2.1.1 Produktverteilung

Bereits 1962 untersuchten Hurd et al.^[34] die Fluß-Pyrolyse von Pyridin (10) in einem Temperaturbereich von 825 bis 850 °C. Als Pyrolyseprodukte fanden die Autoren Chinolin (11), Benzotrinitril (26), Acetonitril (25), Acrylnitril, und Benzol (27) neben einem hochsiedenden Rückstand, der nicht weiter analysiert wurde. Zwischen 57 und 64 % des eingesetzten Pyridins (10) setzten sich nicht um. Hurd et al.^[64] nahmen an, daß die C-N-Bindung in Pyridin (10) unter Ausbildung eines Diradikals homolytisch dissoziiert. Das Diradikal kann weiter zerfallen durch Spaltung der C(2)-C(3)-Bindung oder der C(3)-C(4)-Bindung. Die Fragmente rekombinieren unter Bildung der aufgeführten Produkte. Ein Nachweis der Fragmente wurde nicht geführt. Axworthy et al.^[32] konnten diese Ergebnisse bestätigen und weiterhin noch HCN nachweisen. Der Anteil an stickstoffhaltigen Pyrolyseprodukten war bei Pyrolysetemperaturen um 985 °C maximal und erreichte jeweils Werte zwischen 2 und 6 Masse-%. Der Anteil der stickstofffreien Produkte war dagegen bei Temperaturen von 1025 °C maximal und erreichte jeweils Werte zwischen 2 und 10 Masse-%. Houser et al.^[29,30] zeigten, daß die Bildung von HCN durch mehrere Reaktionsschritte erfolgt und keine Primärreaktion ist. Im Gegensatz zu Hurd et al.^[64] nahmen die Autoren^[29,30] die Spaltung einer C-H-Bindung als Initialschritt der Zersetzung von Pyridin (10) an. Entweder rekombinieren die Pyridinyl-Radikale miteinander unter Ausbildung von polycyclischen aromatischen Strukturen, oder sie zerfallen, wodurch hauptsächlich Fragmente mit zwei (HCN, C₂H₂, C₂H₄) oder vier (C₂H₃CN, C₄H₂, C₄H₄) Schweratomen entstehen.

Das Anellierungsverhalten von Pyridin (10) wurde in der vorliegenden Arbeit unter Fluß-Pyrolysebedingungen im Inertgas Argon bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C analysiert. Die genauen Pyrolysebedingungen sind im experimentellen Teil unter 8.2.6 beschrieben. Die durch die GC-MS-Analyse erfaßten Produkte werden in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Tab. 4.3: Produkte der Pyridinpyrolyse bei 900 °C nach GC-MS-Analyse. Die Anteile sind in Flächen-% angegeben.

Produkt	%	Produkt	%
Naphthalin (2)	15.0	Dipyridin	3.6
Chinolin (11)	11.8	Cyanochinolin/-isochinolin	3.4
Benzotrinitril (26)	8.8	Acenaphthylen (48)	3.0
1-Cyanonaphthalin (29) und Isomere	8.1	Indol (8)	2.8
Phenanthridin (82) und Isomere	6.3	Carbazol (9)	1.5
9-Cyanoanthracen (30) und Isomere	6.2	Triphenylen (75) bzw. Chrysen	1.4
Cyanopyridin	5.7	2-Phenylpyridin bzw. Isomer	1.4

Pyridin (10)	5.3	Biphenyl (74)	0.8
Fluoranthen (33) bzw. Pyren	4.8	Benzo[b]acridin (81) bzw. Isomer	0.6
Benzo[h]chinolin und Isomere	4.7	Fluoren (39)	0.5
Phenanthren (38) bzw. Anthracen (31)	4.4	Phenylchinolin	0.5
Isochinolin (12)	3.6	Phenylnaphthalin	0.4

Im Direkteinlaß-Massenspektrum zeigen sich außer den Signalen der durch die GC-MS-Analyse detektierten Verbindungen noch weitere, die mit hoher Wahrscheinlichkeit von Benzo[b]carbazol (**44**) bzw. Isomeren und Benzo[a]pyren (**1**) oder Benzo[k]fluoranthen (**4**) bzw. Isomeren erzeugt werden. Daneben sind noch weitere, strukturell nicht zuzuordnende Signale vorhanden.

4.2.1.2 Fragmentierung und Anellierung

Hore et al.^[69] analysierten die thermische Zersetzung von Pyridin (**10**) durch IR-Laser-Pyrolyse. Diese beginnt mit der Bildung von Pyridinyl-Radikalen, die durch Abspaltung von Wasserstoffatomen entstehen. Zersetzungsreaktionen von 2- und 3-Pyridinyl-Radikalen führen über offenkettige Intermediate zu gasförmigen Produkten, wohingegen feste Ablagerungen und Ruß durch Reaktionen des 4-Pyridinyl-Radikals gebildet werden. Die in Abbildung 4.6 dargestellten Zersetzungswege beruhen auf Bildungsenthalpien nach AM1. Demnach öffnet das 2-Pyridinyl-Radikal die N(1)-(2)-Bindung, was zur Bildung eines 1-Cyanobutadienyl-Radikals führt, das hauptsächlich durch Abspaltung von Ethin ein Acrylnitrinyl-Radikal bildet. Dieses stabilisiert sich durch Abspaltung oder Anlagerung eines Wasserstoffatoms unter Bildung von Cyanoethin (**42**) oder Acrylnitril. Das 3-Pyridinyl-Radikal öffnet ebenfalls die N(1)-(2)-Bindung unter Bildung eines Pent-2-en-4-inaliminyl-Radikals, welches hauptsächlich HCN abspaltet. Das entstandene Butenyl-Radikal wird wiederum durch Anlagerung oder Abspaltung eines Wasserstoffatoms unter Bildung von Butenin oder Butadiin (**28**) stabilisiert. Demnach ist weder die Bildung von Ethin noch die von HCN eine Primärreaktion.

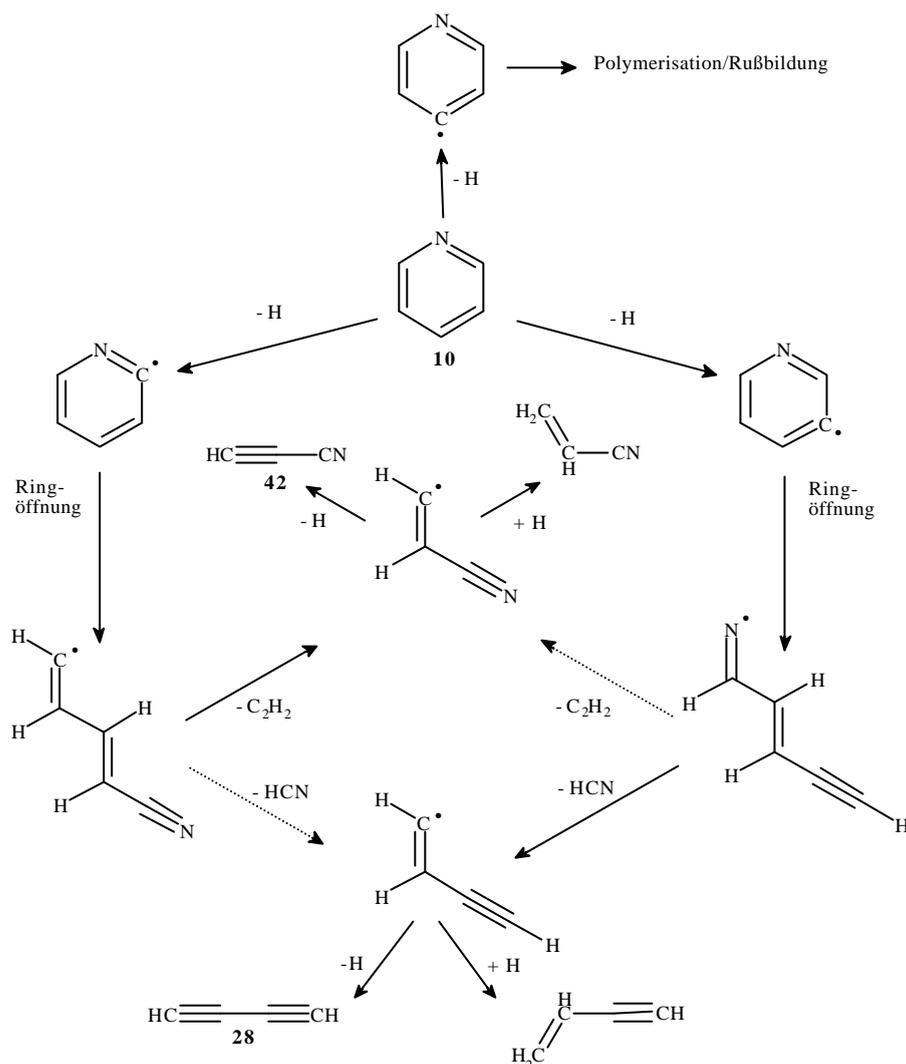


Abb. 4.6: Von Hore et al.^[69] beschriebene Fragmentierung von Pyridin (10) bei der IR-Laser-Pyrolyse.

Mackie et al.^[70] schlugen für die Bildung der Nebenprodukte Propin (21) bzw. Allen (20) und Acetonitril (25) bzw. Ketenimin (24) eine Reaktionsfolge vor, bei der zunächst an Pyridin (10) ein Wasserstoffatom addiert wird (Abbildung 4.7). Durch Umlagerung entsteht ein resonanzstabilisiertes Methylpyrrolyl-Radikal (40r), aus dem in einer unimolekularen Reaktion Acetonitril (25) und ein Allenyl-Radikal entstehen. Das Allenyl-Radikal kann sich durch Aufnahme eines Wasserstoffatoms zum Allen (20) bzw. Propin (21) stabilisieren.

Die bei der Fluß-Pyrolyse von Pyridin (10) entstehenden Dipyridinyle können durch Kombination von Pyridinyl-Radikalen gebildet werden. Durch Reaktion der Pyridinyl-Radikale mit HCN können die Cyanoderivate des Pyridins gebildet werden.

Die Bildung von Chinolin (11) und Isochinolin (12) verläuft wie in Kapitel 4.1.1.2 und in Abbildung 4.3 gezeigt. Die Bildung der Cyanoderivate von Chinolin (11) und Isochinolin (12) kann durch Reaktion mit HCN erfolgen oder durch Anellierung eines Butadiin-Moleküls (28) an Cyanopyridin.

Weitere von Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**) ausgehende Reaktionen sind die Anellierung eines Butadiin-Moleküls (**28**) unter Bildung verschiedener Benzochinoline bzw. von Phenanthridin (**82**). Nach erneuter Anellierung eines Butadiin-Moleküls (**28**) ließen sich Benzo[b]acridin (**81**) und Isomere bilden.

Das zu geringen Anteilen vorliegende Indol (**8**) kann über Benzol (**27**) durch Reaktion mit einem Ketenimin- (**24**) oder Acetonitril-Molekül (**25**) gebildet werden. Nach weiterer Reaktion mit einem Butadiin-Molekül (**28**) am Pyrrolring kann über Indol (**8**) Carbazol (**9**) entstehen. Der geringe Anteil an Indol (**8**) und Carbazol (**9**) ist plausibel, da bei der Fragmentierung von Pyridin (**10**) Acetonitril (**25**) nur ein Nebenprodukt ist (Abbildung 4.7).

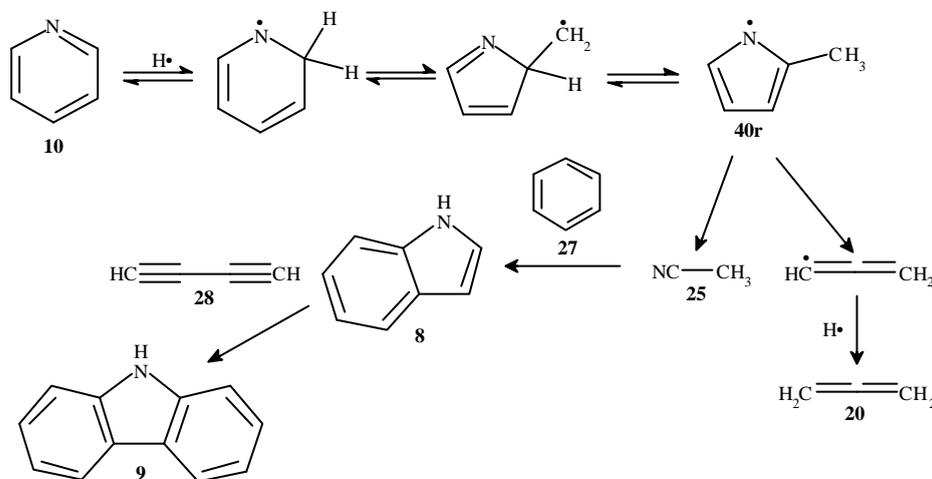


Abb. 4.7: Bildung von Acetonitril (**25**) nach Mackie et al.^[70] und einiger Produkte bei der Pyrolyse von Pyridin (**10**).

Die Bildung von Naphthalin (**2**) wird über Benzol (**27**) durch Anellierung eines Butadiin-Fragments (**28**) verlaufen. Obwohl Benzol (**27**) nicht gefunden wird, muß es zumindest als Zwischenprodukt angenommen werden, das sich aus Zusammenlagerung zweier Propin-Fragmente (**21**) bildet. Durch sukzessive Anlagerung weiterer Butadiin-Fragmente (**28**) wäre die Bildung anderer PAKs wie Phenanthren (**38**) bzw. Anthracen (**31**) sowie Chrysen denkbar. Die Bildung von Biphenyl (**74**) kann durch Kondensation von Benzol (**27**) erfolgen, bei weiterer Reaktion mit einem Benzolmolekül kann Triphenylen entstehen.^[11]

Acenaphthylen (**48**) und Fluoranthren (**33**) können durch Reaktion eines Naphthalinmoleküls (**2**) mit einem Ethin-Molekül an C(1) und C(8) und nachfolgend mit einem Butadiin-Molekül (**28**) gebildet werden. Die Bildung von Fluoranthren (**33**) wäre auch direkt durch Kondensation eines Benzolmoleküls (**27**) an C(1) und C(8) von Naphthalin (**2**) denkbar. Die Phenyl-Derivate von Pyridin (**10**), Naphthalin (**2**) und Chinolin (**11**) bzw. Isochinolin (**12**) entstehen durch Reaktion der entsprechenden Grundstruktur mit einem Benzolmolekül (**27**) unter Abspaltung von Wasserstoff.

Die Cyano-Derivate der Kohlenwasserstoffe Benzol (**27**), Naphthalin (**2**) und Anthracen (**31**) können nach erfolgter Bildung des Kohlenwasserstoffs durch Reaktion mit HCN entstehen oder durch Anellierung von Butadiin-Fragmenten (**28**) an Benzonitril (**26**). **26** selbst kann auch durch Reaktion eines Cyanobutadien-Moleküls (**51**) mit Ethin gebildet werden. Ähnlich wie bei der Diskussion der Pyrolyse von Pyrrol (**7**) in Kapitel 4.1.1.2 ist eine Entscheidung anhand des vorliegenden Datenmaterials nicht möglich. Abbildung 4.2 in Kapitel 4.1.1.2 stellt die entsprechende Reaktionsfolge dar, nur die Bildung von Benzonitril (**26**) verläuft über Cyanobutadien und nicht über Crotonitril.

4.2.1.3 Diskussion

Die Fluß-Pyrolyse von Pyridin (**10**) wurde schon in einigen Arbeiten^[32,34,64] untersucht. Im wesentlichen können die Resultate von Hurd et al.^[34] bestätigt werden. Auch Indol (**8**) und Carbazol (**9**) wurden in der vorliegenden Arbeit nachgewiesen, was Hurd et al.^[34] nicht zeigen konnten. Axworthy et al.^[32] konnten nur niedermolekulare Produkte bis Naphthalin (**2**) nachweisen, die in der vorliegenden Arbeit detektierten größeren Verbindungen fanden diese Autoren^[32] nicht, der bei einer Pyrolysetemperatur von 950 °C beobachtete Umsatz betrug 55 %, ein erheblich kleinerer Wert, als in der vorliegenden Arbeit gefunden wurde.

Aufgrund der Bildung von Dipyridinylen kann der von Houser et al.^[29,30] beschriebene Mechanismus der Einleitung der Fragmentierung von Pyridin (**10**) über Spaltung einer C-H-Bindung bestätigt werden. Dieser Mechanismus wurde auch durch Untersuchungen der IR-Laser-Pyrolyse^[69] von Pyridin (**10**) gefunden. Hurd et al.^[64] nahmen dagegen an, daß die Fragmentierung durch Spaltung einer Bindung im Ring eingeleitet würde.

4.2.2 Pyrolyse von Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**)

4.2.2.1 Produktverteilung

Patterson et al.^[33] pyrolysierten unter Fluß-Pyrolyse-Bedingungen Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**) bei einer Temperatur von 950 °C. Chinolin (**11**) isomerisierte zu Isochinolin (**12**) und Isochinolin (**12**) zu Chinolin (**11**). Weiterhin wurden u.a. Benzol (**27**), Toluol (**43**), Styrol, Inden (**46**), Naphthalin (**2**), Phenanthren (**38**), Anthracen (**31**), Benzonitril (**26**), Cyanostyrol, Indol (**8**) und Cyanonaphthaline nachgewiesen, wobei der Umsatz insgesamt recht gering war. So wurden bei der Pyrolyse von Chinolin (**11**) 80 % und bei der Pyrolyse von Isochinolin (**12**) 60 % des eingesetzten Materials wiedergewonnen. Die Isomerisierung soll durch Diradikalbildung gepaart mit einer C-N-Umlagerung erfolgen. Patterson et al.^[33] nahmen dabei den Bruch einer C-N-Bindung, wie von Hurd et al.^[64] für Pyridin (**10**) vorgeschlagen, als Initialschritt an. Axworthy et al.^[32] konnten weitgehend die Resultate von Patterson et al.^[33] bestätigen, allerdings fanden sie kein Isochinolin (**12**).

Das Anellierungsverhalten von Chinolin (**11**) wurde in der vorliegenden Arbeit unter Fluß-Pyrolysebedingungen im Inertgas Argon bei Pyrolysetemperaturen von 900 °C und 1100 °C untersucht, das von Isochinolin (**12**) bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C. Die Pyrolyse von Chinolin (**11**) erfolgte bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen, da eine temperaturabhängige Gleichgewichtsentstellung zwischen Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**) vermutet wird. Die genauen Pyrolysebedingungen sind im experimentellen Teil unter 8.2.7 und 8.2.8 beschrieben. Die durch die GC-MS-Analyse erfaßten Produkte werden in den Tabellen 4.4, 4.5 und 4.6 aufgeführt.

Tab. 4.4: Produkte der Chinolinpyrolyse bei 900 °C nach GC-MS-Analyse. Die Anteile sind in Flächen-% angegeben.

Produkt	%	Produkt	%
Chinolin (11)	35.7	Cyanochinolin	2.5
Naphthalin (2)	10.3	Phenylchinolin	1.6
Phenanthren (38) bzw. Anthracen (31)	10.3	Triphenylen (75)	1.5
Isochinolin (12)	7.5	Indol (8)	1.3
Benzonitril (26)	6.4	Acridin (78)	1.2
Fluoranthen (33) bzw. Pyren	4.9	Acenaphthylen (48)	0.8
9-Cyanoanthracen (30) und Isomere	4.6	Phenylnaphthalin	0.7
Benzol (27)	4.4	Benzo[c]carbazol (80) und Isomere	0.6
Benzo[b]acridin (81) und Isomere	3.6	Fluoren (39)	0.5
Biphenyl (74)	2.7	Inden (46)	0.3
1-Cyanonaphthalin (29) und Isomere	2.6	Benzo[a]pyren (1) und Isomere	< 0.1

Tab. 4.5: Produkte der Chinolinpyrolyse bei 1100 °C nach GC-MS-Analyse. Die Anteile sind in Flächen-% angegeben.

Produkt	%	Produkt	%
Chinolin (11)	32.3	Fluoranthen (33) bzw. Pyren	10.1
Phenanthren (38) bzw. Anthracen (31)	16.4	Acenaphthylen (48)	7.6
Benzonitril (26)	14.8	1-Cyanonaphthalin (29) und Isomere	3.1
Naphthalin (2)	13.6	Biphenyl (74)	3.0

In den Direkteinlaß-Massenspektren zeigen sich außer den Signalen der durch die GC-MS-Analyse detektierten Verbindungen noch weitere, die mit hoher Wahrscheinlichkeit von Dimeren, Trimeren und Tetrameren des Chinolins (**11**) erzeugt werden. Die Tendenz zur Bildung von Oligomeren nimmt mit steigender Pyrolysetemperatur zu, da Signale der Trimere und Tetramere erst bei 1100 °C Pyrolysetemperatur auftreten. Daneben sind noch weitere, strukturell nicht zuzuordnende Signale vorhanden.

Die bei 1100 °C ermittelten Anteile sollten unter Berücksichtigung der bei der Pyrolyse von Thiophen (**16**) und Benzo[b]thiophen (**17**) bei dieser Pyrolysetemperatur aufgetretenen Artefakte nur tendenziell bewertet werden. Desweiteren sollte berücksichtigt werden, daß die absolute Menge an

Pyrolysat bei 1100 °C Pyrolysetemperatur sehr gering war, so daß sich die relativen Anteile leicht verschieben können.

Tab. 4.6: Produkte der Isochinolinpyrolyse bei 900 °C nach GC-MS-Analyse. Die Anteile sind in Flächen-% angegeben.

Produkt	%	Produkt	%
Phenanthren (38) bzw. Anthracen (31)	15.1	Triphenylen (75) bzw. Chrysen	2.6
Naphthalin (2)	15.0	Phenanthridin (82)/Acridin (78)	1.9
Chinolin (11)	13.2	Benzo[b]acridin (81) und Isomere	1.5
Isochinolin (12)	11.1	Benzo[a]pyren (1) und Isomere	1.4
Fluoranthren (33) bzw. Pyren	9.7	Acenaphthylen (48)	1.3
Benzonitril (26)	8.8	Phenyl-naphthalin	1.3
9-Cyanoanthracen (30) und Isomere	5.4	Fluoren (39)	0.7
Biphenyl (74)	5.0	Indol (8)	0.5
1-Cyanonaphthalin (29) und Isomere	4.3	Phenylchinolin	0.4

Im Vergleich zur Pyrolyse von Chinolin (**11**) bei 900 °C sind im wesentlichen die gleichen Hauptprodukte in ähnlichen Konzentrationen vorhanden. Der Umsatz, abgeleitet anhand des Anteils an unumgesetztem Edukt im Pyrolysat, ist bei der Pyrolyse von Isochinolin (**12**) um mehr als 20 Flächen-% größer als bei der Pyrolyse von Chinolin (**11**). Bemerkenswert ist auch der deutlich höhere Anteil an Chinolin (**11**) bei der Isochinolinpyrolyse im Vergleich zum Anteil an Isochinolin (**12**) bei der Chinolinpyrolyse. Auch ist die Tendenz, PAKs wie Naphthalin (**2**), Phenanthren (**38**) bzw. Anthracen (**31**) oder Fluoranthren (**33**) bzw. Pyren zu bilden, bei der Pyrolyse von Isochinolin (**12**) um jeweils ca. 5 Flächen-% größer als bei der Pyrolyse von Chinolin (**11**).

4.2.2.2 Fragmentierung und Anellierung

Laskin et al.^[71] untersuchten die thermische Zersetzung von Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**) durch Stoßwellenpyrolyse-Experimente in einem Temperaturbereich zwischen 1000 und 1400 °C. Die Zersetzungsprodukte von Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**) waren identisch: Ethin, Benzonitril (**26**), Cyanoethin (**42**), Benzol (**27**), HCN, Phenylethin und Butadiin (**28**). In Spuren wurden nachgewiesen: C₆H₄, Pyrrol (**7**) sowie *N*-Ethinylpyrrol. Da die Produktverteilung unabhängig vom pyrolysierten Isomer ist, wäre eine schnelle Isomerisierung zwischen Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**) eine Erklärung für das beobachtete Anellierungsverhalten. Diese wurde von den Autoren^[71] nicht festgestellt.

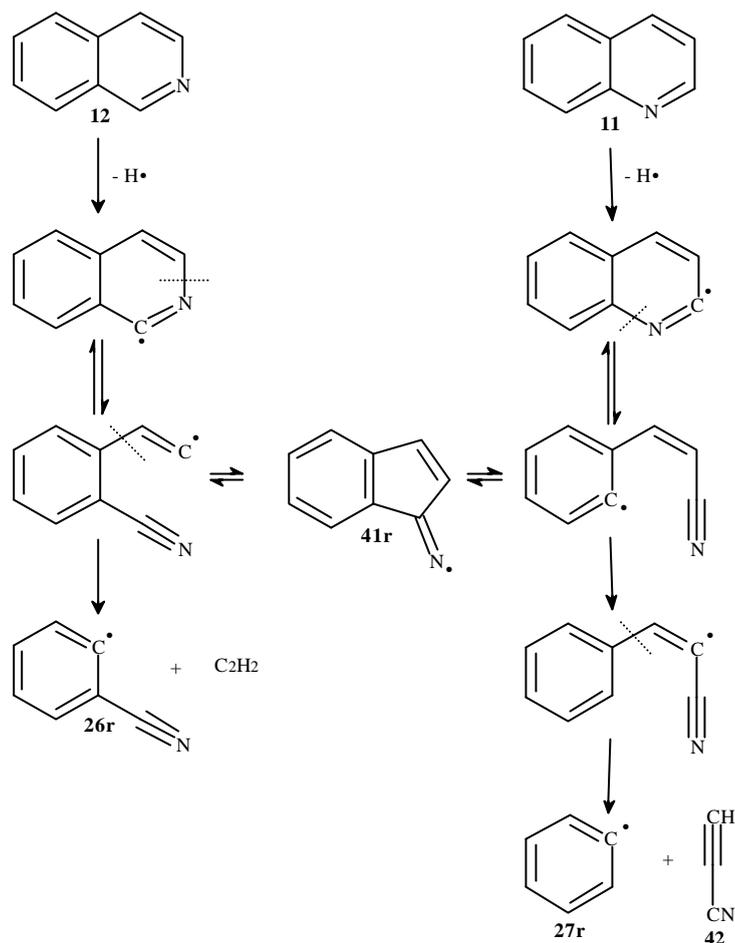


Abb. 4.8: Fragmentierung von Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**) und Kupplung über ein Indeniminylnradikal (**41r**) bei der Stoßwellenpyrolyse nach Laskin et al.^[71]

Wenn eine schnelle Kupplung zwischen Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**) auf den bevorzugten Fragmentierungswegen vor der Fragmentierung des Ringes angenommen wird, verlieren beide Isomere ihre Identität. Die Kupplung verläuft über ein Intermediat, das als Indeniminylnradikal (**41r**) beschrieben werden kann. Abbildung 4.8 verdeutlicht diesen Vorgang ausgehend von einem *ortho*-Chinolinyl- und dem *ortho*-Isochinolinyl-Radikal.

Die *meta*- und *para*-Chinolinyl-Radikale fragmentieren in einer ähnlichen Weise. Aus dem *meta*-Chinolinyl-Radikal entstehen Cyanoethin (**42**) sowie Benzol (**27**) und aus dem *para*-Chinolinyl-Radikal HCN sowie Phenyloethin. Die weiteren bei der Stoßwellenpyrolyse beobachteten Produkte werden über ähnliche Mechanismen gebildet.

Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**) müssen unter den Bedingungen der Fluß-Pyrolyse, anders als Laskin et al.^[71] dies für die Stoßwellenpyrolyse zeigen konnten, miteinander in einem Gleichgewicht stehen. Bei der Pyrolyse von Isochinolin (**12**) wird ein größerer Anteil an Chinolin (**11**) gefunden als Isochinolin (**12**). Bei der Pyrolyse von Chinolin (**11**) ist der Anteil an Chinolin (**11**) ebenfalls größer als der Anteil an Isochinolin (**12**) (Tabellen 4.4, 4.5 und 4.6). Dies spricht stark für die Einstellung

eines thermodynamischen Gleichgewichtes, dessen Lage temperaturabhängig ist, da bei einer Pyrolysetemperatur von 1100 °C kein Isochinolin (**12**) bei der Chinolinpyrolyse mehr nachgewiesen werden kann. Möglich ist diese Gleichgewichtseinstellung über ein von Laskin et al.^[71] vorgeschlagenes Indeniminyl-Radikal (**41r**). Um eine Isomerisierung zu ermöglichen, müssen alle Reaktionen vor der Fragmentierung reversibel sein (Abbildung 4.9).

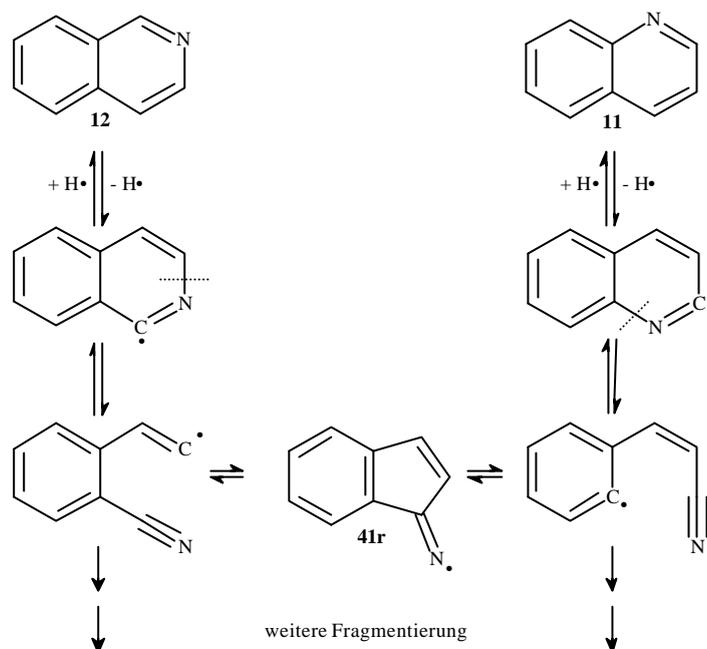


Abb. 4.9: Isomerisierung von Isochinolin (**12**) und Chinolin (**11**) unter Fluß-Pyrolyse-Bedingungen.

Die Kondensationsprodukte von Chinolin (**11**) oder Isochinolin (**12**) können durch eine Reaktion entsprechender Chinolinyl- bzw. Isochinolinyl-Radikale unter Rekombination und erneuter Radikalbildung der entstandenen Struktur, die wieder mit einem Chinolinyl- oder Isochinolinyl-Radikal re-kombiniert, gebildet werden.

Da der Anteil an Benzol (**27**) mit steigender Pyrolysetemperatur sinkt, der von Benzonitril (**26**) dagegen steigt, ist die Reaktion von Benzol (**27**) mit HCN unter Bildung von Benzonitril (**26**) sehr wahrscheinlich. Die Bildung von 1-Cyanonaphthalin (**29**) bzw. Isomeren und von 9-Cyanoanthracen (**30**) bzw. Isomeren kann entweder über Benzonitril (**26**) durch sukzessive Anellierung von Butadiin-Fragmenten (**28**) erfolgen, oder durch Bildung der PAKs und anschließender Reaktion mit HCN unter Entstehung des Cyanoderivates. Da die Bildung der Cyanoderivate von Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**) sicherlich durch Reaktion der Grundstrukturen mit HCN erfolgt, kann dies auch für die übrigen Cyanoderivate angenommen werden, wobei deren Anteile dann mit steigender Pyrolysetemperatur zunehmen sollten. Dies kann aber nur bei Benzonitril (**26**) und schwach bei 1-Cyanonaphthalin (**29**) bzw. Isomeren beobachtet werden, die Anteile der übrigen Cyanoverbindungen nehmen dagegen ab.

Die Bildung von Naphthalin (**2**), Phenanthren (**38**) bzw. Anthracen (**31**) und Biphenyl (**74**) ausgehend von Benzol (**27**) ist ebenfalls sehr wahrscheinlich, da deren Anteile bei steigender Pyrolysetemperatur größer werden, der an Benzol (**27**) dagegen geringer. Der Anteil an Acenaphthylen (**48**) und Fluoranthen (**33**) nimmt mit steigender Pyrolysetemperatur deutlicher zu als der an Naphthalin (**2**). Dies ist ein Hinweis auf die Reaktion von Naphthalin (**2**) mit Ethin unter Bildung von Acenaphthylen (**48**) oder mit Benzol (**27**) unter Bildung von Fluoranthen (**33**). Die Bildung von Fluoranthen (**33**) ist prinzipiell auch über Acenaphthylen (**48**) denkbar, indem an dieses ein Butadiin-Molekül (**28**) addiert wird. Triphenylen (**75**) kann durch Reaktion von Biphenyl (**74**) mit Benzol (**27**) gebildet werden.^[11] Ebenso werden die Phenylderivate von Chinolin (**11**) und Naphthalin (**2**) durch Kondensation eines Benzolmoleküles (**27**) an die entsprechenden Grundstruktur gebildet werden. Diese sind in hoher Konzentration im Pyrolysat vorhanden. Alternativ wäre die Reaktion von Biphenyl (**74**) mit einem Butadiin- (**28**) oder Cyanoethin-Molekül (**42**) denkbar. Der Anteil an Biphenyl (**74**) im Pyrolysat ist aber wesentlich geringer, so daß diese Reaktion auch entsprechend unwahrscheinlicher ist.

Verbindungen wie Acridin (**78**) und Benzo[b]acridin (**81**) sowie deren Isomere sind durch eine Reaktion von Chinolin (**11**) oder Isochinolin (**12**) mit einem oder zwei Butadiin-Fragmenten (**28**) entstanden. Die Verbindungen Indol (**8**), Carbazol (**9**) sowie Benzo[b]carbazol (**44**) und Isomere erfordern die Bildung eines fünfgliedrigen Heterocyclus. Dieser kann durch Reaktion der Fragmente Propin (**21**) und HCN ausgebildet werden. Da Pyrrol (**7**) nicht nachgewiesen wird, kann nur angenommen werden, daß es sich um ein reaktives Zwischenprodukt der Struktur von Pyrrol (**7**) handelt, an das sukzessiv Butadiin-Fragmente (**28**) unter Ausbildung von Indol (**8**), Carbazol (**9**) und Benzo[b]carbazol (**44**) und Isomere angelagert werden. Denkbar wäre auch eine Anlagerung von Ketenimin (**24**) an Benzol (**27**) unter Bildung von Indol (**8**), was das Fehlen von Pyrrol (**7**) besser erklärt. Ketenimin (**24**) könnte durch eine zum Pyridin (**10**) analoge Umlagerung nach Mackie et al.^[70] gebildet werden, wie sie in Kapitel 4.2.1.1 beschrieben ist. Bei Chinolin (**11**) würde entsprechend Acetonitril (**25**) bzw. Ketenimin (**24**) und Toluol (**43**) entstehen (Abbildung 4.10). Eine ähnliche Struktur wird bei Fragmentierung von Chinolin (**11**) von Laskin et al.^[71] als Intermediat vorgeschlagen.

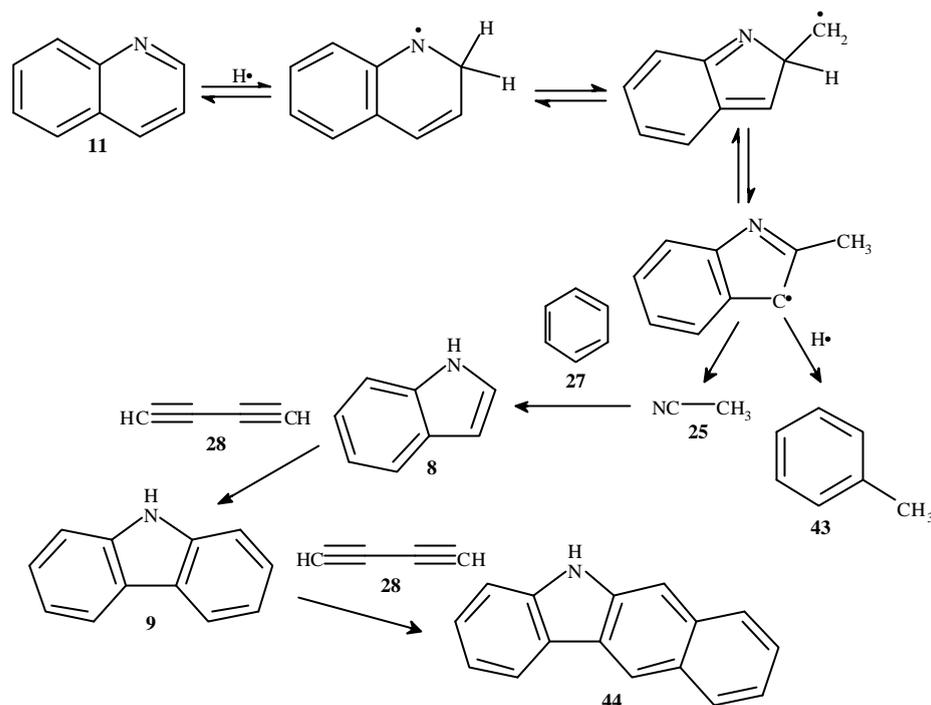


Abb. 4.10: Mögliche Fragmentierung von Chinolin (**11**) in Acetonitril nach Mackie et al.^[70] und Bildung verschiedener Pyrolyseprodukte unter Fluß-Pyrolyse-Bedingungen.

Der höhere Produktanteil bei der Isochinolinpyrolyse hängt mit der intensiveren Fragmentierung von Isochinolin (**12**), wie anhand des Massenspektrums^[63] und von Abbildung 4.42 zu erkennen ist, zusammen. Auch der höheren Anteil an PAKs im Vergleich zur Pyrolyse von Chinolin (**11**) fällt auf. PAKs werden durch stickstofflose Fragmente gebildet werden, deren Signale im Massenspektrum^[63] von Isochinolin (**12**) etwas intensiver sind als im Massenspektrum^[63] von Chinolin (**11**).

4.2.2.3 Diskussion

Die Fluß-Pyrolyse von Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**) wurde schon von mehreren Autoren^[32,33] untersucht. Patterson et al.^[33] konnten bei einer Pyrolysetemperatur von 850 °C ebenfalls eine Isomerisierung von Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**) nachweisen, wobei diese bei Isochinolin (**12**) ebenfalls stärker ablief. Obwohl die Autoren^[33] eine um nur 50 °C niedrigere Pyrolysetemperatur wählten, gewannen sie wesentlich mehr Edukte wieder als in der vorliegenden Untersuchung. 80 % des eingesetzten Chinolins (**11**) und 60 % des eingesetzten Isochinolins (**12**) wurden nicht umgesetzt, wohingegen in der vorliegenden Untersuchung bei 900 °C Pyrolysetemperatur Chinolin (**11**) mit einem Anteil von nur 36 Flächen-% und Isochinolin (**12**) mit einem Anteil von nur 11 Flächen-% wiedergewonnen wurden. In der vorliegenden Arbeit wurden neue, von den übrigen Autoren^[32,33] nicht nachgewiesene Produkte, wie 9-Cyanoanthracen (**30**) und Isomere, Cyanochinolin bzw. Cyanoisochinolin, Phenyl-naphthalin und Phenylchinolin, Carbazol (**9**) und Benzo[b]carbazol (**44**), Acridin (**78**) und Benzo[b]acridin (**81**) sowie deren Isomere detektiert. Weiterhin erwähnen die Autoren^[32,33] nicht die hier gefundenen Oligomere von Chinolin (**11**). Die Fragmentierung von Chino-

lin (**11**) und Isochinolin (**12**) wird nach Patterson et al.^[33] durch die Spaltung einer C-N- oder C-C-Bindung unter Bildung eines Diradikals eingeleitet. Neuere Untersuchungen von Laskin et al.^[71] legen dagegen die Abstraktion eines Wasserstoffatoms als Initialschritt der Fragmentierung von Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**) nahe. Dieser Mechanismus kann aufgrund der gebildeten Oligomere von Chinolin und Isochinolin durch die vorliegende Arbeit bestätigt werden.

4.3 Pyrolyse fünfgliedriger sauerstoffhaltiger Hetarene

4.3.1 Pyrolyse von Furan (**13**)

4.3.1.1 Produktverteilung

Cullis et al.^[36] führten die Fluß-Pyrolyse von Furan (**13**) unter Analyse der gasförmigen Pyrolyseprodukte durch. Neben Wasser fanden die Autoren Methan, als Zwischenprodukte Ethen und Ethin sowie Benzol (**27**). Das Anellierungsverhalten von Furan (**13**) wurde in der vorliegenden Arbeit unter Fluß-Pyrolysebedingungen im Inertgas Argon bei Pyrolysetemperaturen von 800 und 900 °C untersucht. Diese unterschiedlichen Pyrolysebedingungen wurden gewählt, da bei 900 °C nur PAKs nachgewiesen werden können und so der Einfluß der Temperatur auf die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte analysiert werden sollte. Die genauen Pyrolysebedingungen sind im experimentellen Teil unter 8.2.10 beschrieben. Die durch die GC-MS-Analyse erfaßten Produkte werden in den Tabellen 4.7 und 4.8 aufgeführt.

Die Fluß-Pyrolyse bei 800 °C Pyrolysetemperatur führt ebenfalls ausschließlich zur Bildung von PAKs. Weder unumgesetztes Furan (**13**) noch sauerstoffhaltige Hetarene werden nachgewiesen. Furan (**13**) hat sich unter diesen Bedingungen also schon vollständig zersetzt.

Tab. 4.7: Produkte der Furanpyrolyse bei 800 °C nach GC-MS-Analyse. Die Anteile sind in Flächen-% angegeben.

Produkt	%	Produkt	%
Naphthalin (2)	30.4	Inden (46)	2.8
Fluoranthren (33) bzw. Pyren	16.0	Phenylnaphthalin	2.8
Phenanthren (38) bzw. Anthracen (31)	15.5	Styrol	1.9
Benzopyren	6.5	1-Ethenylnaphthalin (47) bzw. Isomere	1.2
Acenaphthylen (48)	5.9	Ethenylanthracen	1.1
Triphenylen (75)	5.6	Benzo[c]phenanthren bzw. Isomer	0.6
Biphenyl (74)	4.1	Acenaphthen	0.5
Methylnaphthalin	3.5	Benzo[ghi]fluoranthren (83)	< 0.1
Fluoren (39)	3.1	Dibenzo[def:mno]chrysen (84)	< 0.1
		1,2-Dinaphthalin (3) bzw. Isomer	< 0.1

Tab. 4.8: Produkte der Furanpyrolyse bei 900 °C nach GC-MS-Analyse. Die Anteile sind in Flächen-% angegeben.

Produkt	%	Produkt	%
Naphthalin (2)	28.1	Dibenzo[def:mno]chrysen (84)	1.7
Fluoranthren (33) bzw. Pyren	19.0	Fluoren (39)	1.6
Phenanthren (38) bzw. Anthracen (31)	16.0	Inden (46)	1.0
Triphenylen (75)	9.1	Methylnaphthalin	0.9
Benzopyren	7.5	Ethenylanthracen	0.8
Acenaphthylen (48)	6.4	Styrol	0.6
Biphenyl (74)	3.7	1-Ethenylnaphthalin (47) bzw. Isomere	0.6
Phenylnaphthalin	2.3	Benzo[ghi]fluoranthren (83)	0.6
Benzol (27)	2.0	Acenaphthen	0.5

Bei der Analyse der Direkteinlaß-Massenspektren zeigen sich neben Signalen der in den Tabellen 4.7 und 4.8 aufgeführten Verbindungen noch Signale von Trimeren und Tetrameren des Naphthalins (**2**). Weiterhin sind noch Signale vorhanden, die strukturell nicht zuzuordnen sind.

4.3.1.2 Fragmentierung und Anellierung

Lifshitz et al.^[57] untersuchten die thermische Zersetzung von Furan (**13**) in Stoßwellenpyrolyse-Experimenten in einem Temperaturbereich zwischen 800 und 1200 °C. Als Produkte konnten nachgewiesen werden: Propin (**21**), CO, Ethin sowie indirekt Keten (**45**). Ferner traten bei hohen Temperaturen als Sekundärprodukte Allen (**20**), 1,3-Butadien, Ethen, Methan, Butadiin (**28**) sowie Benzol (**27**) auf. Die Hauptprodukte sind Propin (**21**) und CO, welche zu gleichen Anteilen entstehen. Organ et al.^[72] konnten die Resultate von Lifshitz et al.^[57] bestätigen und wiesen Keten (**45**) direkt nach (Abbildung 4.11).

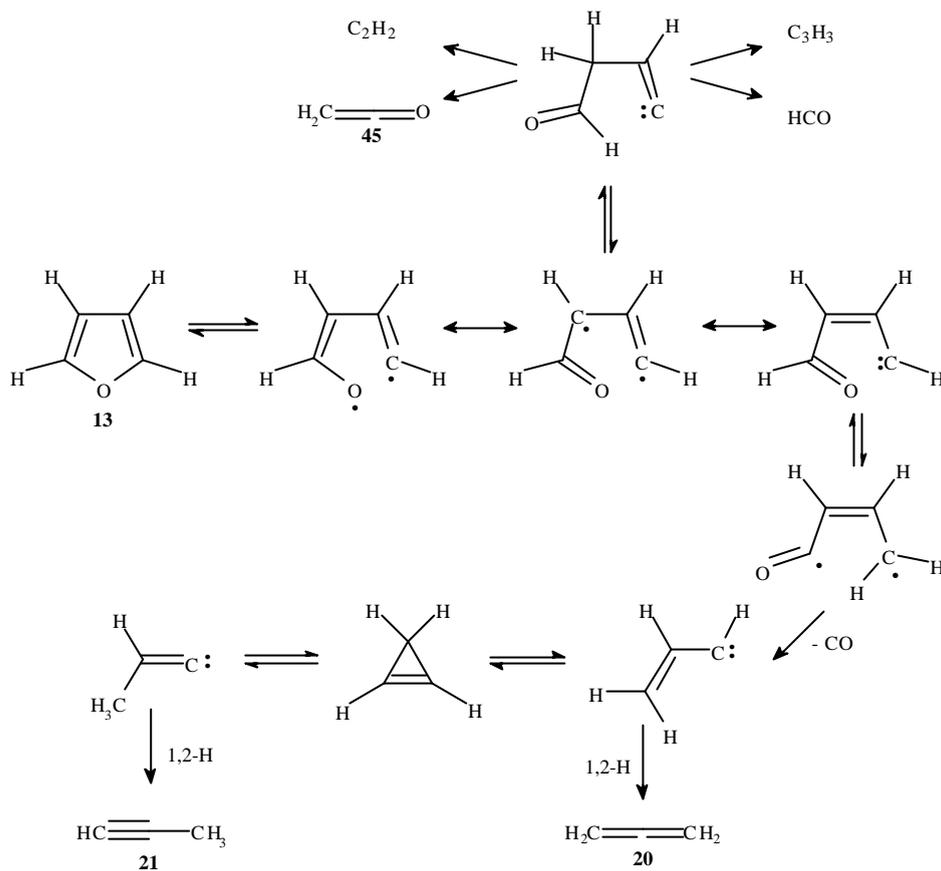


Abb. 4.11: Fragmentierung von Furan (**13**) bei der Stoßwellenpyrolyse nach Organ et al.^[72]

Die Fragmentierung von Furan (**13**) wird durch eine unimolekulare homolytische Spaltung der C-O-Bindung eingeleitet, nach der ein Diradikal entsteht. Dieses kann zu einem Carben isomerisieren. Außerdem kann das Diradikal weitere unimolekulare Fragmentierungen über zwei parallele Reaktionswege eingehen. Aus dem Carben kann CO unter Bildung von Vinylmethylen abgespalten werden. Dieses kann zu Allen (**20**) isomerisieren oder über Cyclopropen zu Propin (**21**) reagieren. Aus einem anderen Elektronenzustand des Diradikals können Keten (**45**) und Ethin gebildet werden. Fulle et al.^[73] fanden als Produkte nur Ethin und Keten (**45**) sowie Propin (**21**) und CO. Bei Temperaturen bis 1400 °C ist die Fragmentierung von Furan (**13**) in Propin (**21**) und CO dominant, oberhalb dieser Temperatur gewinnt der andere Weg an Bedeutung.

Unter den Bedingungen der Fluß-Pyrolyse von Furan (**13**) zeigen die sauerstoffhaltigen Fragmente CO bzw. HCO sowie Keten (**45**) keine Tendenz, Sekundärreaktionen einzugehen, die zu schwerer flüchtigen Verbindungen führen. Dies wird daran deutlich, daß keine sauerstoffhaltigen Produkte aufgefangen werden können (Tabellen 4.7 und 4.8). So werden sich hauptsächlich CO, CO₂ und Wasser aus diesen Fragmenten gebildet haben.

Benzol (**27**) kann sich durch Kombination zweier Propin-Fragmente (**21**) bilden. Der Anteil an Benzol (**27**) ist recht gering, was nahelegt, daß es weitere Reaktionen eingeht. Durch Anellierung eines Propin-Moleküls (**21**) kann Inden (**46**) gebildet werden. An dieses kann sich ein Butadi-

in-Molekül (28) unter Ausbildung von Fluoren (39) anlagern. Zwei Benzolmoleküle (27) können unter Bildung von Biphenyl (75) kondensieren. Triphenylen (75) kann sich durch die Reaktion von Biphenyl (74) mit Benzol (27) ausbilden.^[11] Da der Anteil an Triphenylen (75) mit steigender Pyrolysetemperatur größer wird, der Anteil an Biphenyl (74) dagegen geringer, ist dieser Reaktionsweg sehr wahrscheinlich.

Naphthalin (2) kann sich durch Kombination eines Butadiin-Moleküls (28) mit Benzol (27) bilden. Nach weiterer Anellierung wird daraus Anthracen (31) oder Phenanthren (38) entstehen. Die Temperaturabhängigkeit der Anteile spricht ebenfalls für diesen Reaktionsweg. Neben der Bildung von Triphenylen (75) wird hauptsächlich in diesen beiden Reaktionen das gebildete Benzol (27) umgesetzt.

Die Bildung von Styrol, 1-Ethenylnaphthalin (47) bzw. Isomere sowie Ethenylanthracen läßt die Fragmentierung von Furan in Keten (45) und Ethin erkennen. Diese Kohlenwasserstoffe entstehen wahrscheinlich durch Reaktion des entsprechenden PAKs bzw. Benzols (27) mit Ethin. Die mögliche Bildung einiger PAKs ist anhand von Abbildung 4.12 dargestellt.

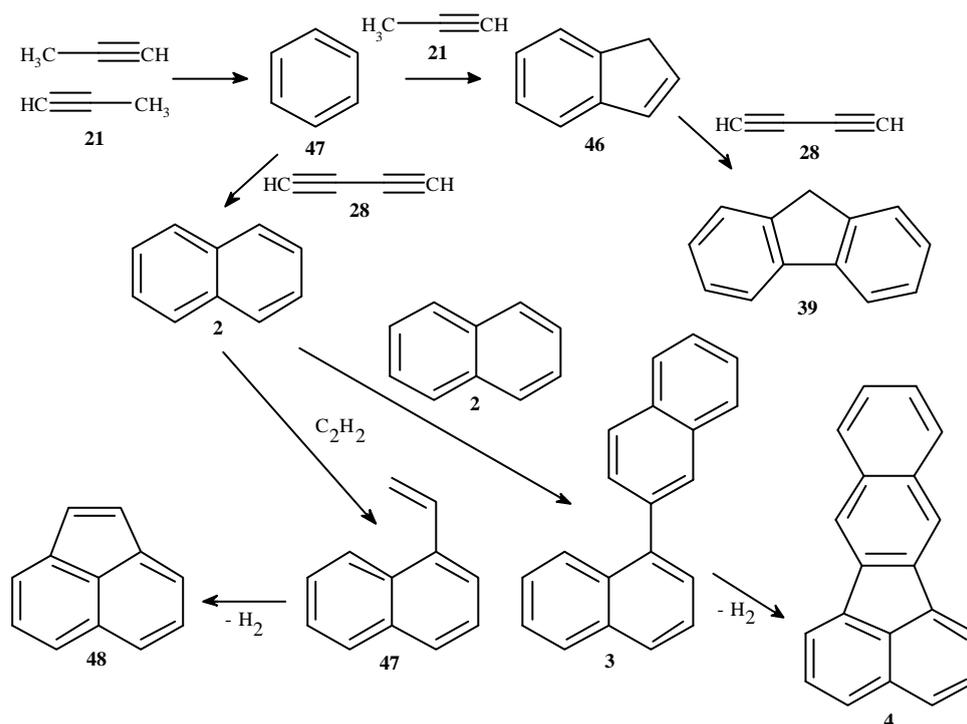


Abb. 4.12: Bildung einiger PAKs bei der Pyrolyse von Furan (13).

Die Bildung von Styrol wäre auch denkbar durch die Anellierung von zwei Butadiin-Fragmenten (28), die jedoch auch aus zwei Ethin-Molekülen gebildet werden müßten. Unter den gewählten Bedingungen fragmentiert Furan überwiegend in Propin und CO, was Fulle et al.^[73] zeigen konnten. Daher ist dieser Weg unwahrscheinlich.

Die Bildung von Phenyl-naphthalin kann durch Reaktion eines Phenyl-Radikals mit einem Naphthyl-Radikal oder durch Reaktion von Biphenyl (**74**) mit einem Butadiin-Molekül (**28**) ablaufen. Aufgrund des großen Anteils an Naphthalin (**2**) ist der erste Weg wahrscheinlicher.

Ethenyl- (**47**) und Phenyl-naphthalin können durch Abspaltung von Wasserstoff Acenaphthylen (**48**) und Fluoranthen (**33**) bilden, sofern sich der Substituent an C(1) befindet. Diese Wege sind sehr plausibel, da der Anteil der Edukte mit steigender Pyrolysetemperatur sinkt, der Anteil der Produkte dagegen steigt. In ähnlicher Weise kann aus 1,2'-Dinaphthalin (**3**), das in Spuren in der GC-MS-Analyse nachgewiesen wird, Benzo[k]fluoranthen (**4**) gebildet werden. Dieses ist im Anteil Benzopyren subsumiert.

4.3.2 Pyrolyse von Benzo[b]furan (**14**)

4.3.2.1 Produktverteilung

In der Literatur finden sich keine Untersuchungen zur Fluß-Pyrolyse von Benzo[b]furan (**14**). Das Anellierungsverhalten von Benzo[b]furan (**14**) wurde in der vorliegenden Arbeit unter Fluß-Pyrolysebedingungen im Inertgas Argon bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C untersucht. Die genauen Pyrolysebedingungen sind im experimentellen Teil unter 8.2.11 beschrieben. Die durch die GC-MS-Analyse erfaßten Produkte werden in Tabelle 4.9 aufgeführt.

Ähnlich wie bei der Furanpyrolyse (Kapitel 4.3.1) werden bei der Fluß-Pyrolyse von Benzo[b]furan (**14**) bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C hauptsächlich PAKs gefunden.

Tab. 4.9: Produkte der Benzo[b]furanpyrolyse bei 900 °C nach GC-MS-Analyse. Die Anteile sind in Flächen-% angegeben.

Produkt	%	Produkt	%
Phenanthren (38) bzw. Anthracen (31)	31.0	Triphenylen (75) und Isomere	4.1
Benzol (27)	12.1	Fluoren (39)	2.8
Benzo[b]furan (14)	11.7	Acenaphthylen (48)	1.1
Biphenyl (74)	10.5	Phenyl-naphthalin	0.9
Benzo[a]pyren (1) und Isomere	10.4	Dibenzofuran (15)	0.6
Fluoranthen (33) bzw. Pyren	7.7	1,2-Dinaphthalin (3) bzw. Isomer	< 0.1
Naphthalin (2)	6.9		

In den Direkteinlaß-Massenspektren zeigen sich außer den Signalen der durch die GC-MS-Analyse detektierten Verbindungen noch weitere, die 1,2'-Dinaphthalin (**3**) sowie Trimeren und Tetrameren des Naphthalins zugeordnet werden können. Oligomere des Benzo[b]furans (**14**) sind nicht nachweisbar.

4.3.2.2 Fragmentierung und Anellierung

Das Fragmentierungsverhalten von Benzo[b]furan (**14**) kann aufgrund fehlender experimenteller Untersuchungen nur anhand seines Massenspektrums analysiert werden. Im Massenspektrum^[63] zeigen sich folgende Signale: $m/z = 118$ (100%; $M^{+\bullet}$), 90 (29 %; $M^{+\bullet} - CO$), 89 (29 %; 90 - H), 63 (15 %; 89 - C_2H_2), 51 (2 %) und 39 (5 %).

Nach Heiss et al.^[74] sowie Barnes et al.^[75] spaltet das Radikalkation zunächst CO ab, was zur Bildung einer dem Benzylradikalkation ähnlichen Struktur der Summenformel C_7H_6 führt, die unter Abgabe eines Wasserstoffatoms eine dem Tropylium-Kation ähnliche Struktur bildet. Aus dieser kann nach Abspaltung von C_2H_2 ein C_5 -Fragment entstehen. Weiterhin kann C_3H_3 als Radikal abgespalten werden, so daß ein Butenyl-Kation resultiert. Im analogen Fall der Abspaltung eines Butenyl-Radikals entsteht ein Propinyl- bzw. Allenyl-Kation. Im Massenspektrometer bilden sich weder Benzofuranyl-Radikale durch Abspaltung von Wasserstoffatomen aus noch zeigt sich die Abspaltung des Sauerstoffs in atomarer Form.

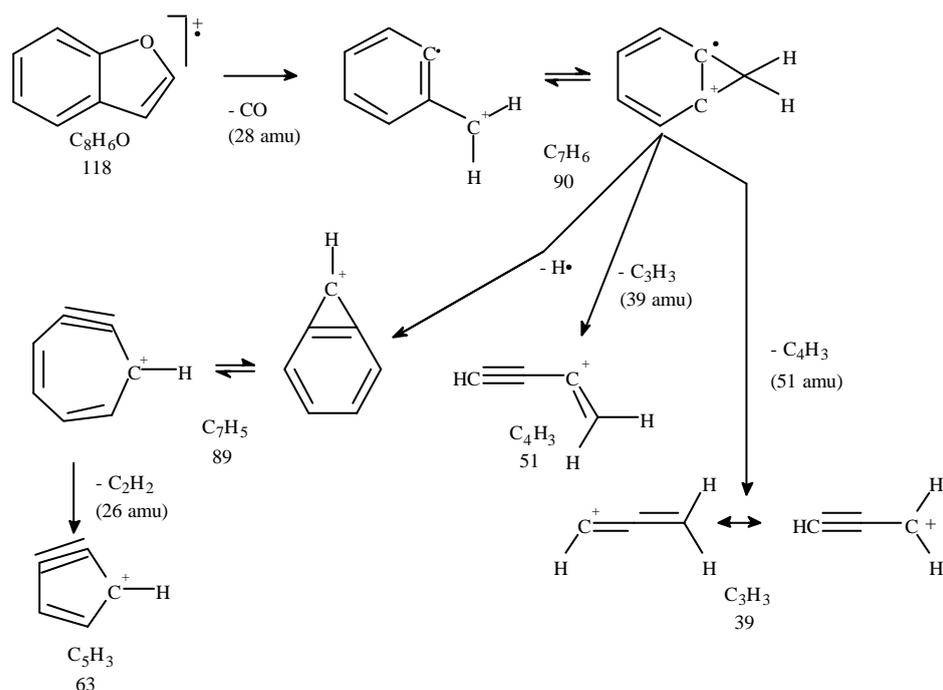


Abb. 4.13: Fragmentierung von Benzo[b]furan (**14**) im Massenspektrometer

Bei der Fluß-Pyrolyse von Benzo[b]furan (**14**) wird die Bildung der verschiedenen PAKs ähnlich erfolgen wie bei der Pyrolyse von Furan (**13**), da ebenfalls Ethin-, Propin- (**21**) wie auch Butadiin-Moleküle (**28**) vorhanden sind. Der gegenüber der Furanpyrolyse deutlich größere Anteil an Anthracen (**31**) bzw. Phenanthren (**38**) (Tabellen 4.7, 4.8 und 4.9) wird auf einer Rekombination der Fragmente **43dr** (C_7H_5) beruhen, ähnlich wie es bei der Pyrolyse von Indol (**8**) in Kapitel 4.1.2.2 beschrieben wurde. Daher können durch Anellierung von Butadiin-Fragmenten (**28**) an Phenanthren (**38**) bzw. Anthracen (**31**) auch in einem größeren Anteil deren Benzoderivate wie z.B. Chry-

sen gebildet werden. Auch die Bildung von Fluoren (**39**) wird anders als bei der Pyrolyse von Furan (**13**) über das Fragment **43dr** (C_7H_5) verlaufen, wie es bei der Pyrolyse von Indol in Kapitel 4.1.2.2 diskutiert wurde, da bei der Pyrolyse von Benzo[b]furan ebenfalls kein Inden gefunden wird (Abbildung 4.5).

Die Bildung des einzigen sauerstoffhaltigen Produktes Dibenzofuran (**15**) ist durch eine Anellierung eines Butadiin-Moleküls (**28**) an nicht umgesetztes Benzo[b]furan (**14**) zu erklären.

4.3.3 Pyrolyse von Dibenzofuran (**15**)

4.3.3.1 Produktverteilung

In der Literatur finden sich keine Untersuchungen zur Fluß-Pyrolyse von Dibenzofuran (**15**). Das Anellierungsverhalten von Dibenzofuran (**15**) wurde in der vorliegenden Arbeit unter Fluß-Pyrolysebedingungen im Inertgas Argon bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C untersucht. Die genauen Pyrolysebedingungen sind im experimentellen Teil unter 8.2.12 beschrieben. Die durch die GC-MS-Analyse erfaßten Produkte werden in Tabelle 4.10 aufgeführt.

Tab. 4.10: Produkte der Dibenzofuranpyrolyse bei 900 °C nach GC-MS-Analyse. Die Anteile sind in Flächen-% angegeben.

Produkt	%	Produkt	%
Dibenzofuran (15)	74.1	Biphenyl (74)	1.1
Naphthalin (2)	5.8	Benzo[1,2-b:4,5-b']bis[1]benzofuran (53) und Isomere	0.9
4-Phenyldibenzofuran (51) und Isomere	4.1	2-Hydroxybiphenyl (49)	0.7
Fluoranthren (33) bzw. Pyren	3.6	Benzo[a]pyren (1) und Isomere	0.6
Triphenylen (75)	3.0	Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan (52) und Isomere	0.5
Phenanthren (38) bzw. Anthracen (31)	1.9	Inden (46)	0.4
Benzol (27)	1.3	Phenyl-naphthalin	0.3
Fluoren (39)	1.1	Acenaphthylen (48)	0.3
		Triphenylenofuran	< 0.1

Im Direkteinlaß-Massenspektrum zeigen sich außer den Signalen der durch die GC-MS-Analyse detektierten Verbindungen noch weitere, die mit hoher Wahrscheinlichkeit von Di- und Trimeren des Dibenzofurans (**15**) erzeugt werden.

4.3.3.2 Fragmentierung und Anellierung

Das Fragmentierungsverhalten von Dibenzofuran (**15**) kann aufgrund fehlender experimenteller Untersuchungen nur anhand seines Massenspektrums analysiert werden. Im Massenspektrum^[63] zeigen

sich folgende Signale: $m/z = 168$ (100%; $M^{+\bullet}$), 140 (5 %; $M^{+\bullet} - CO$), 139 (25 %; $140 - H$), 114 (4 %; $140 - C_2H_2$), $m/z = 76$ (2 %; $139 - C_5H_3$), 63 (6 %; $139 - C_6H_4$), 51 (1 %; $76 - C_2H$) und 39 (3 %; $63 - C_2$).

Die Fragmentierung von Dibenzofuran (**15**) beginnt nach Barnes et al.^[75] und Heiss et al.^[74] mit einer Abspaltung von CO aus dem Radikalkation unter Ausbildung eines Radikalkations ähnlich dem Phenylcyclopentadien, das nach Abgabe eines Wasserstoffatoms ein Kation der Konstitution $C_{11}H_7$ ergibt und nach Heiss et al.^[74] aus einem mit Cyclopentadien doppelt verbrückten Benzol besteht. Dieses kann weiter fragmentieren, indem ein Arin-Kation oder ein C_5 -Kation entsteht. Das Radikalkation der Summenformel $C_{11}H_8$ spaltet entweder C_2H_2 unter Bildung eines Indenyl-Kations oder C_4H_3 unter Bildung eines C_7 -Fragmentes ab. Dieses bildet nach Abspaltung radikalischer Strukturen ein Propinyl- bzw. Allenyl-Kation oder ein Buteninyl-Kation aus. Die Bildung eines Benzooxiren-Kations scheint durch Abspaltung eines Benzol-Fragmentes aus dem Radikalkation von Dibenzofuran möglich zu sein, was durch ein sehr schwaches Signal bei $m/z = 92$ belegt ist.

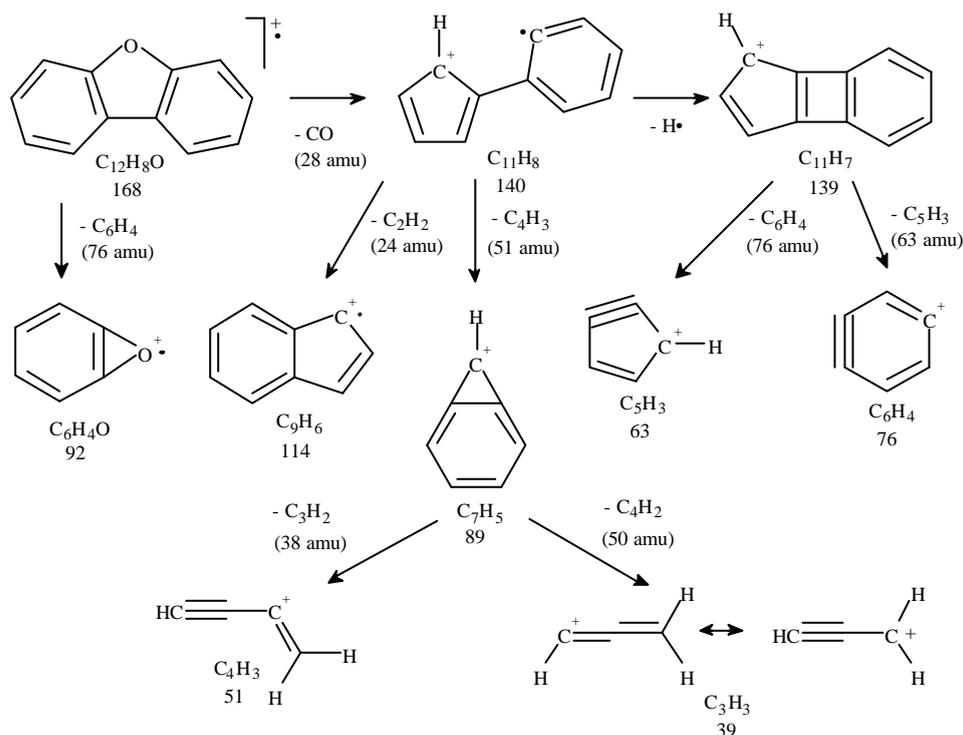


Abb. 4.14: Fragmentierung von Dibenzofuran im Massenspektrometer.^[74,75]

Bei der Fluß-Pyrolyse wird die Bildung der beobachteten PAKs (Tabelle 4.10) im wesentlichen so verlaufen, wie es bei der Pyrolyse von Furan (**13**) beschrieben ist (Kapitel 4.3.1.2), da ähnliche Fragmente vorhanden sind. Benzol (**27**) bildet sich dabei durch Fragmentierungen von Dibenzofuran (**15**) und nicht durch Rekombination von Propin-Fragmenten (**21**). Die Bildung der sauerstoffhaltigen Produkte, die auf einer Fragmentierung von Dibenzofuran (**15**) beruhen, wird durch 2-Hydroxybiphenyl (**49**) eingeleitet, das durch Spaltung einer C-O-Bindung und Absättigung mit Wasserstoff entsteht. Aufgrund des geringen Anteils, mit dem dieses Produkt gebildet wird, kann

angenommen werden, daß es auch weiter in eine Benzooxiren-Struktur (**50**) sowie in Benzol (**27**) zerfallen kann. Die Reaktion von Benzooxiren (**50**) mit einem unfragmentierten Dibenzofuran-Molekül (**15**) führt zur Bildung von Benzo[1,2-b:4,5-b']bis[1]benzofuran (**53**) und Isomeren. Durch Reaktion eines Moleküls Dibenzofuran (**15**) mit einem Benzol-Molekül (**27**) bilden sich 4-Phenyldibenzofuran (**51**) und Isomere. Eine weitergehende Reaktion von 4-Phenyldibenzofuran (**51**) unter Ringschluß und Wasserstoffabspaltung, die zur Bildung von Triphenylenofuran führt, kann nicht ausgeschlossen werden. In Spuren entsteht eine Verbindung deren M^{+} -Signal dem von Triphenylenofuran entsprechen würde. Die Bildung von Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan (**52**) und Isomeren wird durch Anellierung eines Butadiin-Moleküls (**28**) an einen Benzolring von Dibenzofuran (**27**) erfolgen (Abbildung 4.15).

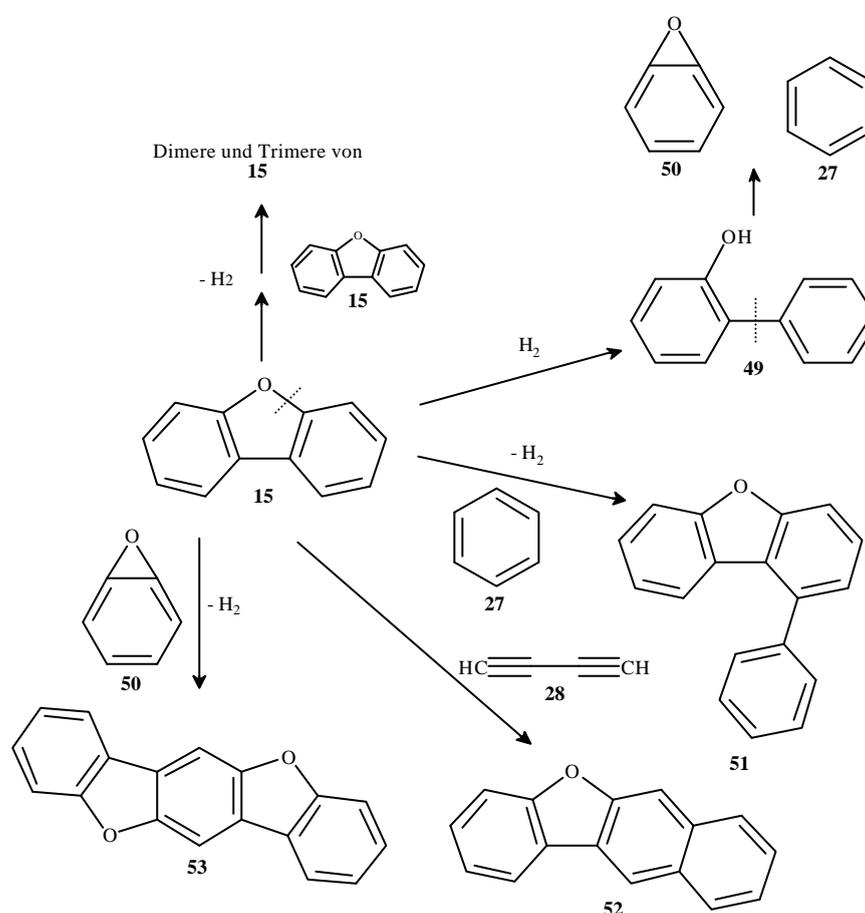


Abb. 4.15: Bildung sauerstoffhaltiger Produkte bei der Fluß-Pyrolyse von Dibenzofuran (**15**).

Die beobachteten Dimeren und Trimeren von Dibenzofuran (**15**) zeigen, daß entgegen der Analyse des Direkteinlaß-Massenspektrums^[63] und der von Heiss et al.^[74] vorgeschlagenen Fragmentierung von Dibenzofuran (**15**) durchaus Dibenzofuranyl-Radikale durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms entstehen, die unter Rekombination ein Dimer oder nach nochmaliger Radikalbildung des Dimers und Reaktion mit einem weiteren Dibenzofuranyl-Radikal ein Trimer bilden können.

4.4 Pyrolyse fünfgliedriger schwefelhaltiger Heterarene

4.4.1 Pyrolyse von Thiophen (16)

4.4.1.1 Produktverteilung im Inertgas Argon

Hurd et al.^[35] führten die Fluß-Pyrolyse von Thiophen (16) bei einer Temperatur von 825 °C durch. Die Autoren wiesen als Produkt Benzol (27) nach, auf andere Verbindungen scheint das Produktgemisch nicht genau untersucht worden zu sein. Weiterhin erwähnten sie Dithiophene als Produkte der Pyrolyse. Die Autoren folgerten, daß die C-S-Bindung wie auch die C-H-Bindung deutlich schwächer als die C-C-Bindungen sind. Als Initialschritt der Zersetzung von Thiophen (16) nahmen Hurd et al.^[64] die Spaltung einer C-S-Bindung unter Ausbildung eines Diradikals an, das weiter fragmentieren kann. Ein Nachweis dieser Fragmente wurde nicht geführt. Cullis et al.^[36] untersuchten ebenfalls die Fluß-Pyrolyse von Thiophen (16). Bei der Analyse der gasförmigen Pyrolyseprodukte fanden die Autoren neben Benzol (27) und Methan auch als reaktive Zwischenprodukte Ethen und Ethin sowie H₂S. Weitere Produkte wiesen die Autoren nicht nach. Mechanistisch argumentierten Cullis et al.^[36] ähnlich wie Hurd et al.^[35]

Das Anellierungsverhalten von Thiophen (16) wurde in der vorliegenden Arbeit unter Fluß-Pyrolysebedingungen im Inertgas Argon sowie im Inertgas Helium in einem Temperaturbereich von 500 bis 1100 °C untersucht, da die Fluß-Pyrolyse von Thiophen hinsichtlich des Anellierungsverhaltens bislang nicht systematisch analysiert wurde. Die genauen Pyrolysebedingungen sind im experimentellen Teil unter 8.2.13 beschrieben. Die Pyrolyseprodukte werden hier nicht in Tabellenform aufgeführt, sondern die Darstellung erfolgt in den Abbildungen 4.16 bis 4.19, um den Temperatureinfluß deutlich zu machen.

Ein merklicher Umsatz findet erst ab einer Pyrolysetemperatur von 600 °C statt. Ab dieser Temperatur beginnt die Zersetzung von Thiophen (16), dessen Anteil zunächst langsam bis zu einer Pyrolysetemperatur von 750 °C auf 88 Flächen-% abnimmt. Bei 1000 °C wird kein Thiophen (16) mehr im Pyrolysat gefunden. Bei höheren Pyrolysetemperaturen steigt der Anteil noch einmal leicht an. Die Bildung von CS₂ beginnt bei 750 °C. Bis 1000 °C nimmt dieser auf 57 Flächen-% zu. Bei höheren Pyrolysetemperaturen bleibt der Anteil in diesem Bereich, wobei ein Minimum von 46 Flächen-% bei 1050 °C erreicht wird. Die Menge an H₂S nimmt ebenfalls ab einer Pyrolysetemperatur von 750 °C stetig zu. Über die Tendenz der H₂S-Entwicklung läßt sich zwar eine Aussage machen, allerdings ist diese Messung zu grob, um quantifizierbar zu sein. Bis zu einer Pyrolysetemperatur von 750 °C steigt der Anteil von 2,3'-Dithiophen (54) und Isomeren, der bei dieser Temperatur ein Maximum von 37 Flächen-% durchläuft. Bei 900 °C werden kaum noch 2,3'-Dithiophen (54) und Isomere gefunden, der Anteil liegt bei etwas über 1 Flächen-%. Bis 1000 °C ändert sich dieser nicht wesentlich, bei 1050 °C durchläuft er ein zweites Maximum von 21 Flächen-% (Abbildung 4.16).

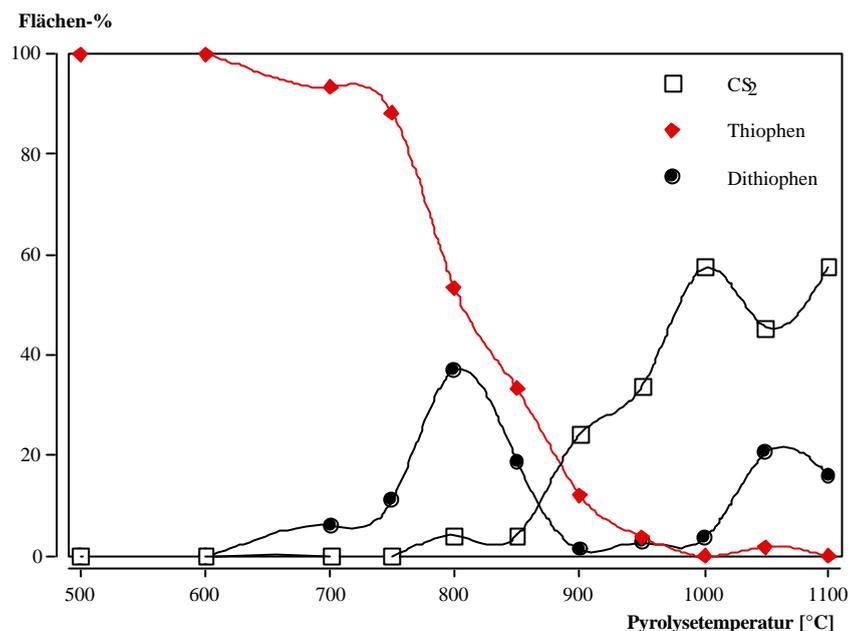


Abb. 4.16: Anteil von Thiophen (**16**), Dithiophenen und CS₂ nach GC-MS-Analyse im Pyrolysat von Thiophen (**16**) in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur.

Der Anteil an 2,3':2',3"-Terthiophen (**55**) und Isomeren ist in ähnlicher Weise von der Pyrolysetemperatur abhängig. Nach der GC-MS-Analyse wird ebenfalls ein Maximum bei 800 °C erreicht. Dieses liegt bei 0.7 Flächen-%. Unterhalb von 750 °C und oberhalb von 850 °C werden keine Signale von 2,3':2',3"-Terthiophen (**55**) und Isomeren integriert, aber teilweise noch in Spuren gefunden. Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b"]trithiophen (**56**) und Isomere werden bei 850 °C in einem Anteil von 1.6 Flächen-% gebildet. Die Entstehung weiterer schwefelhaltiger Pyrolyseprodukte, wie von Phenylthiophen oder Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (**59**), kann ab 800 °C beobachtet werden. Im Anteil an Benzodithiophen sind sowohl die unterschiedlichen Anellierungsisomere des Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophens (**59**) wie auch die des Thieno[2,3-b][1]benzothiophens (**60**) zusammengefasst, da eine Unterscheidung dieser Verbindungen anhand deren Massenspektren nicht erfolgen kann. Bei 850 °C ist der Anteil an Phenylthiophen mit 2.2 Flächen-% wie auch der Anteil von Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (**59**) und Isomeren mit 1.4 Flächen-% maximal. Bei 950 °C Pyrolysetemperatur wird kein Signal dieser Verbindungen mehr gefunden. Interessanterweise steigt der Anteil des Phenylthiophens ab 1100 °C wieder auf 1.9 Flächen-% an. In Spuren können in einem Temperaturbereich zwischen 850 und 900 °C [1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (**61**) und Isomere nachgewiesen werden (Abbildung 4.17).

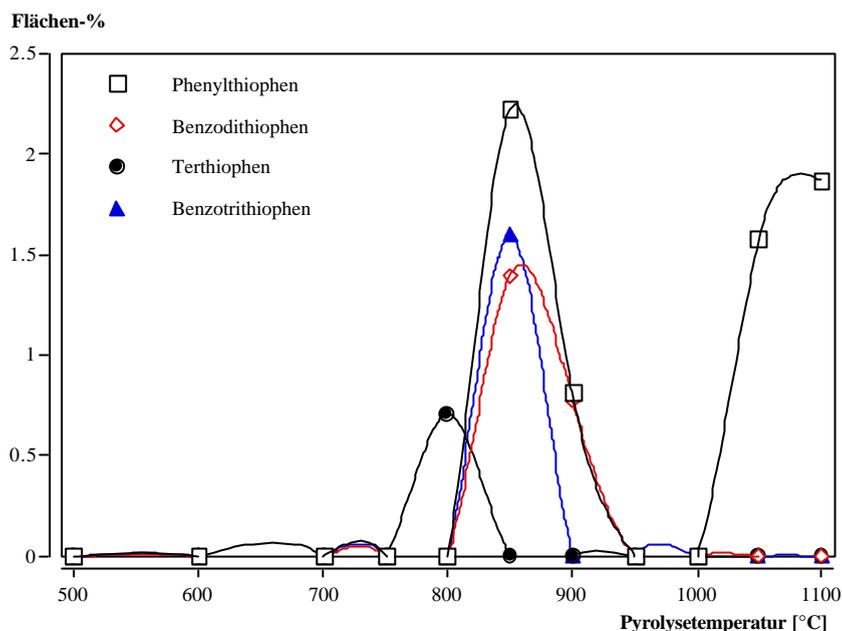


Abb. 4.17: Anteil von Phenylthiophen, Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (**59**) bzw. Thieno[2,3-b][1]benzothiophen (**60**), 2,3':2',3"-Terthiophen (**55**) und Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (**56**) sowie jeweils Isomeren nach GC-MS-Analyse im Pyrolysat von Thiophen (**16**) in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur.

Die Bildung von Benzo[b]thiophen (**17**), von Dibenzothiophen (**18**) sowie von Thianthren (**62**) und Isomeren beginnt erst ab einer Pyrolysetemperatur von 750 °C, wobei der Anteil von Benzo[b]thiophen (**17**) und Dibenzothiophen (**18**) bei 900 °C maximal ist. Benzo[b]thiophen (**17**) wird maximal mit 29 Flächen-% gefunden. Der Anteil an Dibenzothiophen (**18**), in dem auch Anteile an Naphthothiophen, dessen Isomere von Dibenzothiophen (**18**) nicht unterscheidbare Massenspektren liefern, berücksichtigt sind, erreicht einen Maximalwert von 11 Flächen-%. Bei höheren Pyrolysetemperaturen zwischen 1000 und 1050 °C nehmen die Anteile beider Verbindungen auf 5 Flächen-% ab. Bei 1100 °C ist wiederum ein leichte Zunahme der Anteile zu verzeichnen. Der Anteil an Thianthren (**62**), in dem die Anteile einiger Isomere mit weitgehend gleichem Massenspektrum zusammengefasst sind, ist bei einer Pyrolysetemperatur von 850 °C mit 4 Flächen-% maximal (Abbildung 4.18).

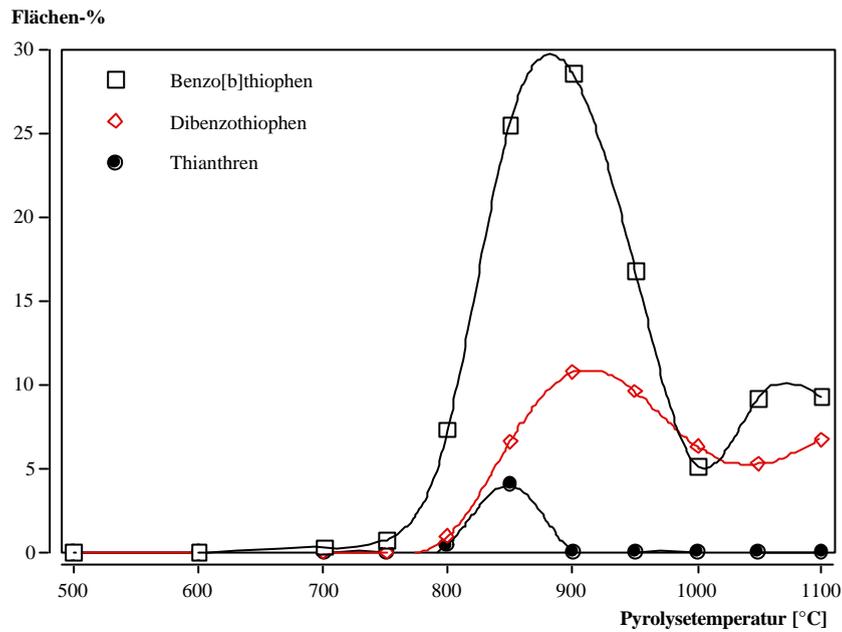


Abb. 4.18: Anteil von Benzo[b]thiophen (17), Dibenzothiophen (18) und Thianthren (62) sowie Isomeren nach GC-MS-Analyse im Pyrolysat von Thiophen (16) in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur.

Die Bildung schwefelfreier Pyrolyseprodukte, wie Benzol (27), Naphthalin (2), Anthracen (31) bzw. Phenanthren (38) und Fluoranthen (33) bzw. Pyren, kann ab einer Pyrolysetemperatur von 800 °C beobachtet werden (Abbildung 4.19).

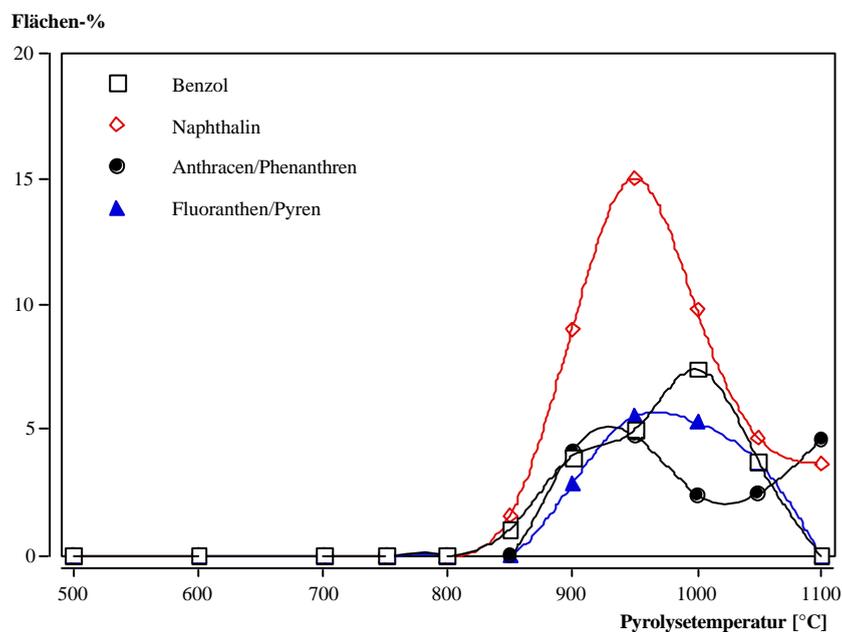


Abb. 4.19: Anteil von Benzol (27), Naphthalin (2), Anthracen (31) bzw. Phenanthren (38) und Fluoranthen (33) bzw. Pyren nach GC-MS-Analyse im Pyrolysat von Thiophen (16) in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur.

Teilweise werden diese Produkte in Spuren schon bei einer tieferen Pyrolysetemperatur detektiert. Die Anteile von Naphthalin (**2**), Anthracen (**31**) bzw. Phenanthren (**38**) sowie Fluoranthren (**33**) bzw. Pyren sind bei 950 °C maximal, der Anteil von Benzol (**27**) erst bei 1000 °C. Von Anthracen (**31**) bzw. Phenanthren (**38**) wie auch von Fluoranthren (**33**) bzw. Pyren werden jeweils Maxima um 5 Flächen-% erfaßt, der maximale Anteil an Naphthalin (**2**) liegt bei 15 Flächen-%, der von Benzol (**27**) bei 7 Flächen-%. Nach dem Erreichen der Maximalwerte sinken die Anteile in der Regel stetig ab, nur der Anteil von Anthracen (**31**) bzw. Phenanthren (**38**) nimmt ab einer Pyrolysetemperatur von 1050 °C wieder zu.

Bei vielen der aufgeführten Verbindungen treten oberhalb von 1050 °C nicht zu erwartende Tendenzen auf. Beispielsweise nimmt der Anteil von 2,3'-Dithiophen (**54**) und Isomeren, der bei 900 °C nur noch bei 1 Flächen-% liegt, bei 1050 °C wieder auf 21 Flächen-% zu. Ein ähnlicher Befund wird bei den meisten anderen Verbindungen beobachtet. Andererseits durchläuft der Anteil von CS₂ nach stetiger Zunahme bei 1050 °C ein Minimum. Ein derartiger Verlauf ist unplausibel und dürfte auf Artefakten beruhen. Daher werden die Ergebnisse der Pyrolysen bei 1050 und 1100 °C bei der weiteren Auswertung und Diskussion nicht berücksichtigt. Der unerwartete Verlauf der Anteile ließe sich möglicherweise durch die mit der Pyrolysetemperatur zunehmende Ruß- und Kohlenstoffablagerung im Pyrolyserohr erklären. Ein nicht unerheblicher Anteil an Thiophen (**16**) könnte durch diese Ablagerung absorbiert und so vor dem Passieren des Pyrolyserohres aufgefangen worden sein. So würde nur ein kleiner Anteil an Thiophen (**16**) in die Pyrolysezone gelangen und der absorbierte Anteil einer weit niedrigeren Temperatur vor der Pyrolysezone ausgesetzt. In dem absorbierten Anteil könnten die Reaktionen bei niedrigerer Temperatur ablaufen, was die Produktverteilung in der beschriebenen Weise beeinflussen würde.

Die Analyse der Direkteinlaß-Massenspektren zeigt, daß ab einer Pyrolysetemperatur von 800 °C Verbindungen im Pyrolysat sind, die durch die GC-MS-Analyse nicht mehr erfaßt werden. Strukturell ließen sich M⁺-Signale von 3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (**67**) und Isomeren, Perylen (**6**) und einem Trimeren des Naphthalins (**2**) zuordnen. Weiterhin sind eine Vielzahl von Signalen vorhanden, deren Interpretation nicht möglich erscheint. Elementarer Schwefel kann hier nicht nachgewiesen werden.

4.4.1.2 Produktverteilung im Inertgas Helium

Die Produktbildung bei der Pyrolyse in Helium ist der in Argon sehr ähnlich. Neue Produkte, die bei der Pyrolyse in Argon nicht beobachtet wurden, treten nicht auf. Die Bildungstendenzen der einzelnen Pyrolyseprodukte sind mit denen der Pyrolyse in Argon vergleichbar. Die Anteile der Produkte und deren Bildungstendenzen können dem experimentellen Teil im Unterkapitel 8.2.13 entnommen werden. Auch bei der Pyrolyse in Helium scheinen oberhalb einer Pyrolysetemperatur von 1000 °C unkontrollierbare Prozesse stattzufinden, wenn auch in weitaus geringerem Ausmaß als in Argon.

Die Analyse der Direkteinlaß-Massenspektren zeigt, ähnlich wie bei der Pyrolyse in Argon (Kapitel 4.4.1.1), daß ab 800 °C Verbindungen im Pyrolysat vorhanden sein müssen, die durch die GC-MS-Analyse nicht mehr erfaßt werden. Strukturell ließen sich die Signale 3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (**67**) und Isomeren, Perylen (**6**) und einem Trimeren des Naphthalins (**2**) zuordnen. Weiterhin ist eine Vielzahl von Signalen vorhanden, deren Interpretation nicht möglich erscheint. Elementarer Schwefel kann hier nicht nachgewiesen werden.

Anhand der Ergebnisse in Argon und in Helium, kann man zu dem Schluß kommen, daß das Inertgas nur einen geringen Einfluß auf die Fragmentierung von Thiophen (**16**) wie auch auf die zu Produkten führenden Sekundärreaktionen hat. Die geringen Unterschiede zwischen den Resultaten der Pyrolyse von Thiophen (**16**) in Argon und in Helium werden nicht auf der Verwendung des Inertgases beruhen, sondern eher auf kleinen Abweichungen in der Durchführung.

4.4.1.3 Fragmentierung und Anellierung

Das Fragmentierungsverhalten von Thiophen (**16**) kann aufgrund fehlender experimenteller Untersuchungen nur anhand seines Massenspektrums analysiert werden. Im Massenspektrum^[63] zeigen sich folgende Signale: $m/z = 84$ (100%; $M^{\bullet+}$), 83 (7 %; $M^{\bullet+} - H$), 58 (63 %; $M^{\bullet+} - C_2H_2$), 50 (5 %; $M^{\bullet+} - H_2S$), 45 (58 %; $M^{\bullet+} - C_3H_3$), 39 (30 %; $M^{\bullet+} - CHS$) und 26 (6 %; $M^{\bullet+} - C_2H_2S$).

Das Radikalkation von Thiophen (**16**) spaltet in einer Hauptreaktion Ethin ab, wodurch Thioketen (**57**) als Radikalkation gebildet wird (Abbildung 4.20). Weiterhin ist die Abtrennung eines Allenyl- bzw. Propinyl-Radikals möglich, wodurch ein CHS-Kation gebildet wird. Eine weitere bedeutsame Fragmentierungsreaktion ist die Abspaltung des CHS-Radikals; infolgedessen wird ein Propinyl- bzw. Allenyl-Kation gebildet, das sich durch Absättigung mit Wasserstoff zu Propin (**21**) oder Allen (**20**) umsetzen könnte. Die übrigen Fragmentierungen sind im Massenspektrometer von untergeordneter Bedeutung, wie die Abspaltung von H_2S unter Ausbildung vom Butadien-Radikalkation oder die Bildung des Radikalkations von Ethin durch Abspaltung von Thioketen (**57**). Desweiteren sind massenspektrometrisch Thiophenyl-Kationen nachweisbar, die durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus dem Radikalkation entstanden sind.

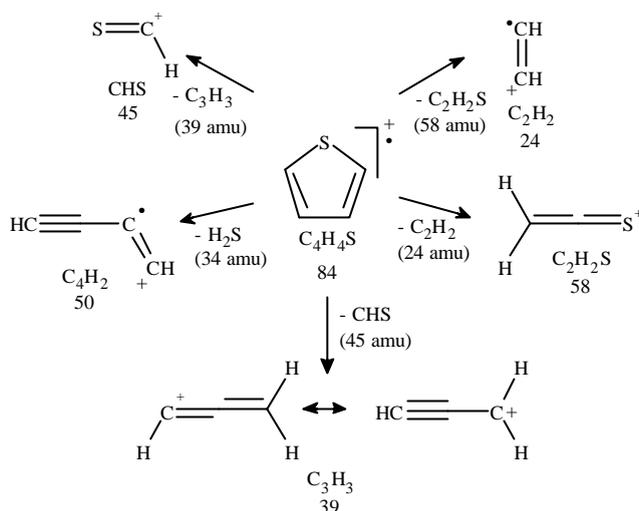


Abb. 4.20: Fragmentierung von Thiophen (**16**) im Massenspektrometer.

Bei der Fluß-Pyrolyse von Thiophen (**16**) werden bis zu einer Temperatur von 800 °C neben unumgesetztem Thiophen (**16**) hauptsächlich Produkte gefunden, deren Bildung durch eine Kondensation von Thiopheneinheiten zu erklären ist. Daher ist bis zu diesen Pyrolysetemperaturen die homolytische Spaltung einer C-H-Bindung die dominante Primärreaktion. Die gebildeten Thiophenyl-Radikale können miteinander unter Bildung von 2,3'-Dithiophen (**54**) und Isomeren rekombinieren (Abbildung 4.21).

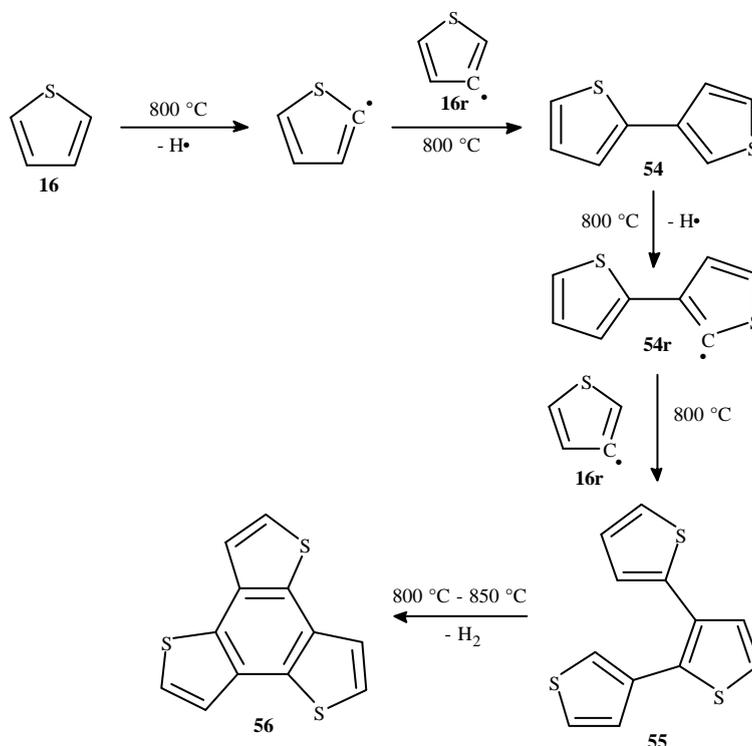


Abb. 4.21: Bildung und Reaktionen der Thiophenyl-Radikale bei der Fluß-Pyrolyse von Thiophen (**16**).

Aus 2,3'-Dithiophen (**54**) oder Isomeren können ebenfalls durch Abspaltung von Wasserstoffatomen radikalische Strukturen ausgebildet werden, die mit weiteren Thiophenyl-Radikalen

2,3':2',3''-Terthiophen (**55**) und Isomere bilden können. Aus 2,3':2',3''-Terthiophen (**55**) ist unter Abspaltung von H_2 die Bildung von Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (**56**) vorstellbar.

Die Bildung von Benzotrithiophen ist prinzipiell auch über den Weg Benzothiophen \rightarrow Benzodithiophen \rightarrow Benzotrithiophen möglich, der weiter unten diskutiert wird. Dies ist jedoch unwahrscheinlich, da bei der Pyrolyse in Helium die Bildung von Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (**56**) bei niedriger Pyrolysetemperatur einsetzt als die Bildung von Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (**59**). Weiterhin ist **56** noch bei höheren Pyrolysetemperaturen nachweisbar als **59**. Würde die Bildung von **56** über Anellierung von Thioketen an **59** verlaufen, hätte dies auch bei der Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (**17**) ablaufen und somit **56** entstehen müssen, da sowohl dort **59** wie auch Thioketen (**57**) vorhanden sind.

Bei höheren Pyrolysetemperaturen als 800 °C setzt verstärkt die Bildung von Produkten ein, deren Strukturen sich aus Thiophen (**16**) und dessen Fragmenten ergeben und so eine Fragmentierung des Thiophengerüsts erfordern (Abbildung 4.22).

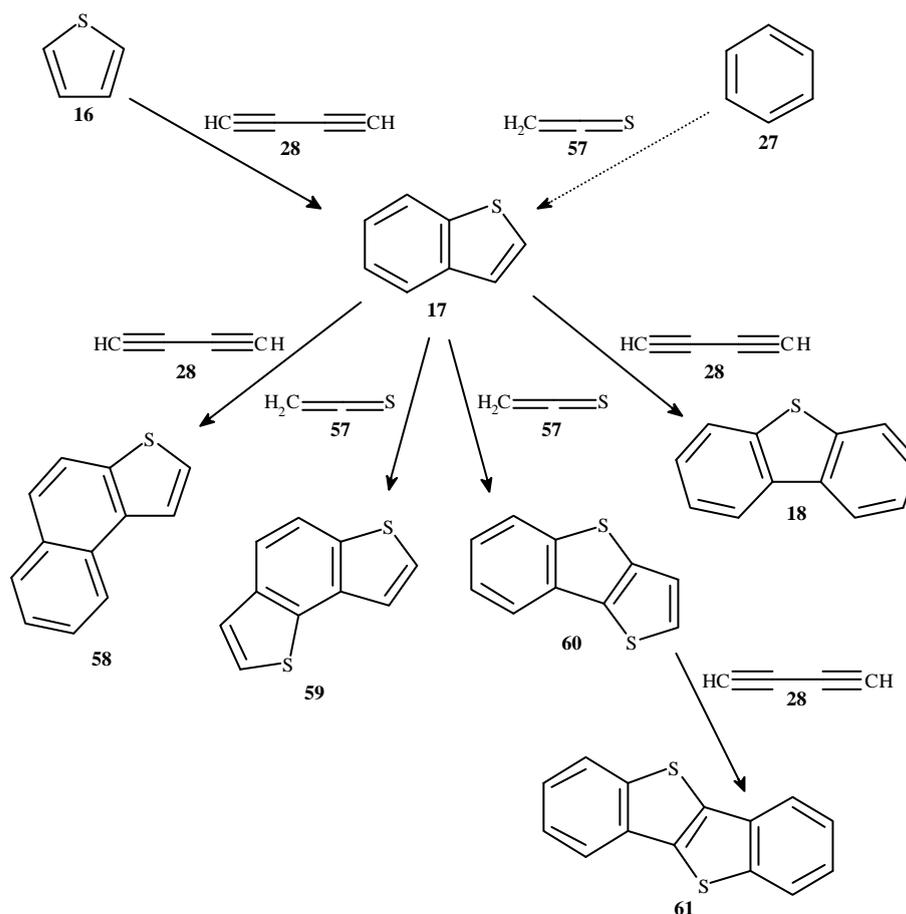


Abb. 4.22: Bildung von verschiedenen, bei 850 °C dominierenden Pyrolyseprodukten des Thiophens (**16**).

Das bei 850 °C mit einem Anteil um 30 Flächen-% beobachtete Hauptprodukt Benzo[b]thiophen (**17**) kann durch die Reaktion von Thiophen (**16**) mit einer Butadiin-Einheit (**28**) oder auf dem Weg über Benzol (**27**), das mit Thioketen (**57**) reagiert, gebildet werden. Benzo[b]thiophen (**17**) wird wahrscheinlich über die Reaktion von Thiophen (**16**) mit Butadiin (**28**) gebildet, obwohl das einer Butadiin-Struktur (**28**) entsprechenden Signal im Massenspektrum nicht intensiv ist. Der andere Weg verlief über Benzol (**27**), das zunächst durch die Reaktion von zwei Propinmolekülen (**21**) entstehen müßte. Die Bildung von Benzol (**27**) setzt aber erst bei einer Pyrolysetemperatur von 850 °C ein, bei der der Anteil von Benzo[b]thiophen (**17**) schon maximal ist. Bei höheren Pyrolysetemperaturen wird der Weg über Benzol (**27**) einen größeren Anteil besitzen. Die Bildung von Dibenzothiophen (**18**) kann nur über Benzo[b]thiophen (**17**) verlaufen, das mit einer weiteren Butadiin-Einheit (**28**) am Thiophenring reagiert. Dies spricht auch für die Bildung von Benzo[b]thiophen (**17**) über den ersten Reaktionsweg, da die maximalen Anteile beider Verbindungen bei der gleichen Pyrolysetemperatur gefunden werden. In dem Anteil an Dibenzothiophen (**18**) ist auch der an Naphtho[1,2-b]thiophen (**58**) und Isomeren enthalten. **58** kann über Benzo[b]thiophen (**17**) gebildet werden, indem die Butadiin-Einheit (**28**) am Benzolring reagiert. Die Bildung von **58** ist auch über Naphthalin (**2**) vorstellbar, das mit einer Thioketen-Einheit (**57**) reagieren müßte. Dagegen sprechen ähnliche Gründe wie bei der Bildung von Benzo[b]thiophen (**17**) aufgeführt. Dieser Weg ist allenfalls bei hoher Pyrolysetemperatur von Bedeutung.

Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (**59**), Thieno[2,3-b][1]benzothiophen (**60**) und Isomere werden ebenfalls über Benzo[b]thiophen (**17**) gebildet, indem dieses mit einem Thioketen-Molekül (**57**) reagiert. Die Bildung von [1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (**61**) und Isomeren kann durch Anellierung eines Moleküls Butadiin (**28**) am Thiophenring von Thieno[2,3-b][1]benzothiophen (**60**) erfolgen oder durch Reaktion von Benzo[b]thiophen (**17**) mit dem Intermediat **72dr** der Thianthrenbildung. Die Entscheidung für einen dieser Wege ist nicht anhand der Produktverteilung zu treffen, da die Anteile an Benzo[b]thiophen (**17**), Thianthren (**62**), Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (**59**) und [1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (**61**) sowie deren Isomere jeweils eine ähnliche Temperaturabhängigkeit zeigen.

Die Entstehung von Thianthren (**62**) und Isomeren kann durch Kombination eines Thioketen-Fragments (**57**) mit einem Butadiin-Molekül (**28**) eingeleitet werden. Durch diese Reaktion wird zunächst ein Diradikal **72dr** mit der Struktur eines schwefelsubstituierten Benzols als Zwischenprodukt gebildet, das auch als geöffnetes Benzothiiren-Radikal aufgefaßt werden kann, welches mit sich selbst rekombinierend Thianthren (**62**) oder ein Isomer ergibt (Abbildung 4.23).

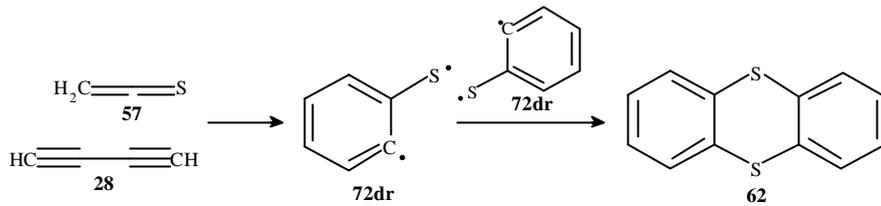


Abb. 4.23: Thianthrenbildung bei 850 °C bei der Fluß-Pyrolyse von Thiophen (**16**).

Phenylthiophen wird zu geringen Anteilen in einem Temperaturbereich zwischen 850 und 900 °C nachgewiesen. Die Bildung erfordert die Reaktion eines Thiophenyl-Radikals mit einem Phenyl-Radikal. Da Benzol (**27**) erst ab 850 °C gebildet wird und der Anteil an Thiophen (**16**) ab 900 °C schon gering ist, erscheint der Nachweis von Phenylthiophen in einem engen Temperaturbereich plausibel.

Die Detektion von PAKs ab einer Pyrolysetemperatur von 850 °C mit Maxima zwischen 950 °C und 1000 °C legt nahe, daß ab diesen Temperaturen die Fragmentierung des Thiophengerüsts überwiegt. Strukturell lassen sich die PAKs nur aus Fragmenten des Thiophens (**16**) aufbauen (Abbildung 4.24).

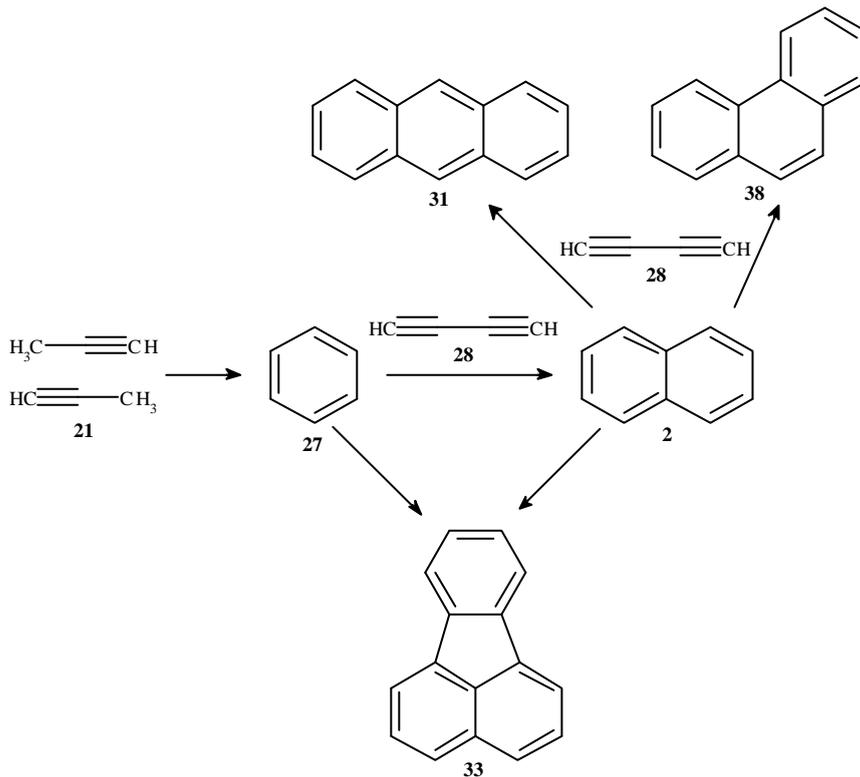
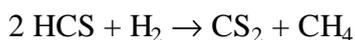


Abb. 4.24: PAK-Bildung bei der Fluß-Pyrolyse von Thiophen (**16**) bei 950 °C.

Übereinstimmend damit nimmt ab 850 °C der Anteil an CS₂ wie auch die Menge an H₂S stark zu. Über den Mechanismus der CS₂-Bildung kann nur spekuliert werden. Denkbar ist eine Dispropor-

tionierung von zwei HCS-Fragmenten bei Absättigung mit Wasserstoff zu CS₂ und möglicherweise Methan.



H₂S entsteht durch Fragmentierung von Thiophen (**16**) in Butadiin (**28**).

Benzol kann aus zwei Propinmolekülen (**21**) oder aus einem Ethinmolekül und einem Butadiinmolekül (**28**) entstehen. Da im Massenspektrum^[63] von Thiophen (**16**) das Signal, das auf eine C₃-Struktur zurückgeht, aber wesentlich intensiver ist als die auf C₂- und C₄-Strukturen zurückgehenden Signale, ist eine Kombination der Propin-Fragmente (**21**) wahrscheinlicher. Dieser Weg wird ebenfalls durch die Ergebnisse anderer Untersuchungen^[35,38] unterstützt. Ethin kann jedoch von Cullis et al.^[36] als reaktives Zwischenprodukt nachgewiesen werden, so daß die Kombination eines Ethin- mit einem Butadiinmolekül (**28**) nicht ganz ausgeschlossen werden kann. Naphthalin (**2**) kann nur über Benzol (**27**) durch Anellierung mit einem Butadiinmolekül (**28**) gebildet werden. Gleiches gilt für Anthracen (**31**) und Phenanthren (**38**), die über Naphthalin (**2**) gebildet werden. Die Anellierung mit einem Butadiinmolekül (**28**) ist bei hohen Pyrolysetemperaturen ein wahrscheinlicher Vorgang, da die Bildungsrate von Butadiin (**28**) - abgeschätzt über die Menge an gebildetem H₂S - groß ist.

Fluoranthen (**33**) kann durch Reaktion von Benzol (**27**) und Naphthalin (**2**) bzw. entsprechender radikalischer Strukturen gebildet werden. Diese Reaktion ist recht wahrscheinlich, da die Temperaturabhängigkeit der Bildung von Fluoranthen (**33**) bzw. Pyren und von Benzol (**27**) sowie Naphthalin (**2**) ähnlich verläuft. Eine Erklärung der Bildung von Pyren ist ohne Einbezugnahme von C₂-Fragmenten nur durch doppelte Reaktion eines Naphthalinmoleküls (**2**) mit Propin (**21**) vorstellbar.

Obwohl anhand der intensiven Entwicklung von CS₂ und H₂S bei noch weiter steigender Pyrolysetemperatur eine nahezu vollständige Fragmentierung von Thiophen (**16**) angenommen werden kann, nimmt der PAK-Anteil ab. Da gleichzeitig die Ruß- und Teerablagerungen in dem Pyrolyserohr intensiver werden, wird sich ein Großteil des Thiophens (**16**) zu unlöslichen Kohlenstoff-Verbindungen umgesetzt haben. Die Daten bei 1050 und 1100 °C sind, wie unter 4.4.1.1 und 4.4.1.2 ausgeführt, teilweise widersprüchlich, so daß denen bei hoher Pyrolysetemperatur auftretenden Tendenzen keine große Bedeutung zugestanden wird.

In den GC-MS-Analysen und in den Direkteinlaß-Massenspektren sind u.a. Signale vorhanden, deren struktureller Ursprung nicht gesichert ist. So scheinen aus 3-Phenylbenzothiophen (**63**) und 4-Phenyldibenzothiophen (**65**) durch Ringschlußreaktionen nach Abspaltung von Wasserstoff Verbindungen wie Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (**64**) und Triphenyleno[1,1a,1b,2-b,c,d]thiophen (**66**) zu entstehen (Abbildung 4.25). Auf eine Beschreibung und Diskussion der Temperaturabhängigkeit

der Bildungsrate dieser Verbindungen wird verzichtet, da in den GC-MS-Analysen die Phenylvorstufen nicht nachgewiesen werden können.

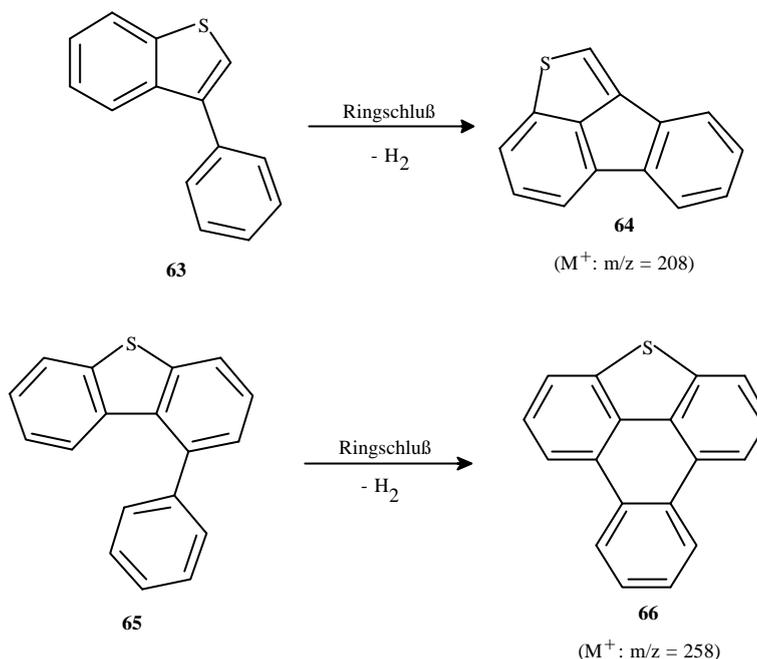


Abb. 4.25: Mögliche Reaktionen von 3-Phenylbenzo[b]thiophen (**63**) und 4-Phenyldibenzothiophen (**65**) bei der Fluß-Pyrolyse von Thiophen (**16**).

4.4.1.4 Diskussion und Zusammenfassung

Da die Fluß-Pyrolyse von Thiophen (**16**) noch nicht systematisch hinsichtlich des Anellierungsverhaltens untersucht wurde, ist ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren nicht möglich. Lediglich Hurd et al.^[35] untersuchten die Fluß-Pyrolyse von Thiophen (**16**). Sie wiesen nur Benzol (**27**) als Produkt nach, was in der vorliegenden Arbeit auch gefunden wurde. Suhr et al.^[76] analysierten die Entschwefelung von Thioethern in einem Plasmaverfahren. Nach diesen Untersuchungen^[76] zerfällt Thiophen (**16**) in Kohlenwasserstoffe und elementarem Schwefel. Elementarer Schwefel konnte in der vorliegenden Untersuchung nicht nachgewiesen werden. Unter den Bedingungen der Fluß-Pyrolyse ist eine Reaktion des Schwefels, sofern dieser in elementarer Form gebildet werden sollte, beispielsweise zu CS₂ wahrscheinlicher.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Untersuchung widerlegt die von Hurd et al.^[35] vorgeschlagene Initiierung der Fragmentierung von Thiophen (**16**), die mit einem Bruch einer C-S-Bindung beginnt. Vielmehr wird die Fragmentierung von Thiophen (**16**), wie Heiss et al.^[74] auch aus Massenspektren ableiteten, durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms eingeleitet. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Untersuchung bestätigt diesen Mechanismus durch den Nachweis von Bi- und Terthiophenen.

Die Resultate der in einem Temperaturbereich von 500 °C bis 1100 °C durchgeführten Fluß-Pyrolyse von Thiophen (**16**) können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- Bei niedrigen Pyrolysetemperaturen um 800 °C ist die Fragmentierung des Thiophengerüsts noch nicht ausgeprägt. Durch Abspaltung von Wasserstoffatomen entstehen Thiophenyl-Radikale. Diese können miteinander unter Bildung von Dithiophenen und Terthiophenen reagieren. Bei 800 °C werden demnach Produkte gebildet, die auf der Kondensation von Thiopheneinheiten beruhen.
- Bei mittleren Pyrolysetemperaturen um 850 °C setzt die Fragmentierung des Thiophengerüsts ein. Es werden Produkte gebildet, die sich aus dem Thiophenring und dessen Fragmenten zusammensetzen. Dabei handelt es sich um schwefelhaltige PAKs.
- Bei Pyrolysetemperaturen um 900 °C wird die Fragmentierung des Thiophengerüsts intensiver. Der Anteil kleiner schwefelhaltiger Produkte wie CS₂ oder H₂S nimmt stark zu. Die Hauptprodukte bei hohen Pyrolysetemperaturen sind PAKs, die nur aus Fragmenten des Thiophenringes gebildet werden können.
- Das verwendete Inertgas hat keinen wesentlichen Einfluß auf die bei der Fluß-Pyrolyse ablaufenden Reaktionen.

4.4.2 Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (**17**)

4.4.2.1 Produktverteilung

In der Literatur finden sich keine Untersuchungen zur Fluß-Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (**17**). Das Anellierungsverhalten von Benzo[b]thiophen (**17**) wurde in der vorliegenden Arbeit unter Fluß-Pyrolysebedingungen im Inertgas Argon in einem Temperaturbereich von 500 bis 1100 °C untersucht. Die genauen Pyrolysebedingungen sind im experimentellen Teil unter 8.2.14 beschrieben. Die Pyrolyseprodukte werden hier nicht in Tabellenform aufgeführt, sondern die Darstellung erfolgt in den Abbildungen 4.26 bis 4.29, um den Temperatureinfluß deutlich zu machen.

Die Zersetzung von Benzo[b]thiophen (**17**) beginnt bei einer Pyrolysetemperatur von 600 °C und nimmt zunächst bis 700 °C nur sehr langsam zu (Abbildung 4.26). Bei weiterer Erhöhung der Pyrolysetemperatur um 100 °C fällt der Anteil an unumgesetztem Benzo[b]thiophen (**17**) unter 60 Flächen-%, bis zu 900 °C bleibt der Benzo[b]thiophenanteil auf diesem Niveau, bei 1050 °C wird kein Benzo[b]thiophen (**17**) im Pyrolysat mehr gefunden. Bei 1100 °C liegt dieser mit über 60 Flächen-% unerwartet hoch. Die Bildung von CS₂ beginnt ab einer Pyrolysetemperatur von 850 °C und nimmt bis 950 °C langsam auf einen Anteil von 3 Flächen-% zu. Bei 1000 °C ist der maximale Anteil von 20 Flächen-% erreicht, ab 1050 °C wird kein CS₂ mehr nachgewiesen. Die Bildung von H₂S nimmt ab 750 °C zu. Zwar läßt sich über die Tendenz der H₂S-Entwicklung eine Aussage machen, allerdings ist diese Messung zu grob, um quantifizierbar zu sein. Die Entstehung von 3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (**67**) und Isomeren verläuft in einem Temperaturbereich zwischen 600

und 800 °C nahezu invers zum Anteil an Benzo[b]thiophen (**17**) im Pyrolysat. Der Anteil von 3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (**67**) und Isomeren ist bei einer Pyrolysetemperatur von 800 °C mit 36 Flächen-% maximal. Bei weiterer Erhöhung der Pyrolysetemperatur nimmt der Anteil stetig ab, wobei ab 950 °C kein 3,3'-Di(benzo[b]thiophen) oder Isomeres mehr gefunden wird.

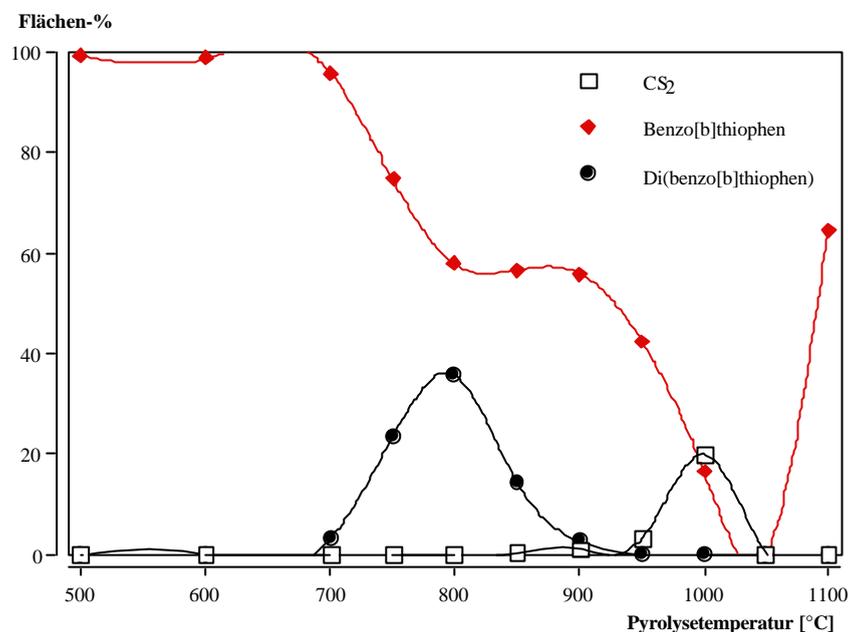


Abb. 4.26: Anteil von CS₂, Benzo[b]thiophen (**17**) und 3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (**67**) sowie Isomeren nach GC-MS-Analyse im Pyrolysat von Benzo[b]thiophen (**17**) in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur.

Die Bildung von Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (**73**) und Isomeren beginnt ab einer Pyrolysetemperatur von 750 °C, ist bei 850 °C mit 13 Flächen-% maximal und nimmt bei weiterer Erhöhung der Temperatur stetig ab (Abbildung 4.27). Ab 1000 °C wird kein Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (**73**) oder Isomeres mehr gefunden. Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit zeigt der Anteil von [1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (**61**) und Isomeren. Diese werden ab 800 °C gebildet, ihr Anteil ist bei 900 °C mit 5 Flächen-% maximal und ab 1000 °C werden sie nicht mehr nachgewiesen. Dibenzothiophen (**18**) wird erst ab 800 °C nachgewiesen. Der Anteil an Dibenzothiophen (**18**), durch den auch Isomere wie Naphtho[1,2-b]thiophen (**58**) erfaßt sind, nimmt bis zu 1000 °C auf 16 Flächen-% zu. Bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur nimmt er sehr schnell ab, bei 1050 °C wird kein Dibenzothiophen (**18**) mehr nachgewiesen.

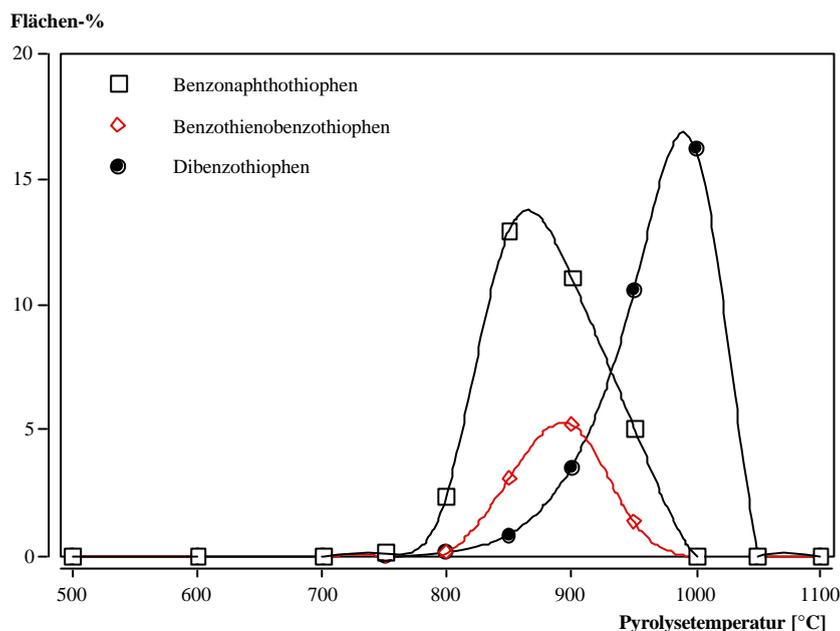


Abb. 4.27: Anteil von Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (**73**), [1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (**61**) und Dibenzothiophen (**18**) sowie Isomeren nach GC-MS-Analyse im Pyrolysat von Benzo[b]thiophen (**17**) in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur.

Eine Isomerisierung von Benzo[b]thiophen (**17**) zu Benzo[c]thiophen (**71**) kann zwischen 700 und 900 °C beobachtet werden (Abbildung 4.28). Der Anteil an **71** ist gering und liegt um 0.2 Flächen-% bei einer Pyrolysetemperatur zwischen 750 und 900 °C. Die Bildung von 3-Phenylbenzo[b]thiophen (**63**) und Isomeren beginnt ab 700 °C, nimmt aber erst ab 800 °C stark zu. Das Maximum wird bei 900 °C mit 2.6 Flächen-% erreicht. Bei höherer Pyrolysetemperatur als 950 °C werden 3-Phenylbenzo[b]thiophen (**63**) oder Isomere nicht mehr nachgewiesen. Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (**64**) oder Isomere werden ab 800 °C nachgewiesen, deren Anteil nimmt mit Erhöhung der Temperatur auf 1000 °C stetig bis nahezu 8 Flächen-% zu. Bei weiterer Erhöhung der Pyrolysetemperatur um 50 °C wird das Signal Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (**64**) nicht mehr integriert. Phenanthro[3,3a,4-b:5,5a,6-b']dithiophen (**68**) oder dessen Isomere bilden sich in einem Temperaturbereich von 750 bis 950 °C. Bei 850 °C ist der Anteil mit 2.3 Flächen-% maximal. Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (**59**) oder Thieno[2,3-b][1]benzothiophen (**60**) bzw. deren Isomere werden zwischen 800 und 950 °C nachgewiesen. Deren Anteil ist bei 850 °C mit 1 Flächen-% maximal.

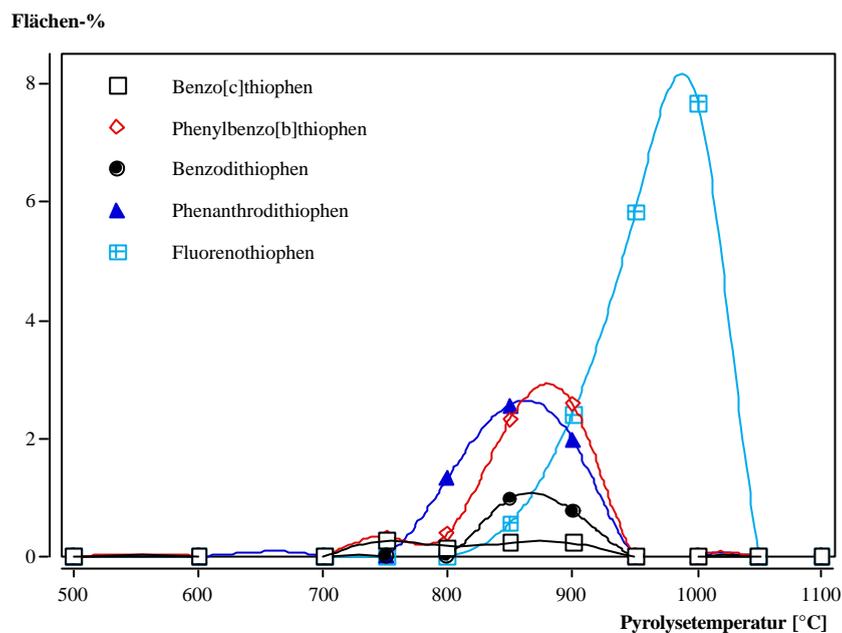


Abb. 4.28: Anteil von Benzo[c]thiophen (71), 3-Phenylbenzo[b]thiophen (63), Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (59) bzw. Thieno[2,3-b][1]benzothiophen (60), Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) und Phenanthro[3,3a,4-b:5,5a,6-b']dithiophen (68) sowie Isomeren nach GC-MS-Analyse im Pyrolysat von Benzo[b]thiophen (17) in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur.

PAKs werden erst ab einer Pyrolysetemperatur von 850 °C in merklicher Konzentration gebildet (Abbildung 4.29).

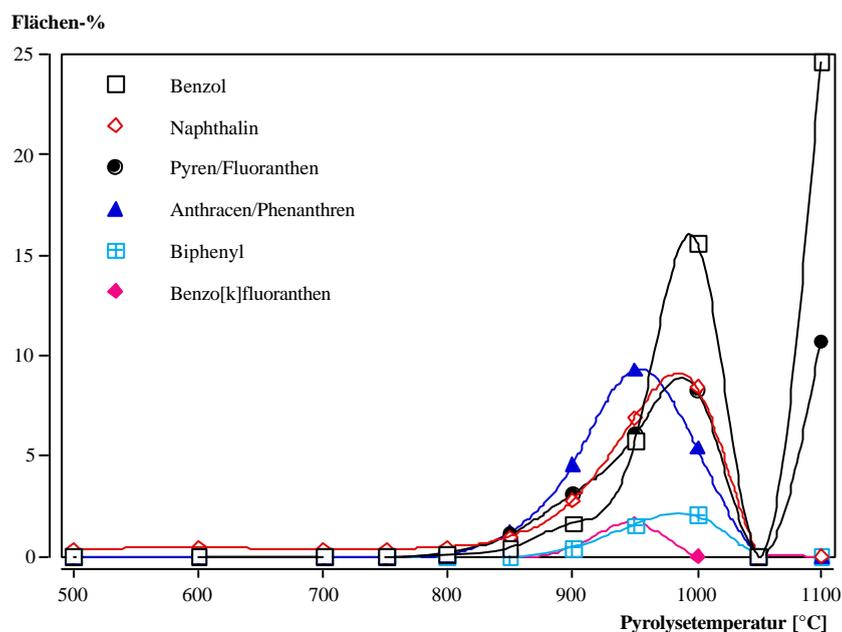


Abb. 4.29: Anteil von Benzol (27), Naphthalin (2), Anthracen (31) bzw. Phenanthren (38), Fluoranthren (33) bzw. Pyren, Benzo[k]fluoranthren (4) und Biphenyl (74) nach GC-MS-Analyse im Pyrolysat von Benzo[b]thiophen (17) in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur.

Naphthalin (**2**) ist von 500 bis 850 °C zwar schon mit einem Anteil von 0.3 bis 0.4 Flächen-% vorhanden, jedoch ist dieser Anteil auch im Edukt Benzo[b]thiophen (**17**) zu finden. Daher kann in diesem Temperaturbereich nicht die Bildung von Naphthalin (**2**) angenommen werden. Benzol (**27**), Naphthalin (**2**), Pyren bzw. Fluoranthren (**33**) sowie Anthracen (**31**) bzw. Phenanthren (**38**) können bis 1050 °C nachgewiesen werden. Der Anteil an Benzol (**27**), Naphthalin (**2**) und Pyren bzw. Fluoranthren (**33**) ist bei 1000 °C maximal, der Anteil an Anthracen (**31**) bzw. Phenanthren (**38**) bei 900 °C. Die maximalen Anteile liegen bei Benzol (**27**) um 16 Flächen-% und bei den übrigen aufgeführten PAKs um 10 Flächen-%. Benzo[k]fluoranthren (**4**) oder Isomere werden in geringeren Anteilen bis 1000 °C nachgewiesen, maximal sind 1.7 Flächen-% vorhanden. Die Bildungsrate von Biphenyl (**74**) ist der von Benzol (**27**) ähnlich, der maximale Anteil liegt bei 2 Flächen-%. Entgegen der Erwartung steigt der Anteil von Pyren bzw. Fluoranthren (**33**) sowie von Benzol (**27**) bei 1100 °C wieder an. Die Bildung der Methylbenzo[b]thiophene wird nicht diskutiert, da deren Anteile mit 0.6 Flächen-% recht gering bleiben und diese in Spuren schon im Edukt vorhanden waren.

Wie bei der Pyrolyse von Thiophen (**16**) (Kapitel 4.4.1) treten bei den meisten der aufgeführten Verbindungen oberhalb von 1050 °C nicht zu erwartende Tendenzen auf. Beispielsweise nimmt der Anteil des pyrolysierten Eduktes Benzo[b]thiophen (**17**), das bei 1050 °C nur noch in Spuren nachweisbar ist, bei 1100 °C wieder über 60 Flächen-% zu. Ein ähnlicher Befund ist bei den PAKs beobachtbar. Unter der plausiblen Annahme, daß die Zersetzung von Benzo[b]thiophen (**17**) bei steigender Pyrolysetemperatur zunimmt, ist ein Wiederanstieg des Eduktanteils bei 1100 °C nicht verständlich. Daher werden die Ergebnisse für 1100 °C bei der weiteren Auswertung und Diskussion nicht berücksichtigt. Eine mögliche Erklärung ist in Kapitel 4.4.1.1 aufgeführt.

Die Direkteinlaß-Massenspektren des Pyrolysates zeigen eine ausgeprägte Tendenz von Benzo[b]thiophen (**17**), Oligomere zu bilden. Diese können in der GC-MS-Analyse nicht mehr nachgewiesen werden. Bei 700 °C kann ein Signal bei $m/z = 398$ als $M^{•+}$ -Signal von 3,3':2',3''-Ter(benzo[b]thiophen) (**69**) oder Isomeren interpretiert werden. Dessen Intensität nimmt bis zu einer Pyrolysetemperatur von 800 °C zu. Weiterhin finden sich Signale bei $m/z = 396$ und 394, die auf Wasserstoffabspaltung und Ringbildung im Ter(benzo[b]thiophen) zu Benzo[1,2-b:3,4-b',6,5-b'']tri(benzo[b]thiophen) (**70**) schließen lassen. Die Oligomerisierungstendenz nimmt bis zu einer Pyrolysetemperatur von 800 °C zu, bei der Hexamere des Benzo[b]thiophens nachgewiesen werden. Bei weiterer Erhöhung der Pyrolysetemperatur werden die höhere Kondensationsprodukte nicht mehr nachgewiesen. Weiterhin sind bei höheren Pyrolysetemperaturen in den Massenspektren noch Signale auffindbar, die strukturell nicht zuzuordnen sind.

4.4.2.2 Fragmentierung und Anellierung

Das Fragmentierungsverhalten von Benzo[b]thiophen (**17**) kann aufgrund fehlender experimenteller Untersuchungen nur anhand seines Massenspektrums analysiert werden. Im Massenspektrum^[63]

zeigen sich folgende Signale: $m/z = 134$ (100%; $M^{+\bullet}$), 133 (5 %; $M^{+\bullet} - H$), 108 (5 %; $M^{+\bullet} - C_2H_2$), 102 (2 %; $M^{+\bullet} - S$), 90 (10 %; $M^{+\bullet} - CS$), 89 (11 %; $90 - H$), 76 (2 %; $M^{+\bullet} - C_2H_2S$) 67 (9 % M^{2+}), 63 (8 %; $89 - C_2H_2$), 51 (3 %; $90 - C_3H_3$) und 39 (5 %; $90 - C_4H_3$).

Nach Porter^[77] entsteht das $M^{+}-1$ -Signal, indem ein Benzo[b]thiophenyl-Diradikalkation durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus dem Radikalkation gebildet wird (Abbildung 4.30).

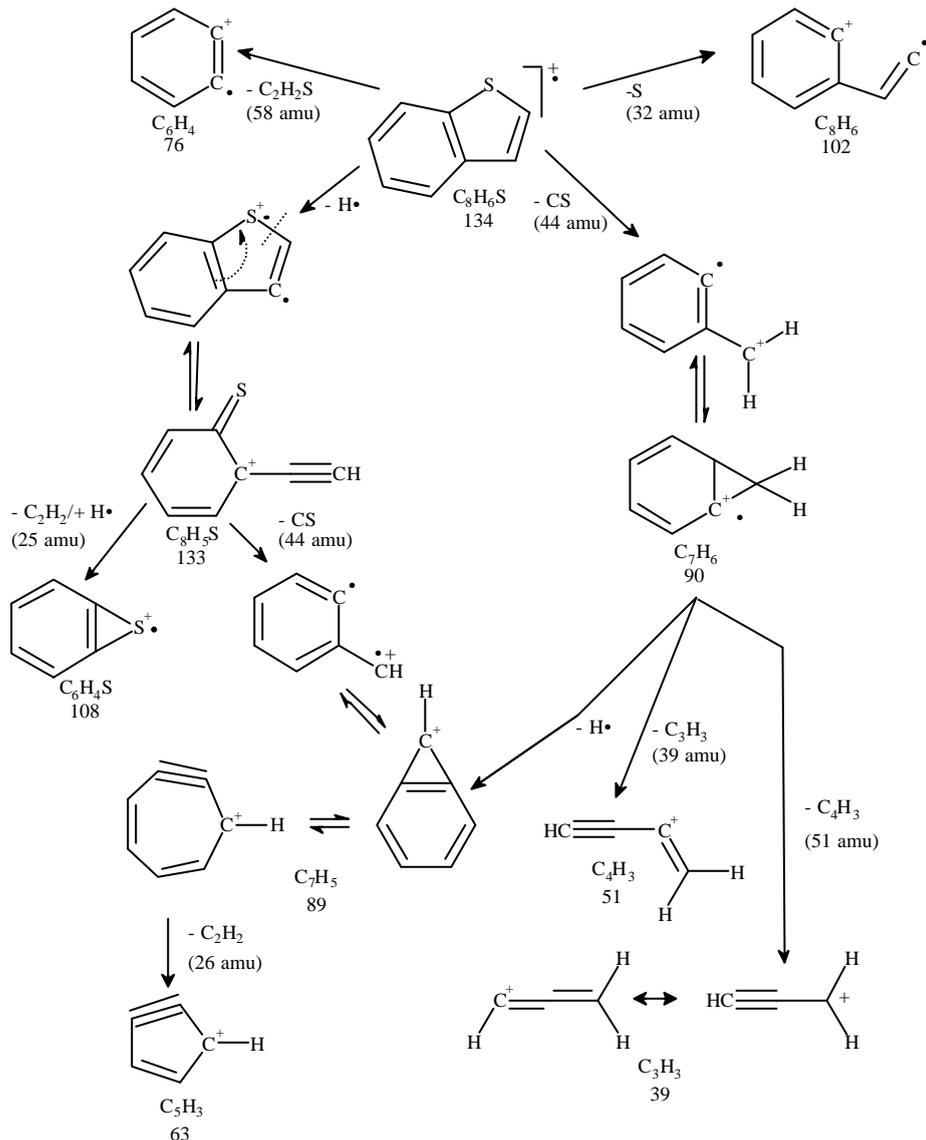


Abb. 4.30: Fragmentierung von Benzo[b]thiophen (**17**) im Massenspektrometer.^[74,77]

Dieses steht mit einer geöffneten Struktur im Gleichgewicht, aus der CS unter Bildung von C₇H₅ als Kation oder ein C₂-Fragment unter Bildung des Benzothiiren-Kations abgespalten werden kann. Die Fragmentierung von Benzo[b]thiophen (**17**) in der Weise, daß zunächst CS und anschließend ein Wasserstoffatom abgespalten wird, ist aufgrund des Signalpaares $m/z = 89/90$ auch denkbar. Dieser Weg der Fragmentierung wurde von Heiss et al.^[74] analog für Dibenzothiophen (**18**) beschrieben.

Die Strukturen der Konstitution C_7H_5 und C_7H_6 fragmentieren weiter wie bei Benzo[b]furan (**14**) in Kapitel 4.3.2.2 diskutiert. Eine andere Fragmentierung des Radikalkations von Benzo[b]thiophen (**17**) beruht auf der Abspaltung von einem Schwefelatom unter Bildung eines Radikalkations ähnlich dem Styrol. Durch Abspaltung von Thioketen (**57**) kann ein Arinradikalkation gebildet werden.

Bei der Fluß-Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (**17**) treten bei einer Pyrolysetemperatur von $700\text{ }^\circ\text{C}$ als erste Produkte 3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (**67**) und Isomere auf, die auf die Kombination von Benzo[b]thiophenyl-Radikalen zurückzuführen sind (Abbildung 4.31).

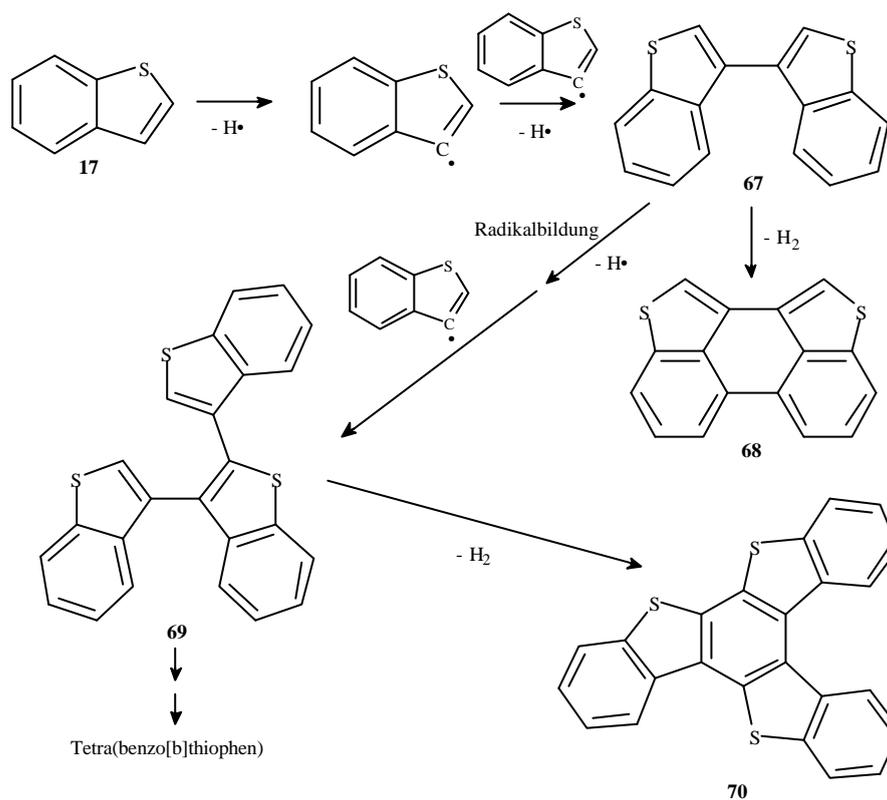


Abb. 4.31: Bildung und Reaktionen der Benzo[b]thiophenyl-Radikale bei Temperaturen zwischen 750 und $850\text{ }^\circ\text{C}$ bei der Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (**17**).

Daher wird bei niedrigen Pyrolysetemperaturen die Spaltung einer C-H-Bindung von Benzo[b]thiophen (**17**) die dominierende Primärreaktion sein. Nach Wasserstoffatom-Abspaltung unter Radikalbildung aus **67** können sich an diese radikalische Struktur weitere Benzo[b]thiophenyl-Radikale unter Ausbildung von 3,3':2',3''-Ter(benzo[b]thiophen) (**69**) und Isomeren oder Tetra(benzo[b]thiophen) anlagern, die jedoch erst bei höherer Pyrolysetemperatur auftreten. Für eine Radikalbildung aus 3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (**67**) oder Isomeren spricht weiterhin, daß ab $750\text{ }^\circ\text{C}$ Pyrolysetemperatur Phenanthro[3,3a,4-b:5,5a,6-b']dithiophen (**68**) auftritt, das durch Wasserstoffabspaltung aus 3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (**67**) entsteht.

Bei mittlerer Pyrolysetemperatur entstehen Produkte, deren Strukturen sich aus Benzo[b]thiophen (**17**) und dessen Fragmenten ergeben und so eine Fragmentierung des Thiophengerüsts erfordern. Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (**59**) bzw. Thieno[2,3-b][1]benzothiophen (**60**) und deren Isomere, die ab 800 °C in meßbarem Anteil beobachtet werden, bilden sich durch die Anellierung einer Thioketeneinheit (**57**) an Benzo[b]thiophen (**17**) (Abbildung 4.32).

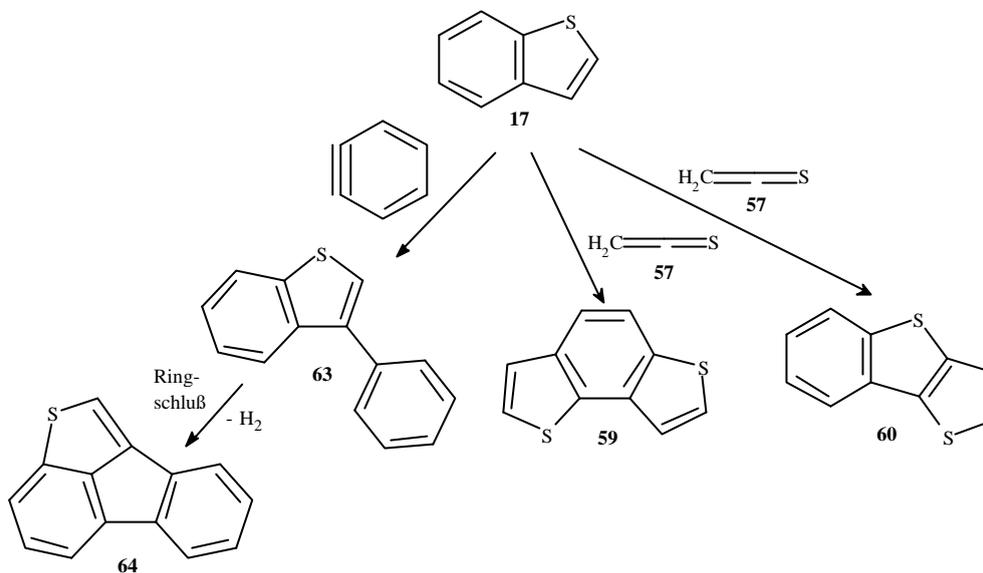


Abb. 4.32: Bildung von verschiedenen, zwischen 850 und 900 °C dominierenden Produkten der Fluß-Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (**17**).

Bei der erforderlichen Fragmentierung von Benzo[b]thiophen (**17**) entsteht weiterhin ein Arin-Molekül, das mit Benzo[b]thiophen (**17**) unter Ausbildung von 3-Phenylbenzo[b]thiophen (**63**) und Isomeren, die ebenfalls in diesem Temperaturbereich auftreten, reagieren kann. Diese Fragmentierung kann allerdings nicht die Bildung von Benzol (**27**) erklären, das erst ab 900 °C Pyrolysetemperatur in merklicher Konzentration beobachtbar ist, da der Anteil an Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (**59**) bzw. Thieno[2,3-b][1]benzothiophen (**60**) bei diesen Pyrolysetemperaturen schon rückläufig ist. Aus 3-Phenylbenzo[b]thiophen (**63**) kann nach Wasserstoffabspaltung Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (**64**) entstehen, dessen Bildung ab 850 °C beginnt. Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (**64**) und Isomere werden bis zu Temperaturen von 1050 °C beobachtet, 3-Phenylbenzo[b]thiophen (**63**) und Isomere können dagegen nur bis 950 °C nachgewiesen werden. Daher muß angenommen werden, daß zwischen 950 und 1050 °C das gesamte gebildete 3-Phenylbenzo[b]thiophen (**63**) und Isomere zu Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (**64**) und Isomeren reagiert. Das zur Bildung von 3-Phenylbenzo[b]thiophen (**63**) und Isomeren notwendige Benzol-Molekül wird bei den hohen Temperaturen nicht aus der Thioketen-Fragmentierung von Benzo[b]thiophen (**17**) stammen, da Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (**59**) bzw. Thieno[2,3-b][1]benzothiophen (**60**) und Isomere bei hohen Pyrolysetemperaturen nicht mehr nachweisbar sind.

Das Isomerisierungsprodukt Benzo[c]thiophen (**71**) erfordert ebenfalls die Fragmentierung von Benzo[b]thiophen (**17**). Nach dem von Heiss et al.^[74] formulierten Mechanismus der Abspaltung von HCS aus Benzo[b]thiophen (**17**) kann zunächst CS aus Benzo[b]thiophen (**17**) abgespalten werden. Wird diese Reaktion als reversibel angenommen, so kann das CS-Fragment statistisch mit dem Zwischenprodukt **43dr** unter Bildung von Benzo[b]thiophen (**17**) und auch von Benzo[c]thiophen (**71**) reagieren (Abbildung 4.33).

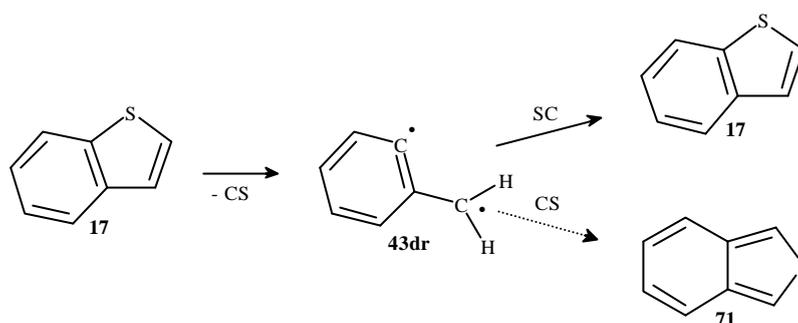


Abb. 4.33: Isomerisierung von Benzo[b]thiophen (**17**) zu Benzo[c]thiophen (**71**) bei der Fluß-Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (**17**).

Die Bildung von Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (**73**) und Isomeren ist bei 850 °C maximal, wohingegen die Bildung von Dibenzothiophen (**18**) bzw. von Naphtho[1,2-b]thiophen (**58**) erst bei 1000 °C am größten ist. Dieser Befund läßt die Bildung von Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (**73**) und Isomeren über Dibenzothiophen (**18**) sehr unwahrscheinlich erscheinen. Vielmehr stammen diese beiden Verbindungen aus unterschiedlichen Reaktionskanälen. Die Bildung von Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (**73**) und Isomere ließe sich durch Abspaltung von Schwefel aus Benzo[b]thiophen (**17**) erklären, wodurch ein Molekül ähnlich dem Styrol entsteht, das durch Kombination mit einem unfragmentierten Benzo[b]thiophenmolekül (**17**) Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (**73**) und Isomere ergibt. Die Bildung von Dibenzothiophen (**18**) erfordert die Reaktion eines Butadiin-Moleküls (**28**) mit einem unfragmentierten Benzo[b]thiophenmolekül (**17**). Das Butadiin-Molekül (**28**) kann aber nur durch weitgehende Fragmentierung von Benzo[b]thiophen (**17**) gebildet werden, was die Entstehung von Dibenzothiophen (**18**) erst bei höheren Pyrolysetemperaturen plausibel erscheinen läßt. Die Reaktion vom Benzothiiren-Fragment (**72**), das durch Abspaltung von Ethin aus Benzo[b]thiophen (**17**) entsteht, mit Benzo[b]thiophen (**17**) kann zur Bildung von [1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (**61**) und Isomeren führen. Alternativ ließe sich die Bildung von [1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (**61**) und Isomeren durch Reaktion eines Butadiin-Moleküls (**28**) am Thiophenring von Thieno[2,3-b][1]benzothiophen (**60**) erklären. Letzterer Weg erfordert mehrere Fragmentierungsschritte und Rekombinationen als ersterer, so daß dieser unwahrscheinlich erscheint. Ferner sind [1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (**61**) und Isomere schon bei 850 °C Pyrolysetemperatur mit einem Anteil von 3 Flächen-% vorhanden, der wesentlich

größer ist als der Anteil der übrigen Verbindungen, deren Bildung die Reaktion eines Butadiin-Moleküls (**28**) erfordern (Abbildung 4.34).

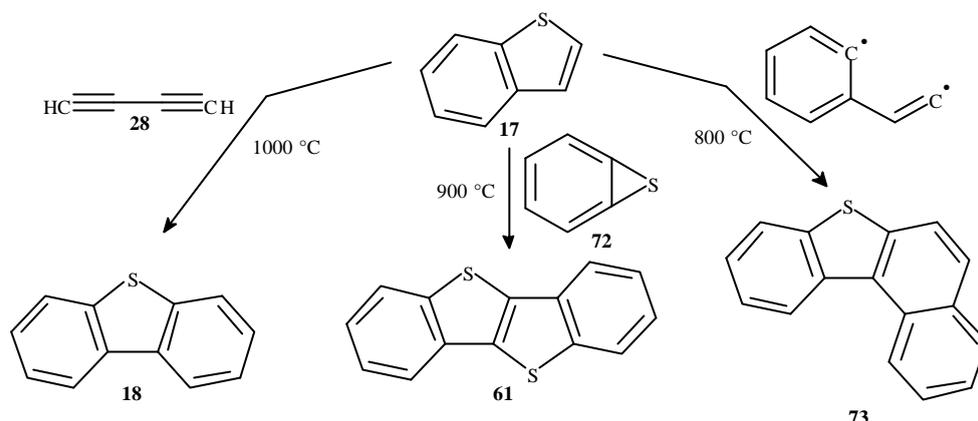


Abb. 4.34: Bildung von Dibenzothiophen (**18**), Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (**73**) und [1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (**61**) sowie Isomeren bei der Fluß-Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (**17**).

Die Detektion von PAKs ab 850 °C mit Maxima zwischen 950 °C und 1000 °C legt nahe, daß ab diesen Pyrolysetemperaturen die Fragmentierung des Benzo[b]thiophengerüsts überwiegt. Strukturell lassen sich die PAKs nur aus Fragmenten des Benzo[b]thiophens (**17**) aufbauen. Übereinstimmend damit nimmt ab 850 °C der Anteil an CS₂, wie auch die Menge an H₂S zu. Die CS₂-Entwicklung ist wesentlich weniger intensiv als bei der Pyrolyse von Thiophen (**16**) (Kapitel 4.4.1.1 und 4.4.1.2). Über den Mechanismus der CS₂-Bildung kann nur spekuliert werden (Kapitel 4.4.1.3). H₂S wird durch Fragmentierung von Benzo[b]thiophen (**17**) in Styrol entstehen.

Benzol (**27**) kann aus zwei Propinmolekülen (**21**) oder aus einem Ethinmolekül und einem Butadiinmolekül (**28**) entstehen. Da im Massenspektrum^[63] von Benzo[b]thiophen (**17**) das Signal, das auf eine C₃-Struktur zurückgeht, aber intensiver ist als die Signale, die auf C₂- und C₄-Strukturen zurückgehen, ist von einer Kombination von Propinmolekülen (**21**) auszugehen. Die Bildung von Benzol (**27**) über die Fragmentierung von Benzo[b]thiophen (**17**) in Thioketen (**57**) und Arin ist unwahrscheinlich, da die Kombinationsprodukte aus Thioketen (**57**) und Benzo[b]thiophen (**17**) Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (**59**) bzw. Thieno[2,3-b][1]benzothiophen (**60**) und Isomere bei diesen Pyrolysetemperaturen nicht mehr beobachtet werden. Naphthalin (**2**) kann nur über Benzol (**27**) durch Anellierung mit einem Butadiinmolekül (**28**) gebildet werden. Anthracen (**31**) und Phenanthren (**38**) können in der gleichen Weise über Naphthalin (**2**) gebildet werden. Zusätzlich kann die Entstehung von Phenanthren (**38**) und Anthracen (**31**) durch eine Kombination von zwei Fragmenten **43dr** (C₇H₅) erfolgen, wie es bei der Pyrolyse von Indol (**8**) (Kapitel 4.1.2.2) beschrieben ist. Durch diese Reaktion kann die Zunahme des Anteils Phenanthren (**38**) bzw. Anthracen (**31**) gegenüber Naphthalin (**2**) im Vergleich zur Pyrolyse von Thiophen (**16**) (Kapitel 4.4.1) erklärt werden. Die Bildung von Fluoranthren (**33**) ist durch Reaktion von Benzol (**27**) und Naphthalin (**2**) bzw. entsprechender radikalischer Strukturen denkbar. Diese Reaktion ist recht wahrscheinlich, da die Tempe-

raturabhängigkeit der Bildung von Fluoranthren (**33**) bzw. Pyren und von Benzol (**33**) sowie Naphthalin (**2**) ähnlich verläuft (Wesentliche Reaktionen sind in Abbildung 4.24 in Kapitel 4.4.1.3 dargestellt.). Benzo[k]fluoranthren (**4**) und Isomere können durch die Anellierung eines Butadiin-Moleküls (**28**) an Fluoranthren (**33**) gebildet werden. Ebenso ist eine Kondensation von zwei Naphthalineinheiten (**2**) möglich, wobei eine Anellierung an C(1) und C(8) des einen sowie an C(2) und C(3) des anderen Naphthalinmoleküls (**2**) stattfindet. Die Bildung von Biphenyl (**74**) könnte auf Kondensation von zwei Benzolmolekülen (**27**) unter Abspaltung von Wasserstoff sowie auf Reaktion des Styrol-Moleküls mit einem Butadiin-Molekül (**28**) beruhen. Da die Bildungsrate von Biphenyl (**74**) ähnlich temperaturabhängig ist wie die von Benzol (**27**), ist eine Kondensation von zwei Benzolmolekülen (**27**) wahrscheinlicher.

4.4.2.3 Diskussion und Zusammenfassung

Da die Fluß-Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (**17**) noch nicht systematisch hinsichtlich des Anellierungsverhaltens untersucht wurde, ist ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren nicht möglich. Lediglich Suhr et al.^[76] untersuchten die Entschwefelung von Thioethern in einem Plasmaverfahren. Nach deren Befunden zerfällt Benzo[b]thiophen (**17**) in Toluol (**43**), Phenylacetylen und elementarem Schwefel. Dies sind Fragmente, die in der unter 4.4.2.2 beschriebenen Weise größere Struktureinheiten bilden. Elementarer Schwefel konnte in der vorliegenden Untersuchung nicht nachgewiesen werden. Unter den Bedingungen der Fluß-Pyrolyse ist eine Reaktion des Schwefels, sofern dieser in elementarer Form gebildet werden sollte, beispielsweise zu CS₂ wahrscheinlicher.

Die Resultate der in einem Temperaturbereich von 500 °C bis 1100 °C durchgeführten Fluß-Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (**17**) können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

- Bei niedrigen Pyrolysetemperaturen um 800 °C ist die Fragmentierung des Benzo[b]thiophengerüsts noch nicht ausgeprägt. Durch Abspaltung von Wasserstoffatomen entstehen Benzo[b]thiophenyl-Radikale. Diese können miteinander unter Bildung von 3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (**67**) und Isomeren, 3,3':2',3''-Ter(benzo[b]thiophen) (**67**) und Isomeren sowie Tetra(benzo[b]thiophen) reagieren. Bei 800 °C werden demnach Produkte gebildet, die auf der Kondensation von Benzo[b]thiophen (**17**) beruhen. Bei leicht erhöhten Pyrolysetemperaturen bilden sich Oligomere aus bis zu vier Einheiten. Ab 850 °C kann aus dem Dimer und Trimer eine Wasserstoffabspaltung unter Ringbildung beobachtet werden.
- Bei mittleren Pyrolysetemperaturen um 850 °C setzt die Fragmentierung des Benzo[b]thiophengerüsts ein. Es werden Produkte gebildet, die sich aus dem Benzo[b]thiophenring und dessen Fragmenten zusammensetzen. Dabei handelt es sich um schwefelhaltige PAKs.
- Bei Pyrolysetemperaturen ab 900 °C wird die Fragmentierung des Benzo[b]thiophengerüsts intensiver. Der Anteil kleiner schwefelhaltiger Produkte wie CS₂ oder H₂S nimmt stark zu. Die Hauptprodukte bei hohen Pyrolysetemperaturen sind PAKs, die nur durch schwefelfreie Fragmente des Benzo[b]thiophens (**17**) gebildet werden können.

4.4.3 Pyrolyse von Dibenzothiophen (18)

4.4.3.1 Produktverteilung

Aitken et al.^[37] untersuchten die Fluß-Pyrolyse von Thianthren (62). Dabei trat Dibenzothiophen (18) als ein Hauptprodukt auf, dessen Anellierungsverhalten von den Autoren ebenfalls untersucht wurde. Danach besitzt Dibenzothiophen (18) eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber thermischer Zersetzung bis hin zu 900 °C. Bei höheren Temperaturen setzt eine deutliche Fragmentierung unter Bildung gasförmiger Produkte, elementaren Kohlenstoffs und einer festen Fraktion ein. Eine genaue Untersuchung der gebildeten Produkte wurde nicht durchgeführt. Daher wurde das Anellierungsverhalten von Dibenzothiophen (18) in der vorliegenden Arbeit unter Fluß-Pyrolysebedingungen im Inertgas Argon bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C untersucht. Die genauen Pyrolysebedingungen sind im experimentellen Teil unter 8.2.15 beschrieben. Die durch die GC-MS-Analyse erfaßten Produkte werden in Tabelle 4.11 aufgeführt.

Tab. 4.11: Produkte der Dibenzothiophenpyrolyse bei 900 °C nach GC-MS-Analyse. Die Anteile sind in Flächen-% angegeben.

Produkt	%	Produkt	%
Dibenzothiophen (18)	83.3	Benzol (27)	0.5
Benzo[1,2-b:4,5-b']bis[1]benzothiophen (76) und Isomere	8.9	Biphenyl (74)	0.4
4-Phenyldibenzothiophen (65) und Isomere	4.6	Triphenylen (75)	0.3
Triphenyleno[1,1a,1b,2-b,c,d]thiophen (66) und Isomere	2.1		

Im Direkteinlaß-Massenspektrum zeigen sich außer den Signalen der durch die GC-MS-Analyse detektierten Verbindungen noch weitere, die mit hoher Wahrscheinlichkeit von Di-, Tri-, Tetra- und Pentameren des Dibenzothiophens erzeugt werden.

4.4.3.2 Fragmentierung und Anellierung

Das Fragmentierungsverhalten von Dibenzothiophen (18) kann aufgrund fehlender experimenteller Untersuchungen nur anhand seines Massenspektrums analysiert werden. Im Massenspektrum^[63] zeigen sich folgende Signale: $m/z = 184$ (100%; M^+), 183 (4 %; $M^+ - H$), 152 (10 %; $M^+ - S$), 140 (5 %; $M^+ - CS$), 139 (15 %; 140 - H), 114 (2 %; 140 - C_2H_2), 76 (2 %; 139 - C_5H_3), 63 (2 %; 139 - C_6H_4), 51 (2 %; 76 - C_2H_2) und 39 (2 %; 89 - C_2H_2).

Das Radikalkation spaltet nach Heiss et al.^[74] CS und ein Wasserstoffatom in beliebiger Reihenfolge ab, wie es in analoger Weise für Benzo[b]thiophen beschrieben wurde (Abbildung 4.35).

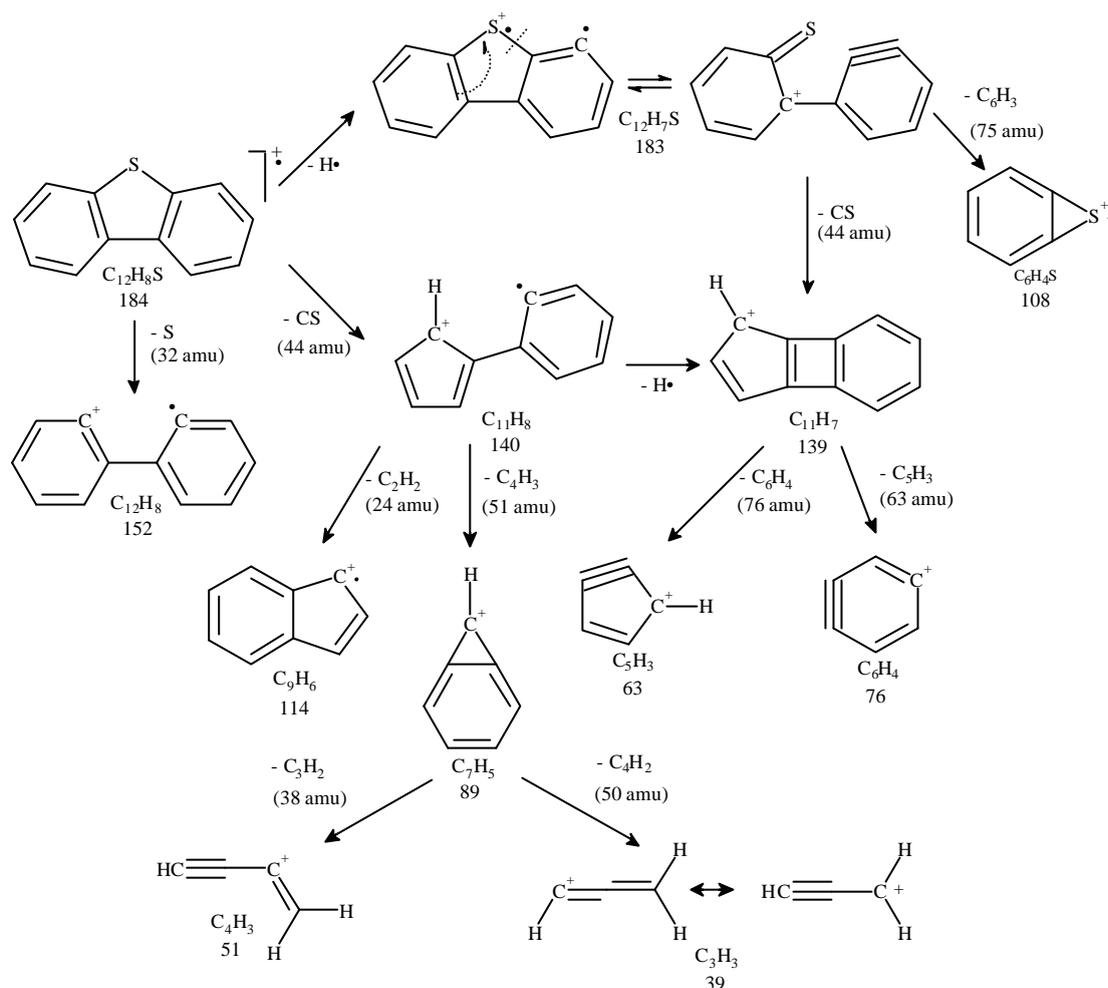


Abb. 4.35: Fragmentierung von Dibenzothiophen (**18**) im Massenspektrometer.^[74]

Durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms kann ein Dibenzothiophenyl-Diradikalkation entstehen, das sich mit einer geöffneten Struktur im Gleichgewicht befindet, aus der die Bildung eines Benzothiiren-Radikalkations denkbar ist. Diese Spaltung ist durch ein sehr schwaches Signal im Massenspektrum^[63] bei $m/z = 108$ belegt. Interessant ist das Signal bei $m/z = 152$, das durch Abspaltung elementaren Schwefels aus dem Radikalkation von Dibenzothiophen (**18**) erklärbar ist und durch ein Radikalkation, das Biphenyl ähnelt, hervorgerufen wird. Die weitere Fragmentierung ist für das Anellierungsverhalten von Dibenzothiophen (**18**) bei der Fluß-Pyrolyse nicht von Bedeutung.

Bei der Fluß-Pyrolyse von Dibenzothiophen (**18**) entstehen bei 900 °C nur zu geringen Anteilen PAKs (Tabelle 4.11). Die Bildung von Biphenyl (**74**) wird auf der Abspaltung elementaren Schwefels aus Dibenzothiophen (**18**) beruhen. Die resultierende diradikalische Struktur muß abschließend mit Wasserstoff gesättigt werden. Weiterhin ist die Reaktion der diradikalischen Struktur mit einem Benzol-Molekül (**27**) unter Bildung von Triphenylen (**75**) denkbar (Abbildung 4.36).^[11]

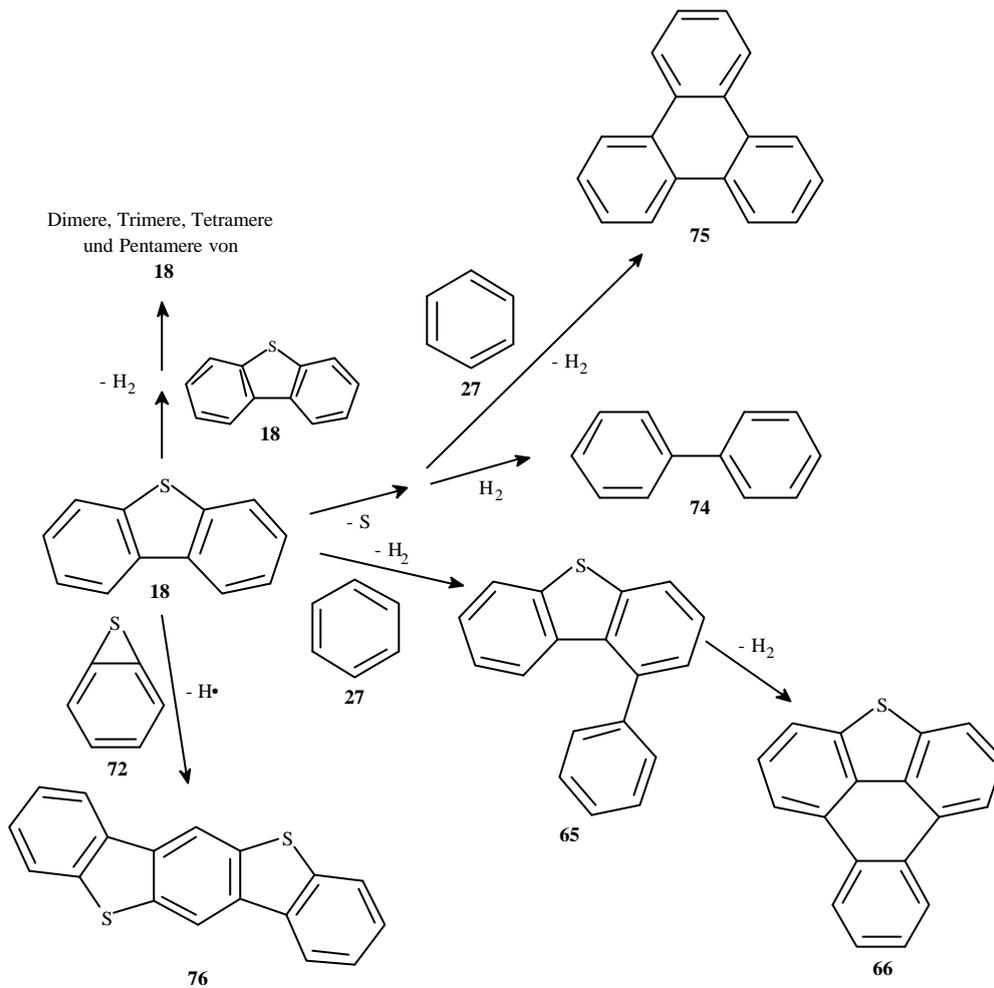


Abb. 4.36: Bildung einiger Produkte bei der Fluß-Pyrolyse von Dibenzothiophen (**18**).

Im Gegensatz zur Pyrolyse von Thiophen (**16**) und Benzo[*b*]thiophen (**17**) werden die PAKs nicht durch Fragmente gebildet, die auf einer weit fortgeschrittenen Fragmentierung des Eduktes beruhen, sondern aus großen Struktureinheiten. Anscheinend ist die Pyrolysetemperatur zu niedrig, um eine weitergehende Fragmentierung von Dibenzothiophen (**18**) in kleinere Fragmente zu ermöglichen. Die Bildung von 4-Phenyldibenzothiophen (**65**) und Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1]benzothiophen (**76**) sowie der Isomere kann aus der Spaltung eines Dibenzothiophenyl-Radikals in eine dem Benzol (**27**) ähnliche Struktur und Benzothiiren (**72**) erklärt werden, indem diese Strukturen mit unfragmentiertem Dibenzothiophen (**18**) reagieren. **65** kann durch Ringschlußreaktion und Abgabe von Wasserstoff Triphenyleno[1,1a,1b,2-*b,c,d*]thiophen (**66**) und Isomere bilden. Diese Fragmentierung scheint aufgrund des recht hohen Anteils von 4-Phenyldibenzothiophen (**65**) und Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis[1]benzothiophen (**76**) unter den Bedingungen der Fluß-Pyrolyse intensiver abzulaufen als im Massenspektrometer.

Die Bildung der Kondensationsprodukte von Dibenzothiophen (**18**) wird durch Rekombination von Dibenzothiophenyl-Radikalen erfolgen. Das entstandene Dimer kann durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms ein Radikal ausbilden, das mit einem weiteren Dibenzothiophenyl-Radikal unter Bil-

dung eines Trimers reagiert. Die Tetramere und Pentamere werden durch analoge Vorgänge gebildet.

4.5 Zusammenfassung und Diskussion des Anellierungsverhaltens der untersuchten Hetarene

Das Anellierungsverhalten von Pyrrol (**7**), Indol (**8**) und Carbazol (**9**) wurde unter Bedingungen der Fluß-Pyrolyse bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C im Inertgas Argon untersucht. Das Anellierungsverhalten von Pyrrol (**7**) und Indol (**8**) ist unter den gewählten Bedingungen durch eine überwiegende Bildung von PAK-Strukturen und deren Cyanoderivaten gekennzeichnet. Dabei werden offenbar zunächst die PAK-Strukturen aufgebaut und anschließend erfolgt eine Substitution eines Wasserstoffatoms am Ring durch eine CN-Gruppe unter Ausbildung eines Cyanoderivates. Die Bildung eines stickstoffhaltigen Sechsrings ist bei der Rekombination von Fragmenten nur eine untergeordnete Reaktion, da die Anteile an Chinolin (**11**) und Pyridin (**10**) relativ gering sind. Weiterhin wurden keine Verbindungen nachgewiesen, deren Ringsystem mehr als ein Stickstoffatom enthält. Eine Tendenz, Kondensationsprodukte zu bilden, konnte bei der Pyrolyse von Pyrrol (**7**) nicht festgestellt werden. Bei der Pyrolyse von Indol (**7**) wurde zumindest ein Dimer gefunden. Das Anellierungsverhalten von Carbazol (**9**) unterscheidet sich von dem des Pyrrols (**7**) und des Indols (**8**). Bei den gewählten Bedingungen fragmentiert Carbazol (**9**) anscheinend nur sehr schwach, es konnte neben geringen Mengen an Naphthalin (**2**) kein Produkt nachgewiesen werden, das auf eine Fragmentierung von Carbazol (**9**) zurückgeht. Carbazol (**9**) zeigt allerdings im Gegensatz zu Pyrrol (**7**) und Indol (**8**) eine ausgeprägte Tendenz, Kondensationsprodukte zu bilden.

Das Anellierungsverhalten von Pyridin (**10**), Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**) wurde unter den Bedingungen der Fluß-Pyrolyse bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C im Inertgas Argon analysiert. Chinolin (**11**) wurde zusätzlich bei 1100 °C untersucht. Charakteristisch scheint dabei die Bildung von PAK-Strukturen durch Anellierung von Butadiin-Fragmenten (**28**) an bestehende sechsgliedrige Ringe zu sein. Enthält dieser Ring ein Stickstoffatom, so werden Benzoderivate von Pyridin (**10**) gebildet. Ansonsten entstehen Benzoderivate von Benzol (**27**). Bei der Pyrolyse von Chinolin (**11**) oder Isochinolin (**12**) erfolgt eine direkte Anellierung von Butadiin-Fragmenten (**28**), da Pyridin (**10**) und Benzol (**27**) nicht nachgewiesen wurden. Stickstoffhaltige Fragmente werden bei dieser Pyrolysetemperatur nur in Nebenreaktionen in Ringe eingebaut, wie es durch die Bildung von Indol (**8**) nachgewiesen wird. Das wichtigste N-Fragment ist HCN, das aus bestehenden PAK-Strukturen unter Abspaltung von Wasserstoff Cyanoderivate bildet. Jede der untersuchten Verbindungen bildet Kondensationsprodukte. Bei der Pyrolyse von Pyridin (**10**) konnten Dipyridine, bei der Pyrolyse von Chinolin (**11**) Oligomere bis zum Tetramer nachgewiesen werden. Dies weist auf die Einleitung der Zersetzungsreaktionen durch Abstraktion von Wasserstoffatomen hin.

Das Anellierungsverhalten unter den Bedingungen der Fluß-Pyrolyse von Furan (**13**), Benzo[b]furan (**14**) und Dibenzofuran (**15**) ist durch eine intensive Fragmentierung dieser Verbindungen geprägt. Insbesondere Furan (**13**) muß sich unter den gewählten Bedingungen vollständig zersetzt haben, wobei die gebildeten PAKs ausschließlich aus C₂- und C₃-Einheiten aufgebaut werden. Die bei der Fragmentierung von Furan (**13**) entstehenden sauerstoffhaltigen Fragmente scheinen keine Reaktionen einzugehen, die zu schwerer flüchtigen Produkten führen. Benzo[b]furan (**14**) fragmentiert ähnlich intensiv wie Furan (**13**), wobei auch überwiegend PAKs als Produkte gebildet werden. Diese werden wahrscheinlich neben C₂-, C₃- und C₄-Fragmenten auch aus größeren Einheiten aufgebaut, daher können sich die Anteile der gebildeten PAKs von denen der Furanpyrolyse unterscheiden. Die bei der Pyrolyse von Benzo[b]furan (**14**) entstehenden sauerstoffhaltigen Fragmente gehen ebenfalls keine Reaktionen ein, die zu schwerer flüchtigen Produkten führen. Dibenzofuran (**15**) fragmentiert weniger intensiv als Furan (**13**) und Benzo[b]furan (**14**), wobei auch als Produkte überwiegend PAKs gebildet werden. Deren Verteilung war der bei der Pyrolyse von Furan (**13**) ähnlich, da bei der Fragmentierung von Dibenzofuran (**15**) an sauerstofffreien Fragmenten C₂-, C₃- und C₄-Einheiten neben Benzol (**27**) entstehen. Auch bei Dibenzofuran (**15**) gehen die bei der Fragmentierung gebildeten sauerstoffhaltigen Fragmente nur in sehr geringem Maß eine Reaktion ein, die zur Bildung schwerer flüchtiger Produkte führt. Die Bildung der sauerstoffhaltigen Produkte beruht hauptsächlich auf einer Anellierung sauerstofffreier Fragmente an unumgesetztes Dibenzofuran (**15**). Einzig bei der Bildung von Benzo[1,2-b:4,5-b']bis[1]benzofuran (**53**) und Isomeren reagiert Benzooxiren (**50**) als sauerstoffhaltiges Fragment mit unfragmentiertem Dibenzofuran (**15**). Nur Dibenzofuran (**15**) bildet Kondensationsprodukte.

Die prinzipiellen Vorgänge bei der Pyrolyse von Thiophen (**16**) und von Benzo[b]thiophen (**17**) sind miteinander zu vergleichen. Bei niedriger Pyrolysetemperatur ist zunächst eine Kondensation der Grundgerüste zu beobachten, bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur setzt eine Fragmentierung des Grundgerüsts ein, es bilden sich Produkte aus dem Grundgerüst und den Fragmenten. Erst bei sehr hohen Pyrolysetemperaturen überwiegt die Fragmentierung des Grundgerüsts, wobei sich hauptsächlich Produkte aus den Fragmenten bilden, die schwefelfrei sind. Da sich das Grundgerüst aufgrund der Benzoanellierung unterscheidet, wurden dementsprechend auch andere Produkte bei niedriger Pyrolysetemperatur gefunden. Die bei mittlerer Pyrolysetemperatur hauptsächlich gebildeten schwefelhaltigen PAKs können sich in Struktur und Anteil unterscheiden. Sofern die gleichen Produkte entstanden, müssen sie nicht aus gleichen Reaktionen stammen, wie es beispielsweise bei der Bildung von Dibenzothiophen (**18**) und Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (**73**) der Fall ist. Bei der Pyrolyse von Thiophen (**16**) werden diese Produkte durch sukzessive Anellierung von Butadien-Molekülen an Thiophen (**16**) gebildet. Bei der Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (**17**) ist dies nur bei Dibenzothiophen (**18**) wahrscheinlich, Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (**73**) entsteht durch die Reaktion von Benzo[b]thiophen (**17**) mit einem Styrol-Molekül. Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (**56**) und Isomere werden bei der Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (**17**) nicht, bei der Pyrolyse von Thiophen (**16**) sehr wohl beobachtet. Bei hoher Pyrolysetemperatur wurden im we-

sentlichen die gleichen Produkte gebildet. Die Fragmentierung von Thiophen (**16**) und Benzo[b]thiophen (**17**) scheint daher so weit fortgeschritten zu sein, daß sich in Primärreaktionen überwiegend die gleichen Fragmente bilden, die in ähnlicher Weise rekombinieren. Allerdings kann das Verhältnis der PAKs zueinander unterschiedlich sein. Bei der Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (**17**) wird mehr Phenanthren (**38**) bzw. Anthracen (**31**) gebildet als bei der Pyrolyse von Thiophen (**16**), wie es auch schon bei der Pyrolyse von Indol (**8**) und Benzo[b]furan (**14**) beobachtet wurde. Das temperaturabhängige Anellierungsverhalten von Thiophen (**16**) und Benzo[b]thiophen (**17**) läßt sich mit dem in Kapitel 4.2.1.1 für Pyridin (**10**) beschriebenen vergleichen. Axworthy et al.^[32] konnten zeigen, daß bei der Pyrolyse von Pyridin (**10**) stickstoffhaltige Pyrolyseprodukte überwiegend bei niedrigerer Pyrolysetemperatur gebildet werden, wohingegen stickstofffreie Pyrolyseprodukte zum Großteil bei höherer Pyrolysetemperatur entstehen.

Die Vorgänge bei der Pyrolyse von Dibenzothiophen (**18**) unterscheiden sich aufgrund dessen größerer Stabilität von denen bei der Pyrolyse von Thiophen (**16**) und Benzo[b]thiophen (**17**). Die Fragmentierung ist bei 900 °C Pyrolysetemperatur wesentlich weniger intensiv als bei den übrigen untersuchten schwefelhaltigen Hetarenen. Dibenzothiophen (**18**) besitzt eine ausgeprägte Tendenz, Oligomere zu bilden. Im wesentlichen treten bei der Fluß-Pyrolyse zwei Fragmentierungen auf: Die Abspaltung elementaren Schwefels und eines Benzolfragmentes. Dabei bildet sich eine radikalische Struktur aus, die nach Absättigung mit Wasserstoff Biphenyl (**74**) entspricht und Benzothiiren (**72**). Im Unterschied zur Produktbildung bei Thiophen (**16**) und Benzo[b]thiophen (**17**), wurden bei der Pyrolyse von Dibenzothiophen (**18**) nur wenige PAKs nachgewiesen, deren Bildung allerdings auf einer Anellierung großer Bruchstücke beruht. Auch die Hetarene werden ausschließlich durch Anellierung großer Einheiten an ein intaktes Dibenzothiophengerüst erhalten.

Es wird deutlich, daß das Anellierungsverhalten stark vom Heteroatom geprägt wird. Dieser Befund ist besonders bei Vergleich der fünfgliedrigen Hetarene **7 - 9** und **13 - 18** interessant, da deren Fragmentierung und infolge dessen auch die Bildung von Primärprodukten in analoger Weise ablaufen. Die Fragmentierung des Fünfringes ist durch die Bildung von Fragmenten aus zwei und drei Schweratomen charakterisiert.^[78] Prinzipiell entstehen analoge heteroatomhaltige Fragmente der Struktur HCX und H₂C₂X mit X = O, S und NH. Das Heteroatom kann bei Thiophen (**16**) und Pyrrol (**7**) auch als S und NH abgespalten werden, was aber keinen Einfluß auf die Bildung heteroatomhaltiger Fragmente hat. Deren Benzo[b]- **8** und **17** sowie Dibenzoderivate **9** und **18** fragmentieren ebenso in analoger Form.

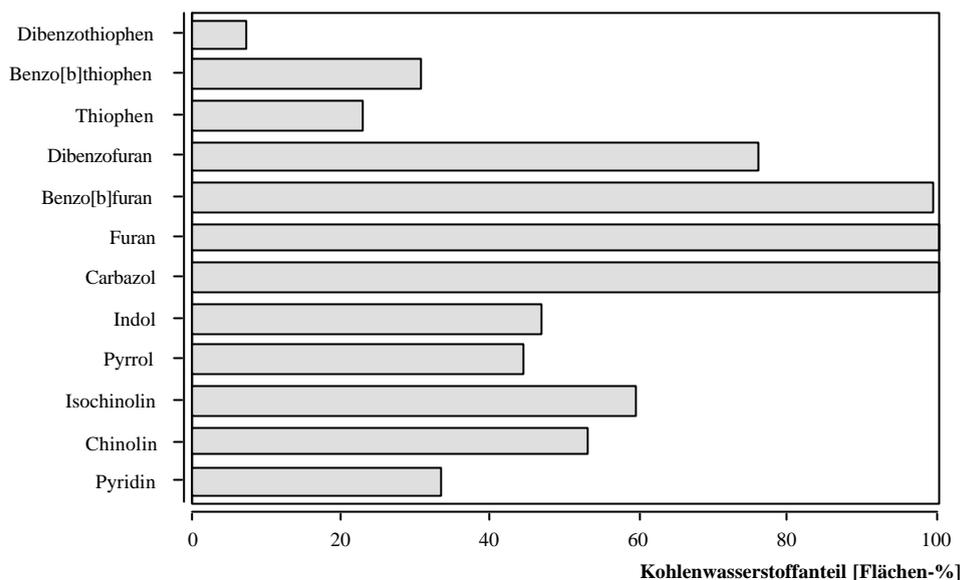


Abb. 4.37: Kohlenwasserstoffanteil nach GC-MS-Analyse bei einer Temperatur von 900 °C im Pyrolysat der aufgeführten Verbindungen **7 - 18**.

Obwohl anscheinend analoge heteroatomhaltige Fragmente vorliegen, zeigen diese ein grundlegend unterschiedliches Anellierungsverhalten. Dieser Befund kann anhand von Abbildung 4.37 abgeleitet werden, in der der Kohlenwasserstoffanteil bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C im Pyrolysat der aufgeführten Verbindungen **7 - 18** dargestellt ist. Bei der Pyrolyse von Furan (**13**), Benzo[b]furan (**14**) und Dibenzofuran (**15**) werden überwiegend PAKs gebildet. Der Anteil an PAKs liegt bei der Pyrolyse einer stickstoffhaltigen Verbindung zwischen 40 und 50 Flächen-%. Allerdings sollte der sehr hohe Anteil an Kohlenwasserstoffen bei der Pyrolyse von Carbazol (**9**) nicht berücksichtigt werden, da dieser auf dem geringen Umsatz (Abbildung 4.38) bei der Pyrolyse beruht, bei der als einziges Produkt Naphthalin (**2**) zu einem Anteil von 1.3 Flächen-% nachgewiesen wird. Bei der Pyrolyse von Thiophen (**16**), Benzo[b]thiophen (**17**) und Dibenzothiophen (**18**) liegt der PAK-Anteil bei maximal 30 Flächen-%. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der analogen heteroatomhaltigen Fragmente kann enthalpische Ursachen besitzen. Die Bildung leichtflüchtiger, sauerstoffhaltiger Verbindungen ist enthalpisch gegenüber der Bildung leichtflüchtiger, schwefelhaltiger Verbindungen bevorzugt, wie die Analyse der Bildungsenthalpie ΔH_f° entsprechender Moleküle zeigt:^[79] $\text{H}_2\text{O} = -241 \text{ kJ mol}^{-1}$ oder $\text{CO}_2 = -393 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\text{H}_2\text{S} = -20 \text{ kJ mol}^{-1}$ oder $\text{CS}_2 = 88 \text{ kJ mol}^{-1}$. Daher ist die Bildung heteroatomhaltiger, leichtflüchtiger Pyrolyseprodukte aus den sauerstoffhaltigen Edukten **13 - 15** enthalpisch stärker bevorzugt als aus den schwefelhaltigen Edukten **16 - 18**, wodurch der Kohlenwasserstoffanteil im Pyrolysat entsprechend beeinflusst wird.

4.6 Thermische Stabilität, Aromatizität und Fragmentierung der pyrolysierten Verbindungen

4.6.1 Eduktanteil und thermische Stabilität

Bei der Analyse der Ergebnisse fällt auf, daß der Anteil an nicht umgesetztem Edukt (Eduktanteil) im Pyrolysat von der Ringgröße, von der Art der Anellierung sowie vom Heteroatom abhängt. Abbildung 4.38 zeigt den Eduktanteil im Pyrolysat der Verbindungen **7** - **18** bei einer Temperatur von 900 °C.

Aus Abbildung 4.38 läßt sich die Tendenz ableiten, daß der Eduktanteil mit der Benzo-Anellierung zunimmt. Dabei zeigen die sauerstoffhaltigen Hetarene Furan (**13**), Benzo[b]furan (**14**) und Dibenzofuran (**15**) den größten Umsatz. Die stickstoffhaltigen Hetarene Pyrrol (**7**), Indol (**8**) und Carbazol (**9**) lassen einen etwas geringeren Umsatz als die schwefelhaltigen Hetarene Thiophen (**16**), Benzo[b]thiophen (**17**) und Dibenzothiophen (**18**) erkennen. Bei den sechsgliedrigen Hetarenen **10** - **12** ist diese Tendenz ebenfalls zu beobachten. Dabei ergibt sich für Chinolin (**11**) ein bemerkenswert hoher Eduktanteil im Pyrolysat im Vergleich zu Isochinolin (**12**).

Bruinsma et al.^[38] zogen den Anteil an nicht umgesetztem Edukt im Pyrolysat bzw. das Ausmaß der Zersetzung als ein Kriterium für die thermische Stabilität der pyrolysierten Verbindungen heran. Der Eduktanteil im Pyrolysat und somit die thermische Stabilität nimmt in der Reihenfolge: Furan (**13**) < Pyridin (**10**) < Isochinolin (**12**) Pyrrol (**7**) Benzo[b]furan (**14**) Thiophen (**16**) < Chinolin (**11**) < Indol (**8**) < Benzo[b]thiophen (**17**) < Dibenzofuran (**15**) < Dibenzothiophen (**18**) < Carbazol (**9**) zu.

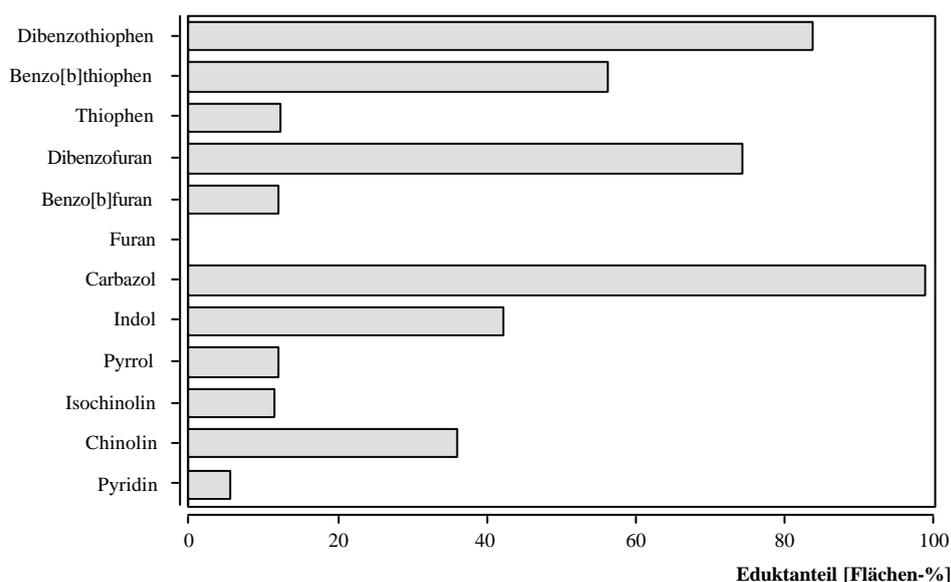


Abb. 4.38: Anteil an nicht umgesetztem Edukt im Pyrolysat der Verbindungen **7** - **18** nach GC-MS-Analyse bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C.

Wie von Bruinsma et al.^[38] ansatzweise für die fünfgliedrigen sauerstoffhaltigen Hetarene **13** - **15** sowie Thiophen (**16**) diskutiert, soll analysiert werden, inwiefern der in der vorliegenden Arbeit beobachtete Umsatz mit der Aromatizität der pyrolysierten Verbindungen korreliert werden kann. Ferner soll untersucht werden, ob sich die Intensität der Fragmentierung im Massenspektrometer mit diesen Daten korrelieren läßt, da dies für die mechanistischen Überlegungen von großer Bedeutung ist.

4.6.2 Abschätzung der Stabilisierungsenergie der pyrolysierten Verbindungen anhand von Bindungsenergien

Die Resonanzenergie beschreibt den Anteil der Gesamtenergie eines cyclischen Moleküls, der sich durch die Delokalisierung von Elektronen bzw. Bindungen ergibt. Ein Wert kann durch Vergleich einer experimentell bestimmten Größe wie der Atomisierungsenthalpie ΔH_a oder der Bildungsenthalpie ΔH_f mit der gleichen Größe, bestimmt aus Bindungssinkrementen, erhalten werden. Die Differenz zwischen den experimentellen und den berechneten Werten ist ein Maß für die Stabilisierung eines aromatischen Systems und wird als empirische Resonanzenergie bezeichnet.^[80]

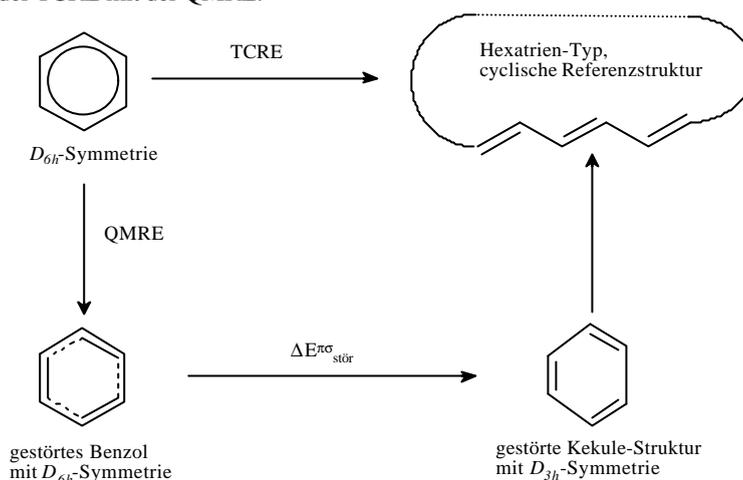
Da in der Literatur bislang keine einheitlich ermittelten Angaben zur thermochemischen Stabilisierungsenergie der pyrolysierten Verbindungen **7** - **18** gefunden wurden, wird ein auf Bindungssinkrementen beruhendes Verfahren nach George et al.^[40] verwendet. Wie die Autoren ausführen, kann die Stabilisierungsenergie (SE) von Benzol (**27**) nach Pauling et al.^[81] durch die Gleichung (1) berechnet werden.

$$SE = \Delta H_a^{\circ}(\mathbf{27}) - 6E(\text{C-H}) - 3E(\text{C-C}) - 3E(\text{C=C}) \quad (1)$$

ΔH_a° : Standardatomisierungsenthalpie

Die Genauigkeit der so erhaltenen Stabilisierungsenergie wird von dem Wert der Bindungsenergien $E(\text{C-H})$, $E(\text{C-C})$ und $E(\text{C=C})$ abhängen. Dies bedeutet, daß die Auswahl einer bestimmten Referenzverbindung zur Bestimmung der Bindungsenthalpien ohne Delokalisierung für die Qualität der erhaltenen Stabilisierungsenergie wichtig ist. Die Energie der gewählten Referenzverbindung müßte genau um den Betrag von der Energie der cyclischen Verbindung abweichen, die sich aus der Delokalisierung ergibt. Die unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der Resonanzenergie unterscheiden sich in der Wahl der Referenzverbindung. Den absoluten Werten der empirischen Stabilisierungsenergie sollte daher nicht zu viel Bedeutung beigemessen werden, relative Werte verschiedener Verbindungen, die durch die gleiche Methode bestimmt werden, sollten dagegen sehr wohl signifikant sein.^[15]

Abb. 4.39: Vergleich der TCRE mit der QMRE.^[80]



Das beschriebene Verfahren dient zur Bestimmung der thermochemischen Resonanzenergie (TCRE), die sich von der quantenchemischen Resonanzenergie (QMRE) unterscheidet. Abbildung 4.39 verdeutlicht den Unterschied zwischen der TCRE und der QMRE am Beispiel des Benzols (27).

Der Unterschied zwischen der TCRE und der QMRE besteht darin, daß erstere relativ zu einem Modell mit alternierenden Bindungen berechnet wird, während die QMRE auf dem Vergleich zwischen einem hypothetischen lokalisierten Modell und einem delokalisierten Modell beruht, wobei beide die gleiche Geometrie besitzen. $\Delta E_{\text{stör}}^{\pi\sigma}$ ist die für die Umwandlung der Benzolstruktur aus D_{6h} - in D_{3h} -Symmetrie benötigte Energie und kann als Deformationsenergie angesehen werden.

Die Standardatomisierungsenthalpie ΔH_a° läßt sich nach Gleichung (2) berechnen.^[40]

$$\Delta H_a^\circ (\text{C}_m\text{H}_n) = m \Delta H_f^\circ (\text{C}) + n \Delta H_f^\circ (\text{H}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_m\text{H}_n) \quad (2)$$

Dieses Konzept bezieht sich auf Kohlenwasserstoffe, läßt sich aber auch auf Heterarene erweitern, indem entsprechende Terme für Heteroatome in die Gleichungen (3 und 4) eingeführt werden.

$$\text{SE} = \Delta H_a^\circ (\text{C}_m\text{X}_z\text{H}_n) - E(\text{C-H}) - E(\text{C-C}) - E(\text{C=C}) - E(\text{X-C}) - E(\text{X=C}) - E(\text{X-H}) \quad (3)$$

$$\Delta H_a^\circ (\text{C}_m\text{X}_z\text{H}_n) = m \Delta H_f^\circ (\text{C}) + n \Delta H_f^\circ (\text{H}) + z \Delta H_f^\circ (\text{X}) - \Delta H_f^\circ (\text{C}_m\text{X}_z\text{H}_n) \quad (4)$$

X: O, N, S

Es werden Verbindungen berechnet, die als Heteroatome O, N und S enthalten, für die die entsprechenden Standardbildungsenthalpien ΔH_f° [kJ mol⁻¹] (beziehen sich auf Gasphase) aufgeführt werden^[79]: C(g): 716.7; H(g): 218.0; O(g): 249.2; N(g): 472.7; S(g): 278.8.

Zur Berechnung der Stabilisierungsenergie nach Gleichung (3) werden die Energien formaler Einfach- und Doppelbindungen berücksichtigt. Als mittlere Bindungsenthalpien, $E(A-B)$ [kJ mol^{-1}] werden verwendet^[79]: C-H: 412; N-H: 388; C-C: 348; C=C: 612; C-O: 360; C-N: 305; C=N: 613; C-S: 259.

Um die Stabilisierungsenergien der verschiedenen Verbindungen vergleichen zu können, werden diese auf die Anzahl der π -Elektronen (SEPE) oder auf die Anzahl an CH-Einheiten (SEPH) bezogen. Die Bezugnahme auf die CH-Einheiten sollte bei dieser Untersuchung besser mit der thermischen Stabilität der pyrolysierten Verbindungen zu korrelieren sein, da die Abspaltung eines Wasserstoffatoms vielfach die Zersetzung bzw. Fragmentierung einleitet. Die Verwendung von SEPE und SEPH ändert die absoluten Werte der Stabilisierungsenergie, allerdings nicht die beobachteten Tendenzen.

In Tabelle 4.12 sind jeweils die Bildungsenthalpie ($\Delta H_{f, \text{gas}}^{\circ}$), die berechnete Atomisierungsenthalpie ($\Delta H_{a, \text{gas}}^{\circ}$) sowie die daraus abgeleitete empirische Stabilisierungsenergie (SE), die empirische Stabilisierungsenergie pro π -Elektron (SEPE) und die empirische Stabilisierungsenergie pro CH-Einheit (SEPH) für die pyrolysierten Verbindungen aufgeführt.

Tab. 4.12: Bildungsenthalpie ($\Delta H_{f, \text{gas}}^{\circ}$), Atomisierungsenthalpie ($\Delta H_{a, \text{gas}}^{\circ}$), empirische Stabilisierungsenergie (SE), empirische Stabilisierungsenergie pro π -Elektron (SEPE) und empirische Stabilisierungsenergie pro CH-Einheit (SEPH) der aufgeführten Verbindungen.

Verbindung	$\Delta H_{f, \text{gas}}^{\circ}$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta H_{a, \text{gas}}^{\circ}$ [kJ mol^{-1}]	SE/SEPE/SEPH [kJ mol^{-1}]
Pyrrrol (7)	108.3 ^[82]	4320.7	102.7/17.1/25.7
Indol (8)	181.6 ^[83,84]	7550.7	240.7/24.1/40.1
Carbazol (9)	205.0 ^[85]	10830.1	428.1/30.6/53.5
Pyridin (10)	140.2 ^[86]	5006.0	108.0/18.0/21.6
Chinolin (11)	200.5 ^[87]	8248.5	258.5/25.9/36.9
Isochinolin (12)	204.6 ^[87]	8244.4	254.4/25.4/36.3
Furan (13)	-34.7 ^[88]	4022.7	82.7/13.8/20.7
Benzo[b]furan (14)	13.6 ^[89]	7277.2	245.2/24.5/40.9
Dibenzofuran (15)	47.3 ^[90]	10546.3	422.3/30.2/52.8
Thiophen (16)	115.0 ^[91]	3902.6	164.6/27.4/41.2
Benzo[b]thiophen (17)	166.3 ^[92]	7154.1	324.1/32.4/54.0
Dibenzothiophen (18)	213.2 ^[92]	10410.0	488.0/34.9/61.0

Diese Analyse zeigt, daß sowohl die SEPE als auch die SEPH deutlich mit der Benzo-Anellierung zunimmt. Dies ist in der Reihe Furan (**13**), Benzo[b]furan (**14**) und Dibenzofuran (**15**) besonders deutlich. Diese Verbindungen besitzen in der Gruppe der fünfgliedrigen Hetarene **7 - 9** und **13 - 18**

die geringste Stabilisierungsenergie. Die stickstoffhaltigen fünfgliedrigen Hetarene **7** - **9** sind nach dieser Analyse nicht wesentlich mehr stabilisiert als die sauerstoffhaltigen **13** - **15**. Die deutlichste Stabilisierung weisen die schwefelhaltigen fünfgliedrigen Hetarene **16** - **18** auf, allerdings ist bei dieser Gruppe die Zunahme der Stabilisierung mit der Benzo-Anellierung am geringsten. Bei Pyridin (**10**) und seinen Derivaten **11** und **12** zeigt sich ebenfalls eine deutliche Zunahme der Stabilisierungsenergie mit der Benzo-Anellierung, wobei Isochinolin (**12**) etwas weniger stabilisiert ist als Chinolin (**11**).

Zur Abschätzung der Qualität der errechneten Stabilisierungsenergien sind der Literatur entnommene Resonanzenergien nach Dewar (DRE), unter Bezugnahme auf die Anzahl der π -Elektronen (DREPE) und unter Bezugnahme auf die Anzahl der CH-Einheiten (DREPH) in Tabelle 4.13 aufgeführt. Die DRE wird durch Vergleich der π -Energie eines acyclischen aber konjugierten Systems (für Arene sind dies Polyene) mit der π -Energie des aromatischen Systems erhalten. Diese zusätzliche π -Bindungsenergie wird als Resonanzenergie nach Dewar bezeichnet.^[15]

Tab. 4.13: Resonanzenergie nach Dewar (DRE), Resonanzenergie nach Dewar pro π -Elektron (DREPE) und Resonanzenergie nach Dewar pro CH-Einheit (DREPH) der aufgeführten Verbindungen.

Verbindung	DRE [kJ mol ⁻¹]	DREPE [kJ mol ⁻¹]	DREPH [kJ mol ⁻¹]
Pyrrrol (7)	22.2 ^[93]	3.7	5.6
Indol (8)	99.6 ^[93]	10.0	16.6
Carbazol (9)	171.1 ^[93]	12.2	21.4
Pyridin (10)	87.5 ^[94]	14.6	17.5
Chinolin (11)	137.7 ^[94]	13.8	19.7
Isochinolin (12)	137.2 ^{II}	13.7	19.6
Furan (13)	18 ^[93]	3.0	4.5
Benzo[b]furan (14)	84.9 ^[93]	8.5	14.2
Dibenzofuran (15)	166.9 ^[93]	11.9	20.9
Thiophen (16)	27.2 ^[93]	4.5	6.8
Benzo[b]thiophen (17)	103.8 ^[93]	10.4	17.3
Dibenzothiophen (18)	186.6 ^[93]	13.3	23.3

Der Vergleich der errechneten SE-Werte mit den entsprechenden Werten für die DRE zeigt bei Bezugnahme auf die Anzahl der π -Elektronen und auf die Anzahl der CH-Einheiten keine prinzipiellen Unterschiede. Die Aromatizität nimmt in beiden Fällen deutlich mit der Benzoanellierung zu, jedoch ist der Betrag der Zunahme durchaus vom Bezugspunkt abhängig. Nach der DRE nimmt die Aromatizität der fünfgliedrigen Hetarene **7**, **13** und **16** mit der Benzoanellierung bis zu den Dibenz-

^{II} abgeschätzt nach^[94] aufgrund von HMO-Resultaten.

derivaten **9**, **15** und **18** um das drei- bis vierfache zu. Diese starke Zunahme der Aromatizität ist bei der Analyse der SE nicht zu beobachten. Die DRE bewegt sich auf einem insgesamt niedrigeren energetischen Niveau als die SE-Werte. Über die Frage, welche Abschätzungen der Aromatizität sich besser eignet, läßt sich erst nach Korrelation mit dem Eduktanteil eine Aussage machen. Allerdings besteht zwischen der SE und der DRE keine lineare Korrelation. Bestenfalls wird bei der Korrelation der SEPH- mit den DREPH-Werten ein Korrelationsfaktor von $r^2 = 0.424$ erhalten, bei Bezug auf die Anzahl der π -Elektronen ist die Korrelation mit $r^2 = 0.248$ noch schlechter.

4.6.3 Korrelation des Eduktanteils mit der Aromatizität der pyrolysierten Verbindungen

Die Korrelation der SEPE- und SEPH-Werte der pyrolysierten Verbindungen **7** - **18** mit dem entsprechenden Anteil an nicht umgesetztem Edukt im Pyrolysat bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C ist in Abbildung 4.40 dargestellt.

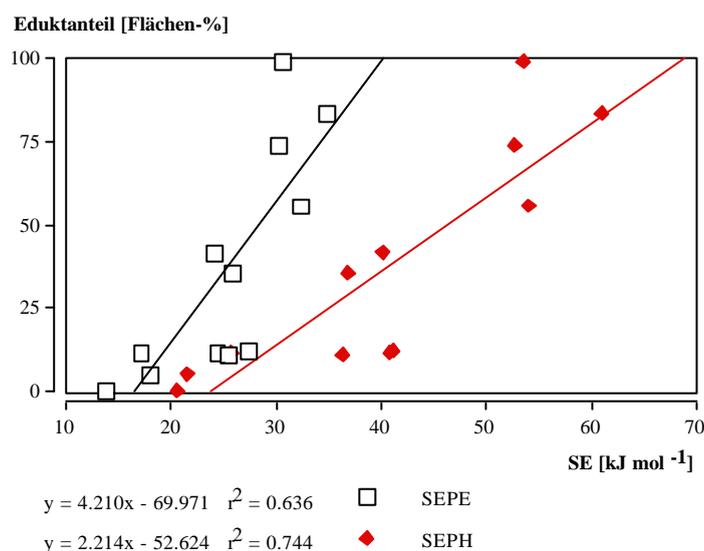


Abb. 4.40: Korrelation der SEPE- und SEPH-Werte der pyrolysierten Verbindungen **7** - **18** mit dem jeweiligen Eduktanteil im Pyrolysat nach GC-MS-Analyse bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C.

Die in Abbildung 4.40 dargestellte Korrelation der SEPE- und SEPH-Werte mit dem Eduktanteil läßt die Tendenz erkennen, daß bei steigender Stabilisierungsenergie auch der Eduktanteil ansteigt. Dabei ist die Korrelation bei Verwendung der SEPH-Werte wesentlich besser als bei Verwendung der SEPE-Werte. Absolut sind allerdings beide Korrelationen nicht sehr gut. Die SEPH ist besser als die SEPE mit der thermischen Zersetzung zu korrelieren, da diese sich auf die CH-Einheiten bezieht, von denen durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms die Zersetzung der Verbindungen bei der Pyrolyse eingeleitet wird, wie in dieser Untersuchung gezeigt werden konnte. Die Stabilität des π -Elektronensystems spielt hier anscheinend nur eine untergeordnete Rolle. Die weitere Diskussion bezieht sich ausschließlich auf die SEPH- und nicht mehr auf die SEPE-Werte.

Bei Aufschlüsselung nach Heteroatomen und Ringgröße ergibt sich ein etwas differenzierteres Bild. In Abbildung 4.41 ist eine entsprechende Korrelation der SEPH-Werte der pyrolysierten Verbindungen **7** - **18** mit dem jeweiligen Eduktanteil im Pyrolysat dargestellt.

Anhand der Abbildung 4.41 kann gezeigt werden, daß die Korrelation zwischen dem Eduktanteil und den SEPH-Werten für die fünfgliedrigen Heterarene mit Stickstoff **7** - **9** und Schwefel **16** - **18** als Heteroatom sehr gut ist. Dagegen zeigt sich für die Sauerstoff-Derivate **13** - **15** nur eine mäßig gute Korrelation und für die sechsgliedrigen Heterarene **10** - **12** eine weniger gute Korrelation. Der in Tabelle 4.12 aufgeführte SEPH-Wert für Furan (**13**) ist mit 20.7 kJ mol^{-1} recht hoch in Anbetracht der vollständigen Zersetzung. Hier scheint die SEPH nicht die Instabilität von Furan (**13**) richtig wiederzugeben. Die anhand von Abbildung 4.40 abgeleitete nur mäßig gute Korrelation der SEPH-Werte mit dem Anteil an nicht umgesetztem Edukt der pyrolysierten Verbindungen **7** - **18** resultiert aus der entsprechenden, weniger guten Korrelation bei Pyridin (**10**), Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**).

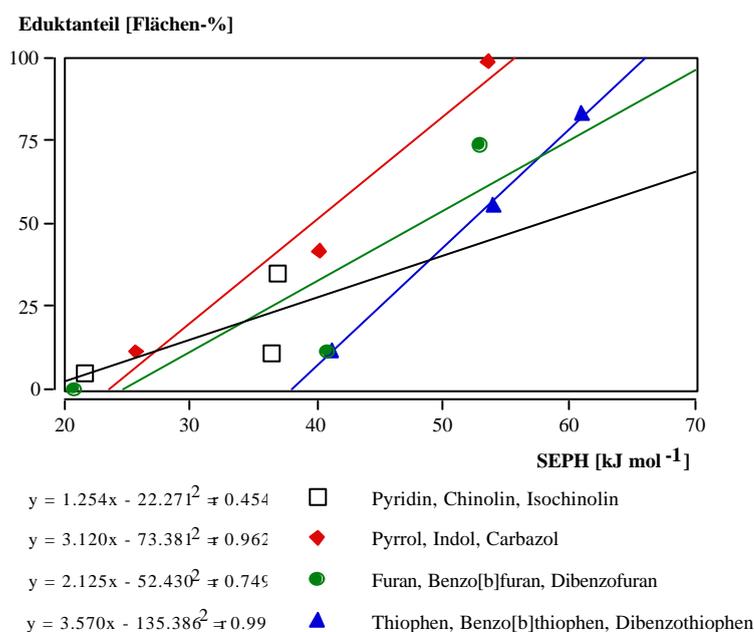


Abb. 4.41: Korrelation der SEPH-Werte der pyrolysierten Verbindungen **7** - **18** mit dem jeweiligen Eduktanteil im Pyrolysat nach GC-MS-Analyse bei einer Pyrolysetemperatur von $900 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeschlüsselt nach Heteroatom und Ringgröße.

Die Korrelation der DREPE- und DREPH-Werte der pyrolysierten Verbindungen **7** - **18** mit dem jeweiligen Eduktanteil im Pyrolysat bei einer Pyrolysetemperatur von $900 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt die gleichen Tendenzen wie die entsprechenden Korrelation der SEPE- und SEPH-Werte, nur sind die Korrelationen mit $r^2 = 0.212$ und $r^2 = 0.491$ erheblich schlechter. Anhand der Korrelationskoeffizienten ist abzuleiten, daß die Resonanzenergie nach Dewar die beobachteten Tendenzen nicht gut wiedergibt. Daher wird die DRE aufgrund der gegenüber den SEPE- und SEPH-Werten schlechteren Korrelati-

on nicht weiter berücksichtigt. Die schlechte Korrelation kann darauf beruhen, daß die Resonanzenergien nach Dewar für die fünfgliedrigen und die sechsgliedrigen Heterarene verschiedenen Quellen entnommen werden mußten. Weiterhin wurde für Isochinolin keine Angabe gefunden, so daß dessen Aromatizität nur abgeschätzt werden konnte. Somit erweist sich die Bestimmung der Aromatizität aus verschiedenen Quellen als problematisch. Schon für Benzol unterscheiden sich die Werte für die Aromatizität je nach Methode um 80 kJ mol^{-1} .^[93]

4.6.4 Korrelation des Eduktanteils mit der Fragmentierung bei der Elektronenstoß-Ionisation

Die Primärreaktionen bei der Pyrolyse werden auch anhand der Fragmentierungsschemata der pyrolysierten Verbindungen **7 - 18** im Massenspektrometer (EI, 70 eV) analysiert, sofern keine anderen Untersuchungen zur Fragmentierung vorliegen. Von Bedeutung wäre hier, ob aus der Intensität der Fragmentierung bei der Elektronenstoß-Ionisation eine Aussage bezüglich der thermischen Stabilität der entsprechenden Verbindung gemacht werden kann. Qualitativ wird ein derartiger Zusammenhang z.B. von Brown^[39] diskutiert. Bei Bestätigung dieser Aussage könnte von der Intensität eines Fragmentesignales im Massenspektrum auf den Anteil des analogen Fragmentes bei der Pyrolyse geschlossen werden.

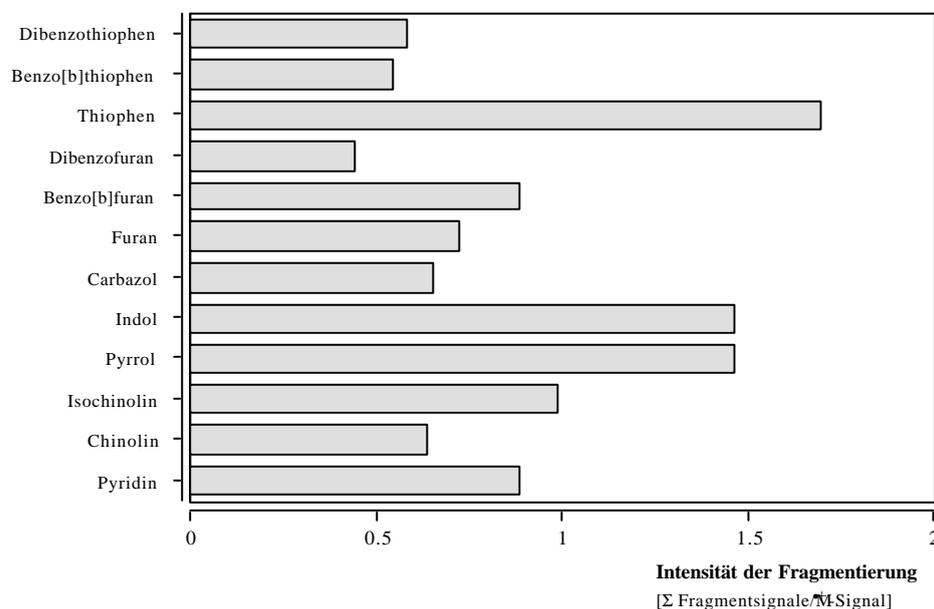


Abb. 4.42: Intensität der Fragmentierung $[\Sigma \text{Fragmentsignale}/M^{\bullet+}\text{-Signal}]$ der pyrolysierten Verbindungen im Massenspektrometer (Massenspektren^[63] (EI, 70 eV)).

Dazu wird anhand der Massenspektren^[63] der untersuchten Verbindungen **7 - 18** die Intensität der Fragmentierung bestimmt. Die Quantifizierung erfolgt durch Quotientenbildung der Summe der Intensitäten der Fragmentesignale und der Intensität des $M^{\bullet+}$ -Signales, das bei den pyrolysierten Verbin-

dungen **7 - 18** auch der Basispeak ist. Durch diese Quotientenbildung werden sämtliche Fragmentierungswege der untersuchten Verbindungen summarisch erfaßt. Die Stabilität der einzelnen Fragmente berücksichtigt diese Vorgehensweise nicht. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.42 gezeigt.

Anhand der Abbildung 4.42 ist die Tendenz abzuleiten, daß die Intensität der Fragmentierung mit der Benzo-Anellierung abnimmt. Wesentliche Unterschiede in der Intensität der Fragmentierung oder Tendenzen zwischen den Schwefelderivaten **16 - 18**, den Sauerstoffderivaten **13 - 15** und den Stickstoffderivaten **7 - 12** sind nicht zu erkennen. Daher ist eine Korrelation zwischen der Intensität der Fragmentierung der pyrolysierten Verbindungen **7 - 18** und dem jeweiligen Eduktanteil im Pyrolysat bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C mit $r^2 = 0.265$ kaum gegeben. Differenziert nach Heteroatom und Ringgröße ergeben sich bessere Korrelationen, wie in Abbildung 4.43 zu erkennen ist.

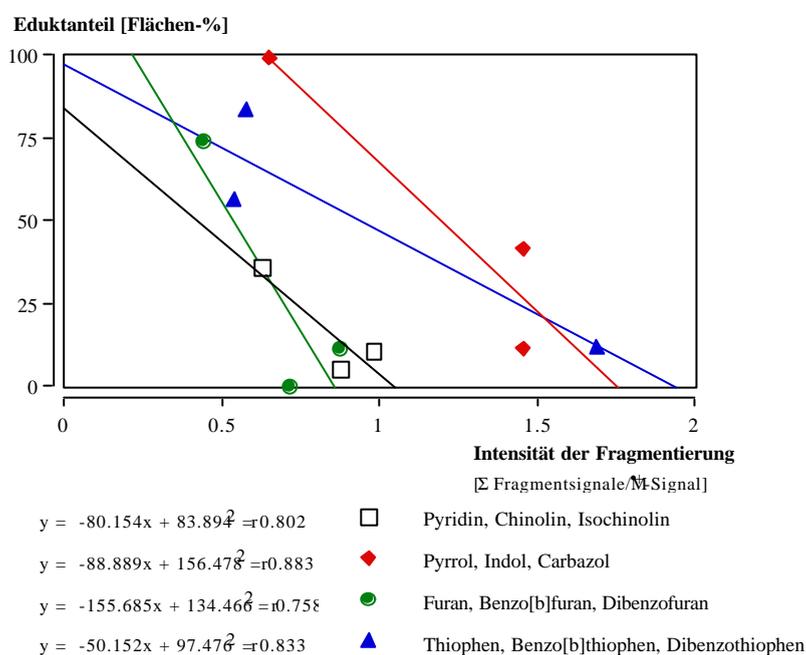


Abb. 4.43: Korrelation der Fragmentierung der pyrolysierten Verbindungen **7 - 18** mit dem jeweiligen Eduktanteil im Pyrolysat bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C differenziert nach Heteroatom und Ringgröße.

Für die in Abbildung 4.43 aufgeführten Gruppen von Verbindungen ergeben sich jeweils gute Korrelationen zwischen der Intensität der Fragmentierung und dem Eduktanteil im Pyrolysat bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C. Somit ist zwar kein genereller Zusammenhang zwischen der Fragmentierung im Massenspektrometer (EI, 70 eV) und der thermischen Stabilität der aufgeführten Verbindungen **7 - 18** nachweisbar, allerdings kann differenziert nach Heteroatom und Ringgröße bei den Verbindungen **7 - 9**, **10 - 12**, **13 - 15** und **16 - 18** anhand der Intensität der Fragmentierung eine Aussage bezüglich der relativen thermischen Stabilität gemacht werden. Dies widerspricht teilweise den Resultaten von Bruinsma et al.,^[38] die für Thiophen (**16**) eine große thermische Stabilität und eine intensive Fragmentierung nachwies. Nach dieser Untersuchung ist die thermische Stabilität bei

900 °C von Thiophen (**16**) aber nicht wesentlich größer als die von Pyrrol (**7**). Daher ist die intensive Fragmentierung von Thiophen (**16**) im Massenspektrometer, die ähnlich stark ist wie die von Pyrrol (**7**), durchaus zu erwarten.

4.6.5 Diskussion des Zusammenhangs zwischen der thermischen Stabilität, der Aromatizität sowie der Fragmentierung der pyrolysierten Verbindungen

Der Eduktanteil im Pyrolysat und somit die thermische Stabilität nimmt in der Reihenfolge: Furan (**13**) < Pyridin (**10**) < Isochinolin (**12**) Pyrrol (**7**) Benzo[b]furan (**14**) Thiophen (**16**) < Chinolin (**11**) < Indol (**8**) < Benzo[b]thiophen (**17**) < Dibenzofuran (**15**) < Dibenzothiophen (**18**) < Carbazol (**9**) zu.

Diese Reihenfolge läßt sich gut mit der Aromatizität, bestimmt durch die SEPH-Werte, korrelieren. Dabei ergeben sich für die fünfgliedrigen Hetarene und deren Benzo[b]- und Dibenzoderivate **7 - 9** und **13 - 18** besonders gute Korrelationen. Eine Korrelation des Eduktanteils und somit der thermischen Stabilität mit der Intensität der Fragmentierung im Massenspektrometer gelingt nur bei differenzierter Betrachtung nach Heteroatom und Ringgröße. Die Fragmentierung im Massenspektrometer und die Primärreaktion bei der Pyrolyse können demnach in analoger Weise ablaufen und ähnliche Fragmente erzeugen,^[39] über die Intensitätsverhältnisse kann allerdings keine allgemeingültige Aussage gemacht werden.

Bruinsma et al.^[38] analysierten mit einer ähnlichen Methode die thermische Stabilität von verschiedenen Hetarenen und PAKs. Die Autoren beobachteten dabei eine andere Abfolge der thermischen Stabilität. Insbesondere die schwefelhaltigen Hetarene Thiophen (**16**), Benzo[b]thiophen (**17**) und Dibenzothiophen (**18**) weisen eine zu in der vorliegenden Arbeit gefundenen inverse Reihenfolge der Stabilität auf. Da die Autoren ihr Ergebnis nicht mit der Aromatizität korrelierten, aber eben diese eine Stabilitätszunahme von Thiophen (**16**) über Benzo[b]thiophen (**17**) nach Dibenzothiophen (**18**) nahelegt, müssen deren Resultate angezweifelt werden. Bruinsma et al.^[38] diskutierten den Zusammenhang zwischen der thermischen Stabilität und der Aromatizität nur schematisch für Furan (**13**), Benzo[b]furan (**14**) und Dibenzofuran (**15**) und zeigten eine augenscheinliche Beziehung in dieser Gruppe auf. In der vorliegenden Arbeit wurde dagegen eine exzellente Korrelation zwischen dem Eduktanteil im Pyrolysat und somit der thermischen Stabilität und der Aromatizität der schwefelhaltigen Hetarene **16 - 18** gefunden, wobei die Stabilität mit der Benzo-Anellierung zunimmt. Eine ähnliche Aussage kann bezüglich der Verbindungen Furan (**13**), Benzofuran (**14**) und Dibenzofuran (**15**) getroffen werden. Weiterhin zeigte sich im Gegensatz zur Untersuchung von Bruinsma et al.^[38] in der Reihe Pyrrol (**7**), Indol (**8**) und Carbazol (**9**) sehr wohl ein deutlicher Unterschied in den Umsatzraten und somit der thermischen Stabilität. Diese ließ sich sehr gut mit den SEPH-Werten korrelieren.

4.7 Bildung von Fullerenen und Heterofullerenen bei der Pyrolyse der Verbindungen 9 - 18

4.7.1 Übersicht über die Darstellung von Fullerenen durch Fluß-Pyrolyse von PAKs

Die Fluß-Pyrolyse von Naphthalin (**2**) führt zu Kondensationsprodukten des Naphthalins wie 1,2'-Dinaphthalin (**3**) und Isomeren sowie Benzo[k]fluoranthren (**4**), Benzo[j]fluoranthren (**5**), Perylen (**6**) und Anellierungsprodukten wie Benzo[a]pyren (**1**). Dies zeigten schon Lang et al.^[95] und Badger.^[11]

Taylor et al.^[7] führten die Fluß-Pyrolyse von Naphthalin (**2**) unter dem Aspekt der Fullerenbildung durch und bewiesen anhand massenspektrometrischer Untersuchungen, daß sich neben den von Lang et al.^[95] und Badger^[11] beschriebenen Kondensationsprodukten Moleküle sukzessiv aus bis zu sieben Naphthalineinheiten bilden, die unter Wasserstoffabspaltung mit geringen Ausbeuten die Fullerene C₆₀ und C₇₀ ergeben. Crowley et al.^[8] nahmen an, daß durch Pyrolyse anderer PAKs als Naphthalin (**2**) auch Fullerene gebildet werden könnten. Die Fluß-Pyrolysen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 600 und 1200 °C unter Verwendung von Argon als Trägergas durchgeführt. Die aufgefangenen Pyrolyseprodukte wurden massenspektrometrisch (EI, 70 eV) analysiert. Die Autoren wiesen auch bei der Pyrolyse von Corannulen und Benzo[k]fluoranthren (**4**) Fullerene nach. Durch Nickel- oder Cobaltkatalyse konnten sie den Anteil an Fullerenen im Pyrolysat steigern. Osterrodt et al.^[9] dehnten diese Untersuchungen auf weitere Kohlenwasserstoffe aus. Sie konnten im Pyrolysat von Cyclopentadien, Trindan, Fluoranthren (**33**), Triphenylen (**75**), Decacyclen, Biphenyl (**74**), Perylen (**6**) und Pyren das Fulleren C₆₀ mittels massenspektrometrischer Analyse (EI, 70 eV) nachweisen. Die verwendeten experimentellen Bedingungen gleichen weitgehend den von Crowley et al.^[8]

4.7.2 Mechanismus der Fullerenbildung bei der Pyrolyse von PAKs

Taylor et al.^[7] gehen davon aus, daß bei der Pyrolyse von Naphthalin (**2**) zunächst planare PAKs aus bis zu sieben Naphthalineinheiten durch Kondensationsreaktionen entstehen. Durch Eliminierung von Wasserstoff aus diesen Intermediaten unter Ringbildung wölben sich diese zu halbkugelartigen Strukturen, woraus abschließend die Bildung von Fullerenen resultiert. Eine theoretische Untersuchung dieses Reaktionsmechanismus erfolgte nicht. Nach Takano et al.^[96] besteht der von Taylor et al.^[7] vorgeschlagene Mechanismus aus zwei prinzipiellen Schritten: Der Kondensation von zwei Naphthalinmolekülen (**2**) oder zwei PAKs und einer Cyclisierungsreaktion, die unter Abspaltung von Wasserstoff und Ausbildung einer gekrümmten Struktur verläuft. Die Ausbildung eines Naphthalin-Radikals bedingt die homolytische Spaltung einer C-H-Bindung, was eine Energie von circa 418 kJ mol⁻¹ erfordert.^[96] Die weiteren Schritte, also die Reaktion eines Naphthalin-Radikals mit einem weiteren Naphthalinmolekül (**2**) oder PAK erfordert nur noch eine Energie von weniger als 250 kJ

mol^{-1} , wonach diese Reaktionen bei Pyrolysetemperaturen zwischen 500 und 1000 °C stattfinden können. Allerdings führt nur eine Anellierung in einer bestimmten Konfiguration zu einem Fullerenmolekül, so daß nur geringe Ausbeuten zu erwarten sind.^[96] Durch diesen Mechanismus läßt sich nur die Bildung von Fullerenen aus den PAKs befriedigend erklären, die Teil der Fullerenstruktur sind.^[9]

Baum et al.^[97] hielten dem Bildungsmechanismus über große PAKs, die sich durch Eliminierung von Wasserstoff zu einer Käfigstruktur schließen, entgegen, daß diese Reaktion durch die sich sukzessive erhöhende Ringspannung ungünstig ist. Homann^[6] konnte zeigen, daß bei der Entstehung von Fullerenen in Flammen Fullerenvorstufen aus zwei größeren PAKs gebildet werden, die durch Anellierungsreaktionen erzeugt wurden. Diese als Aromere bezeichneten Fullerenvorstufen entstehen durch Zusammenlagerung zweier großer Arene. Die Zusammenlagerung muß derart erfolgen, daß sich die beiden Arenhälften in einem großen Bereich ihrer Peripherien nähern können. Denkbar ist eine C-C-Einfachbindung wie bei Biarylen oder auch eine anziehende Wechselwirkung ohne lokalisierte Bindung zwischen einem großen aromatischen π -Radikal und einem großen PAK-Molekül. Die Autoren^[6,97] stellen sich weiter eine große Flexibilität dieser Strukturen vor, die eine Annäherung der beiden aromatischen Teile ermöglicht, so daß die Moleküle Wasserstoff in Form von H_2 abspalten können. Es werden jeweils gegenüberliegende Wasserstoffatome abgespalten, wodurch die beiden ursprünglichen Teile schnell reißverschlußartig durch C-C-Einfachbindungen verknüpft werden. Dies ist schematisch in Abbildung 4.44 dargestellt.

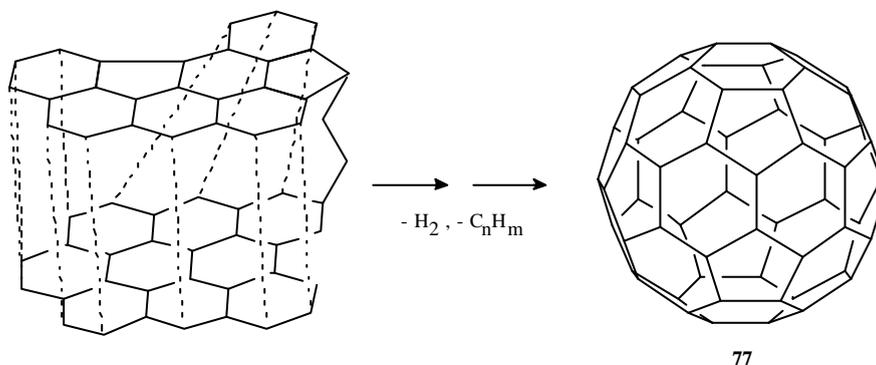


Abb. 4.44: Von Homann^[6] vertretener Mechanismus der Fullerenbildung aus Aromeren.

Es ist sehr unwahrscheinlich, daß beide aromatischen Komponenten gleich viele Wasserstoffatome besitzen, so daß bei diesem Vorgang Fullerenvorstufen mit sehr hohem Kohlenstoffgehalt resultieren. Aus diesen Fullerenvorstufen gehen die Abspaltung von überschüssigem Wasserstoff oder kleinen Kohlenwasserstoffen sowie die unter Umständen nötigen Umlagerungen so langsam vor sich, daß diese Strukturen massenspektrometrisch nachweisbar sind.^[6]

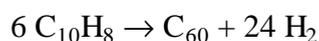
Durch diesen Mechanismus läßt sich auch die Bildung anderer Fullere als C_{60} erklären, sowie die Bildung von Fullerenen aus Verbindungen, die strukturell nicht Teil des Fullerenengerüsts sind. Wie

Osterodt et al.^[9] zeigten, ist im Pyrolysat von Biphenyl (**74**), Perylen (**6**) oder Pyren C₆₀ nachweisbar.

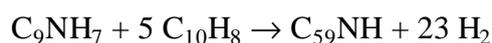
4.7.3 Untersuchungen zur Darstellung von Heterofullerenen durch Pyrolyse

Bei der Analyse des Anellierungsverhaltens von Hetarenen wurde auch die Bildung von Fullerenen und Heterofullerenen durch Fluß-Pyrolyse in dieser Arbeit untersucht. Dazu wurden die Direkteinlaß-Massenspektren im Hinblick auf die charakteristischen M⁺-Signale von Fullerenen und Heterofullerenen (Tabelle 5.1) sowie deren Vorläufern untersucht.

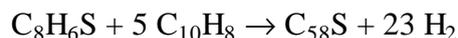
Verschiedene Autoren^[7-9] berichteten von der Bildung und dem massenspektrometrischen Nachweis von Fullerenen im Pyrolysat verschiedener PAKs, wie z.B. Naphthalin (**2**). Die Bildung von C₆₀ aus Naphthalin (**2**) nach der Reaktion:



ist nach einer AM1-Abschätzung mit $\Delta H_{\text{AM1}} = 2532.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ stark endotherm. Die Bildung von C₅₉NH aus Chinolin (**11**) und Naphthalin (**2**) nach der Reaktion:



ist mit $\Delta H_{\text{AM1}} = 2460.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ebenfalls stark endotherm. Die Bildung des Heterofullerens C₅₉NH aus Chinolin (**11**) und Naphthalin (**2**) ist aber nach AM1-Abschätzung um 72.1 kJ mol^{-1} günstiger als die Bildung von C₆₀ aus Naphthalin (**2**). Das Thiafulleren C₅₈S, das nach folgendem Schema aus Benzo[b]thiophen (**17**) und Naphthalin (**2**) gebildet wird, ist ebenfalls eine sehr energiereiche Verbindung.



Die Reaktion ist mit $\Delta H_{\text{AM1}} = 2727.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ noch etwas stärker endotherm als die Bildung von C₆₀ aus Naphthalin (**2**). Dennoch liegen die Reaktionsenthalpien der betrachteten Fullerenstrukturen C₆₀, C₅₉NH und C₅₈S in einem ähnlichen Bereich, zwischen 2500 und 2800 kJ mol⁻¹. Daher sollte zumindest aus enthalpischen Gründen die Bildung von Heterofullerenen bei der Pyrolyse von Hetarenen möglich sein.

Die in dieser Arbeit durchgeführte Pyrolyse von Naphthalin (**2**) zeigte keine Bildung von Fullerenen. Es konnte lediglich die Bildung von Dimeren bis Hexameren von Naphthalin (**2**) massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Die Anteile finden sich im experimentellen Teil unter 8.2.1. Diese Strukturen wurden auch von anderen Autoren^[7,8] gefunden. Ein Hexamer von Naphthalin (**2**) kann durchaus als ein Fullerenvorläufer angesehen werden, sofern man der mechanistischen Argumentation von Taylor et al.^[7] folgt. Taylor et al.^[7] konnten bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C überwiegend die Bildung von Oligomeren des Naphthalins (**2**) bis zum Heptamer zeigen, bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur auf 1000 °C zeigten sich M⁺-Signale von C₆₀ und auch C₇₀ im Direkteinlaß-Massenspektrum. Dieser Mechanismus ermöglicht allerdings nur die Bildung von Ful-

leren aus Verbindungen, die Teil der Fullerenstruktur sind. Nur nach dem von Homann^[6] und Baum et al.^[97] beschriebenen Mechanismus sollten sich auch aus fünfgliedrigen Hetarenen und deren Benzo[b]- und Dibenzoderivaten **7 - 9** und **13 - 18** Heterofullerene bilden lassen.

Bei der Fluß-Pyrolyse von Pyrrol (**7**), Indol (**8**) und Carbazol (**9**) wie auch eines Carbazol (**9**)-Naphthalin (**2**)-Gemisches waren im Direkteinlaß-Massenspektrum keine Signale vorhanden, die auf Fullerene zurückgehen könnten. Die Bildung eines Dimers konnte bei der Pyrolyse von Indol (**8**) beobachtet werden. Carbazol (**9**) besitzt eine ausgeprägte Tendenz, Kondensationsprodukte bis zum Trimer zu bilden. Signale des Tetrameren waren nur in Spuren vorhanden. Bei der Pyrolyse von Pyrrol (**7**) und Indol (**8**) entstehen ähnlich große Moleküle wie bei der Pyrolyse von Carbazol (**9**), die allerdings nicht durch Kondensationsreaktionen, sondern durch Rekombination von kleineren Fragmenten der pyrolysierten Verbindungen gebildet werden. Diese Verbindungen könnten möglicherweise die von Homann^[97] propagierten Aromere bilden, was aber anhand der Massenspektren nicht beobachtet wurde, da in dem in Frage kommenden Bereich von $m/z > 720$ keine Signale vorhanden waren.

Die Bildung von Fullerenen bei der Fluß-Pyrolyse von Pyridin (**10**) war anhand des Direkteinlaß-Massenspektrums nicht nachweisbar. Die Dimerisierung von Pyridin (**10**) konnte in der GC-MS-Analyse beobachtet werden. Bei der Fluß-Pyrolyse von Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**) waren im Direkteinlaß-Massenspektrum keine Signale erkennbar, die auf Fullerene zurückgehen könnten. Kondensationsreaktionen bis zum Tetrameren wurden bei der Chinolinpyrolyse bei 1100 °C beobachtet, bei niedriger Pyrolysetemperatur war diese Tendenz weniger ausgeprägt. Allerdings sind diese Strukturen nach Interpretation der M^+ -Signale wahrscheinlich nur über jeweils eine oder wenige Bindungen verknüpft, so daß sie keine Dreidimensionalität zeigen. Die Abspaltung von bis zu drei Wasserstoffmolekülen aus dem Dimer von Chinolin (**11**) war nachweisbar. Das Direkteinlaß-Massenspektrum des Pyrolysates von Isochinolin (**12**) glich dem der Chinolinpyrolyse. Die unter dem Aspekt der Fullerenbildung durchgeführte Pyrolyse eines Naphthalin (**2**)-Chinolin (**11**)-Gemisches zeigte eine Dimeren- und Trimerenbildung von Naphthalin (**2**), Chinolin (**11**) und der Verbindungen untereinander. Auf Fullerene zurückgehende Signale wurden im Direkteinlaß-Massenspektrum nicht gefunden.

Bei der Fluß-Pyrolyse von Furan (**13**), Benzo[b]furan (**14**) und Dibenzofuran (**15**) sind im Direkteinlaß-Massenspektrum keine Signale vorhanden, die auf Fullerene zurückgehen könnten. Ein Dimer und ein Trimer von Benzo[b]furan (**14**) könnten anhand der Direkteinlaß-Spektren nachgewiesen werden, jedoch liegen deren M^+ -Signale unter Signalen, die auch bei der Pyrolyse anderer Verbindungen auftreten. Daher ist zur Oligomerisierung basierend auf dem Direkteinlaß-Massenspektrum keine eindeutige Aussage möglich. Dibenzofuran (**15**) bildet zwar deutlich

nachweisbare Dimere und Trimere, diese lagern sich jedoch nicht zu dreidimensionalen Strukturen zusammen, sondern sind nach den M^{+} -Signalen wahrscheinlich nur über eine Bindung verknüpft.

Eine Fullerenbildung bei der Fluß-Pyrolyse von Thiophen (**16**) konnte anhand der Direkteinlaß-Massenspektren des Pyrolysates nicht nachgewiesen werden. Eine deutliche, temperaturabhängige Oligomerisierungstendenz konnte anhand der GC-MS-Analyse und der Direkteinlaß-Massenspektren nachgewiesen werden. Diese nimmt bis zu einer Pyrolysetemperatur von 800 °C zu, was am maximalen Anteil von 2,3':2',3"-Terthiophen (**55**) und Isomeren sichtbar wurde. Höhere Oligomere wurden nicht nachgewiesen. Aus **55** können durch Wasserstoffabspaltung Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b"]trithiophen (**56**) und Isomere gebildet werden. Bei der Fluß-Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (**17**) waren in den Direkteinlaß-Massenspektren keine Signale vorhanden, die mit Bestimmtheit auf Fullerene zurückgehen könnten. Eine deutliche, temperaturabhängige Oligomerisierungstendenz konnte anhand der Direkteinlaß-Massenspektren nachgewiesen werden. Mit steigender Pyrolysetemperatur bis 800 °C nimmt die Oligomerisierungstendenz zu, anhand der M^{+} -Signale zeigte sich die Bildung von Kondensationsprodukten bis zum Hexameren. Bei einer Pyrolysetemperatur von 800 °C wurde bei 40facher Verstärkung des Spektrums ein Signal bei $m/z = 728$ gefunden, das als M^{+} -Signal von $C_{58}S$ interpretiert werden könnte. Das Isotopenmuster stimmt aber nicht mit dem für $C_{58}S$ berechneten (Tabelle 5.1) überein. Das Signal bei $m/z = 729$ ist zu intensitätsschwach, das bei $m/z = 730$ zu intensitätsstark und das bei $m/z = 731$ wiederum zu intensitätsschwach im Vergleich zu dem M^{+} -Signal bei $m/z = 728$. Aufgrund der sehr geringen Intensität, halte ich dieses für eine Singularität. Sofern es sich tatsächlich um das Signal eines Thiafullerenes handelt, ist dessen Konzentration äußerst gering. Das Signal bei $m/z = 728$ kann allerdings auch auf Fragmentierung eines Hexameren von Benzo[b]thiophen beruhen. Die Oligomere von Benzo[b]thiophen (**17**) zeigen als Fragmentierungsreaktionen die Abspaltung elementaren Schwefels, was durch entsprechende Signale bei $m/z = M^{+} - 32$ amu belegt ist. Hexa(benzo[b]thiophen), dessen M^{+} -Signal bei $m/z = 794$ liegt, spaltet ein Schwefelatom ab, das entsprechende Fragmentensignal liegt bei $m/z = 760$, nach nochmaliger Abspaltung eines Schwefelatoms entsteht ein Fragment der Konstitution $C_{48}S_4H_{24}$, das ein Signal bei $m/z = 728$ erzeugt. Aufgrund des Fragmentierungsverhaltens der übrigen Oligomere von Benzo[b]thiophen (**17**) ist diese Interpretation des Signals bei $m/z = 728$ wahrscheinlicher als die auf ein Thiafulleren der Konstitution $C_{58}S$ zurückgehende. Glenis et al.^[41] sahen dieses unter anderen experimentellen Bedingungen als Hin- oder Beweis auf das Vorhandensein von $C_{58}S$ an. Weiterhin war eine Eliminierung von Wasserstoff aus den Oligomeren von Benzo[b]thiophen (**17**) nachweisbar. Bei der Fluß-Pyrolyse von Dibenzothiophen (**18**) waren im Direkteinlaß-Massenspektrum keine Signale gegenwärtig, die auf Fullerene zurückgehen könnten. Kondensationsprodukte bis zum Pentamer von Dibenzothiophen (**18**) konnten nachgewiesen werden.

Bei den durchgeführten Pyrolysen konnte lediglich die Bildung von Oligomeren, neben anderen Pyrolyseprodukten, beobachtet werden. Sofern man der mechanistischen Diskussion von Taylor et

al.^[7] folgt, können diese Oligomere als Fullerenstufen angesehen werden. Die weiteren, für die Fullerenbildung relevanten Prozesse, wie Eliminierung von Wasserstoff und Ausbildung von C-C-Bindungen unter Bildung einer dreidimensionalen Struktur wurden nur ansatzweise beobachtet. Dieser Mechanismus brächte allerdings Fullerenstrukturen hervor, die einen sehr großen Anteil an Heteroatomen besäßen. Desweiteren unterstützt dieser Befund die von Homann^[6] vertretene Meinung, daß dieser Mechanismus aufgrund der sich durch die Eliminierung von Wasserstoff erhöhenden Ringspannung ungünstig ist. Allerdings wurden auch nicht die von Homann^[6] gefundenen Aromere als Fullerenstufen nachgewiesen. Deren M^+ -Signale müßten in einem Bereich oberhalb von $m/z = 720$ liegen. In dem Bereich wurden nur bei Benzo[b]thiophen (**17**) und bei Dibenzothiophen (**18**) Signale gefunden, die aber durch Oligomere erzeugt werden und nicht durch große, heteroatomhaltige PAK-Strukturen. Möglicherweise ist auch die Reaktivität der Heteroatome unter den Bedingungen zu hoch, als daß so große Strukturen, wie von Homann^[6] oder Taylor^[7] gefordert, ausreichend lange stabil sind. Bis auf die schwefelhaltigen Hetarene **16** - **18** zeigen die untersuchten Verbindungen ein zu intensives Fragmentierungsverhalten oder eine zu hohe Stabilität um entsprechend große Oligomere auszubilden.

4.8 Zusammenfassung

Das Anellierungsverhalten fünfgliedriger Hetarene sowie deren Benzo[b]- und Dibenzoderivate mit Stickstoff (**7** - **9**), Sauerstoff (**13** - **15**) und Schwefel (**16** - **18**) als Heteroatom sowie von Pyridin (**10**) und dessen Benzo[b]- (**11**) und Benzo[c]-Derivates (**12**) wurden unter den Bedingungen der Fluß-Pyrolyse bei Pyrolysetemperaturen zwischen 500 und 1100 °C in Argon als Trägergas in dieser Arbeit analysiert. Thiophen (**16**) wurde zudem im gleichen Temperaturbereich in Helium als Trägergas untersucht.

Das Anellierungsverhalten der pyrolysierten Verbindungen wird deutlich vom Heteroatom geprägt. Die Ringgröße der pyrolysierten Verbindungen hat einen geringeren Einfluß auf die Produktbildung bei der Pyrolyse.

Bei der Pyrolyse der stickstoffhaltigen Hetarene **7** - **12** entstehen überwiegend PAKs sowie deren Cyanoderivate. Weiterhin werden Benzo-Derivate des Pyridins (**10**) und deren Cyanoverbindungen gebildet. Verbindungen, die mehr als ein Stickstoffatom im Ringsystem aufweisen, wurden nicht gefunden. Benzo-Derivate des Pyrrols (**7**) bilden sich nur zu geringen Anteilen. Aus dieser Produktverteilung konnte abgeleitet werden, daß die Anellierung von Kohlenwasserstoff-Fragmenten an bestehende Ringsysteme eine dominierende Reaktion ist. Dagegen ist die bevorzugte Reaktion der gebildeten stickstoffhaltigen Fragmente die Substitution eines Wasserstoffatoms an einem bestehenden Ringsystem durch eine Cyanogruppe. Weiterhin ist die Bildung von Pyridinderivaten gegenüber der Bildung von Pyrrolderivaten bevorzugt. Bei der Fluß-Pyrolyse von Carbazol (**9**) als Dibenzode-

riyat von Pyrrol (**7**) zeigten sich diese Tendenzen nicht. Es weist unter den gewählten Bedingungen eine bemerkenswerte Stabilität auf und bildet nur in sehr geringem Anteil Produkte. Außer Pyrrol (**7**) bilden die pyrolysierten stickstoffhaltigen Hetarene **8** - **12** Kondensationsprodukte.

Die pyrolysierten sauerstoffhaltigen Hetarene **13** - **15** bilden überwiegend PAK-Strukturen aus. Nur bei der Pyrolyse von Dibenzofuran (**15**) entsteht ein merklicher Anteil an sauerstoffhaltigen Produkten, wie die Verbindungen **49** und **51** - **53**. Diese werden überwiegend durch Anellierung von Kohlenwasserstoff-Fragmenten an bestehende, sauerstoffhaltige Ringstrukturen gebildet und nur zu geringen Anteilen erfolgt die Rekombination mit einem sauerstoffhaltigen Fragment. Daher konnte gefolgert werden, daß die aufgrund der intensiven Fragmentierung der sauerstoffhaltigen Hetarene **13** - **15** zwangsläufig entstehenden sauerstoffhaltigen Fragmente überwiegend leichtflüchtige Produkte bilden und nicht mit den vorhandenen Ringstrukturen reagieren. Eine Reaktion findet nahezu ausschließlich mit Kohlenwasserstoff-Fragmenten statt. Die Bildung von Oligomeren wurde bei Benzo[b]furan (**14**) und bei Dibenzofuran (**15**) beobachtet.

Bei der Pyrolyse der schwefelhaltigen Hetarene **16** - **18** konnte sowohl eine ausgeprägte Tendenz beobachtet werden, PAKs wie auch schwefelhaltige PAKs zu bilden. Dabei wurden auch Produkte gebildet, die mehr als ein Schwefelatom im Ringsystem aufweisen. Somit reagieren die schwefelhaltigen Fragmente mit bestehenden Ringsystemen unter Anellierung und Bildung schwefelhaltiger PAKs. Anders als bei der Pyrolyse der stickstoffhaltigen Hetarene **7** - **12** zeigte sich keine Substitution von Wasserstoffatomen durch heteroatomhaltige Fragmente.

Die Bildung der PAK-Strukturen verläuft bei der Fluß-Pyrolyse der fünfgliedrigen Hetarene sowie deren Benzo[b]- und Dibenzoderivate auf ähnliche Weise. Die Bildung von PAKs beruht auf der Rekombination von heteroatomfreien Fragmenten, deren Anteile die Menge der gebildeten PAKs bestimmen. Unabhängig vom Heteroatom konnten mit der Benzo-Anellierung ähnliche Tendenzen festgestellt werden. So ist bei den Benzo[b]-Derivaten **8**, **14** und **17** jeweils der Anteil an Phenanthren (**38**) bzw. Anthracen (**31**) gegenüber Naphthalin (**2**) im Vergleich zu den Stammverbindungen **7**, **13** und **16** erhöht. Dies beruht auf einem anderen Bildungsmechanismus, nämlich der Kombination von Fragmenten **43dr** (C_7H_5), ähnlich dem Benzyl-Radikal, die durch Abspaltung von H CX mit $X = O, S$ und NH aus den Benzo[b]-Derivaten **8**, **14** und **17** entstehen.

Der Eduktanteil im Pyrolysat und somit die thermischen Stabilität bei den fünfgliedrigen Hetarenen und deren Benzo[b]- und Dibenzoderivaten läßt sich gut mit der Aromatizität, quantifiziert durch die Stabilisierungsenergie pro CH-Einheit, korrelieren. Damit wurde ein signifikanter Einfluß der Aromatizität auf die Zersetzungsrate in dieser Verbindungsklasse nachgewiesen. Für Pyridin (**10**), Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**) konnte dieser Nachweis leider nicht so eindeutig geführt werden. Die Resonanzenergie nach Dewar scheint sich wenig für die Abschätzung der thermischen Stabilität zu eignen.

Die Analyse des Zusammenhangs zwischen der Intensität der Fragmentierung im Massenspektrometer (EI, 70 eV) und dem Eduktanteil im Pyrolysat, und somit der thermischen Stabilität zeigte, daß bei den untersuchten Verbindungen **7 - 18** keine eindeutige allgemeine Aussage möglich ist. Anscheinend hat hier das Heteroatom einen besonderen Einfluß, weshalb nur innerhalb der Verbindungsreihen ein relativer Zusammenhang besteht.

Bei keiner der durchgeführten Pyrolysen konnten anhand von Direkteinlaß-Massenspektren Signale von Fullerenen oder Heterofullerenen mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. Lediglich die Bildung von Oligomeren, neben anderen Pyrolyseprodukten, wurde beobachtet. Fullerene und Heterofullerene sind durch Fluß-Pyrolyse der Verbindungen **7 - 18** nicht zugänglich. Eine genaue Ursache für diesen Befund kann nicht gegeben werden, jedoch scheinen enthalpisch kontrollierte Prozesse diesen nicht zu beeinflussen.

5 Graphitverdampfungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Graphitverdampfungen beschrieben und interpretiert. Diese wurden vielfach in Anlehnung an Literaturvorschriften durchgeführt, die in Unterkapiteln mit aufgeführt sind und diskutiert werden. Ziel dieses Kapitels ist die Überprüfung der Möglichkeiten zur direkten Darstellung von Heterofullerenen. Der Nachweis soll anhand von Massenspektren geführt werden, da die Fullerene ein charakteristisches M^{+} -Signal und Fragmentierungsmuster aufweisen. Die M^{+} -Signale der in Frage kommenden Strukturen C_{60} ($m/z = 720$), $C_{59}N$ (722), $C_{59}NH$ (723), $C_{59}B$ (719), $C_{59}BH$ (720), $C_{58}BN$ (721), $C_{58}S$ (728) und $C_{59}S$ (740) liegen bis auf die der Thiafullerene in einem Bereich um $m/z = 720$, so daß eine genauere Analyse anhand des Isotopenmusters erfolgen sollte. Die Isotopenmuster sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tab. 5.1: Berechnete Isotopenmuster des M^{+} -Signals der aufgeführten Fullerenstrukturen. Angegeben sind die relativen Intensitäten.

m/z-Verhältnisse	relative Intensitäten bezogen auf die M^{+} -Signale von							
	C_{60}	$C_{59}N$	$C_{59}NH$	$C_{59}B$	$C_{59}BH$	$C_{58}BN$	$C_{58}S$	$C_{59}S$
718				21.36				
719				100.00	21.36			
720	100.00			60.94	100.00	21.40		
721	66.73			19.15	60.96	100.00		
722	21.90	100.00		3.99	19.16	60.30		
723	4.71	65.99	100.00	0.62	4.00	18.74		
724	0.75	21.41	66.01	0.08	0.62	3.86		
725	0.09	4.55	21.42		0.08	0.59		
726		0.72	4.55			0.07		
727		0.09	0.71					

730	25.39	
731	7.27	
732	1.60	
733	0.28	
740		100.00
741		66.41
742		26.11
743		7.55
744		1.68
745		0.29

Zur Berechnung wurden folgende Häufigkeiten der Isotope natürlicher Elemente verwendet: ^{12}C : 98.90, ^{13}C : 1.10; ^{32}S : 95.02, ^{33}S : 0.75, ^{34}S : 4.21, ^{35}S : 0.02; ^{10}B : 19.90, ^{11}B : 80.10; ^{14}N : 99.63, ^{15}N : 0.37; ^1H : 99.98 und ^2H : 0.02.

Nach Tabelle 5.1 sollten die Borafullerene anhand des Isotopenmusters ihres M^{*+} -Signals bei Anwesenheit von C_{60} durch Signale unterhalb von $m/z = 720$ nachweisbar sein. Azafullerene liegen im Isotopenmuster von C_{60} , so daß geringe Mengen schlecht nachzuweisen wären. Bei größeren Mengen an Azafullerenen sollte das Isotopenmuster von C_{60} dagegen deutlich verändert sein. Die M^{*+} -Signale der Thiafullerene sind von dem des C_{60} deutlich getrennt, so daß ein massenspektrometrischer Nachweis gut möglich ist.

5.1 Fullerene

5.1.1 Übersicht über die Herstellung von Fulleren durch die Graphitverdampfung

Bereits 1963 berichteten Hintenberger et al.^[98] von einem massenspektrometrischen Nachweis positiv oder negativ geladener Kohlenstoffcluster mit bis zu 34 Kohlenstoffatomen. Diese wurden in einem Hochfrequenzfunken zwischen Spektralkohlenstoffstäben erzeugt.

Rohlfing et al.^[99] wiesen 1984 durch Lasergraphitverdampfung erzeugte Kohlenstoffcluster bis zu einer Größe von 190 Kohlenstoffatomen mittels TOF-Massenspektrometrie nach. Die Autoren fanden eine bimodale Verteilung der Cluster-Größe: Gerade und ungerade Cluster wurden für C_n mit $1 \leq n \leq 30$ nachgewiesen und ausschließlich gerade Cluster für C_{2n} mit $20 \leq n \leq 90$. Die Signale der Cluster mit 60 und 70 Kohlenstoffatomen waren zwar intensiver als die benachbarten Signale, jedoch nicht so intensiv, daß sie besonders berücksichtigt wurden. Die Autoren interpretierten die Gesamtheit der Cluster mit gerader Kohlenstoffanzahl als eine neue Hochtemperaturphase des Kohlenstoffs. Diese Carbin-Phase sollte aus linearen Ketten bestehen, die Kreuzvernetzungen aufweisen. Die Geradzahligkeit wurde durch den Aufbau aus Acetyleneinheiten $(-\text{C}\equiv\text{C}-)_n$ erklärt.

Die Experimente von Rohlfing et al.^[99] wurden in ähnlicher Form von Kroto et al.^[22] 1985 unter dem Gesichtspunkt des Bildungsmechanismus der Carbin-Phase wiederholt. Durch Variation der Cluster-Bildungs-Bedingungen wurde die Intensität des Signals der Kohlenstoffcluster mit 60 Kohlenstoffatomen 40 mal so groß wie die der Nachbarsignale. Aus diesen Resultaten folgerten Kroto et al.^[22] daß die Cluster mit 60 Atomen kinetisch stabiler sein müßten als die mit 58 oder 62 Kohlenstoffatomen. Kroto et al.^[22] vermuteten daher eine strukturelle Besonderheit des 60 Atom-Kohlenstoffclusters. Sie nahmen an, daß dieser Cluster die Struktur eines "gekappten" Iko-saeders mit I_h -Symmetrie aufweist, in dem die Kohlenstoffatome jeweils mit zwei Einfachbindungen und einer Doppelbindung abgesättigt sind. Die Autoren konnten mit dieser Methode allerdings C_{60} nicht in hinreichender Menge herstellen, um es näher zu untersuchen und den Strukturvorschlag zu verifizieren.

1990 beschrieben Krätschmer et al.^[2,3,23] die Darstellung von Fullerenen durch Verdampfung von Graphitelektroden in einer Heliumatmosphäre bei einem Druck von 135 hPa durch die Methode der "Widerstands-Heizung". Aus dem erhaltenen schwarzen, rußartigen Material (Fullerenruß) konnten mit Benzol oder anderen unpolaren Lösemitteln wie Kohlenstoffdisulfid oder Tetrachlormethan die Fullerene C_{60} und C_{70} zu einem Anteil von wenigen Massen-% extrahiert werden. Taylor et al.^[100] zeigten ebenfalls 1990, daß der Fullerenruß 8 Massen-% extrahierbare Fullerene aufweist. Der Extrakt enthält C_{60} und C_{70} in einem Verhältnis von ungefähr fünf zu eins. Diederich et al.^[101] wiesen C_{76} , C_{84} , C_{90} und C_{94} im Fullerenruß nach, der nach dem Verfahren von Krätschmer et al.^[2,3,23] hergestellt wurde.

Neben der Methode der "Widerstands-Heizung" sind Graphitelektroden mittels eines Lichtbogens in Heliumatmosphäre verdampfbar. Den hierfür notwendigen experimentellen Aufbau und die Durchführung, durch welche Fullerene effizienter und kontrollierbarer erzeugt werden können als durch die Methode der "Widerstands-Heizung", beschrieben u.a. Scrivens et al.^[61] Die Autoren gaben einen für die Fullerenbildung optimalen Abstand zwischen beiden Elektroden von 2 bis 4 mm an. Die Untersuchungen der Prozeßparameter^[62,102] bei der Verdampfung von Graphitelektroden im Lichtbogen zeigten, daß die Verwendung von Gleichstrom der von Wechselstrom überlegen ist. Bei der Verdampfung von Graphitelektroden mit einem Durchmesser von 6.15 mm sollte die Stromstärke zwischen 100^[102] und 80 A^[62] zur Erzielung maximaler Fullerenausbeuten liegen. Weston et al.^[102] erhielten bei Optimierung aller Parameter Fullerenanteile von 15 %. Die durch den Lichtbogen erzeugte UV-Strahlung verringert die Fullerenausbeute, da sich die gebildeten Fullerene durch die intensive UV-Strahlung zersetzen.

5.1.2 Mechanismus der Bildung von Fullerenen bei der Graphitverdampfung

Die Entstehung von Fullerenen bei der Lichtbogenverdampfung von Graphitelektroden ist aus thermodynamischer Sicht verwunderlich.^[103] Bei Plasmatemperaturen von mehr als 3000 °C entstehen aus Kohlenstoffdampf hochsymmetrische Moleküle, obwohl der Entropieterm in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung $T\Delta S$ die Entstehung hochentropischer und somit strukturell wenig organisierter Moleküle begünstigen sollte. Fullerene sind gegenüber Graphit thermodynamisch destabilisiert, wobei C_{60} weniger stabil ist als C_{70} . Dennoch bilden sich bei der Graphitverdampfung C_{60} und C_{70} in einem Verhältnis von ungefähr fünf zu eins.^[100] Dieser Befund schließt einen thermodynamisch gesteuerten Bildungsmechanismus aus. Daher sollte die Fullerenbildung im wesentlichen auf kinetische Faktoren zurückzuführen sein.

Die bislang in der Literatur vorgeschlagenen Modelle zur Fullerenbildung können grob in zwei Gruppen eingeteilt werden.^[104] dem "pentagon-road"-Mechanismus und dem "fullerene-road"-Mechanismus. Bei dem "pentagon-road"-Mechanismus wird davon ausgegangen, daß die energetisch günstigste Form einer graphitähnlichen Fläche ab einer Kohlenstoffanzahl von 30 sich durch folgende Charakteristika auszeichnet: Nur Fünf- und Sechsringe treten als Strukturelemente auf, wobei möglichst viele Fünfringe vorliegen, aber instabile Pentalen-Einheiten (benachbarte Fünfringe) vermieden werden. Gegenüber kettenartigen Clustern haben diese Flächen den Vorteil, daß sich die mittlere Koordinationszahl der Kohlenstoffatome erhöht. Dadurch wird die Anzahl freier Valenzen minimiert. Von einer bestimmten Größe an können die freien Valenzen am Rand des Clusters durch Bildung einer geschlossenen Kugelfläche in ihrer Anzahl weiter verringert werden oder wie bei C_{60} erstmals verschwinden. Eine hohe Temperatur ist für diesen Prozeß zur Verdampfung der Graphitelektroden notwendig und ermöglicht eine Umlagerung der Cluster durch thermische Anregung zu geschlossenen, der IPR-genügenden Molekülen (ISOLATED PENTAGON RULE). Der Druck des Inertgases Helium ist für diesen Prozeß ebenfalls von Bedeutung, da durch das Helium die Diffusion der C_n -Spezies aus dem Plasma kontrolliert wird. Ist der Heliumdruck zu hoch, so steigt die Konzentration an reaktiven C_n -Spezies zu schnell, so daß die Isomerisierung zu sphärischen Strukturen zunehmend an Bedeutung verliert.^[103]

Der von Heath vorgeschlagene "fullerene-road"-Mechanismus^[104] geht von Kohlenstoffatomen oder C_2 -Diradikalen aus, die sich zu linearen Ketten mit weniger als zehn Kohlenstoffatomen zusammenschließen. Diese Ketten bilden bei weiterer Anlagerung von Kohlenstoffatomen oder C_2 -Einheiten monocyclische Ringe mit bis zu 21 Kohlenstoffatomen. Durch wiederholte Anlagerungen entstehen aus den Monocyclen dreidimensionale Netzwerke, die durch weiteres Wachsen Fullerene bilden. Die Anlagerung von C_2 -Einheiten stellt die Umkehrung der Laser-induzierten Fragmentierungsreaktionen von Fullerenen dar.

Ein weiterer Mechanismus wird von Helden et al.^[105] vorgeschlagen, der in den ersten Stufen dem "fullerene-road"-Mechanismus gleicht: Umsetzung von Kohlenstoffatomen oder C₂-Diradikalen zu Ketten und Ringen, die allerdings mono-, bi- oder tricyclisch sein können. Durch thermische Anregung der Cluster tritt eine Isomerisierung zu hoch angeregten Fullerenen ein, die sich durch Ausstoß kleiner Fragmente "abkühlen".

Ein auf moleküldynamischen Berechnungen basierendes Modell veröffentlichten Maruyama et al.^[106] Die Kohlenstoffquelle wird durch Energiezufuhr zunächst in Kohlenstoffatome oder C₂-Diradikale zersetzt. Die Kohlenstoffcluster wachsen zu einfachen Strukturen wie Ketten oder Ringen für C_n mit n < 20 oder flachen Strukturen für C_n mit 20 < n < 30. Bei einer Clustergröße von 30 Kohlenstoffatomen ist ein Verzweigungspunkt erreicht: Wenn die Temperatur zu niedrig ist, bleibt die Struktur flach, wenn die Temperatur zu hoch ist, wird eine regellose dreidimensionale Struktur bevorzugt. Nur bei idealen Temperaturen oder Kühlraten (Heliumdruck!) formen sich muldenartig gekrümmte, zufällig strukturierte Verbindungen. Bei dieser Kohlenstoffanzahl ist die Käfiggröße zu gering, um eine geschlossene Struktur zu bilden und somit ungesättigte Valenzen völlig zu vermeiden. Durch Anlagerung weiterer C₂-Fragmente wächst diese Struktur solange, bis die Größe des Käfigs ausreicht, um diesen völlig zu schließen. Die zufällig aufgebaute Käfigstruktur lagert sich in einem kollisionsfreien Intervall zu einer der IPR-genügenden Anordnung um. Sofern durch ungeeignete Additionen die Kohlenstoffanzahl zu groß für C₆₀ ist, kann als nächstmögliche stabile Verbindung C₇₀ gebildet und somit das Molekül aus dem Prozeß entfernt werden. Die zufällig entstandenen Strukturen wandeln sich zu stabilen Fullerenen durch Stone-Wales-Umlagerungen um.^[107] Durch eine solche Umlagerung werden Fünf- und Sechsringe ineinander überführt. An dieser Umlagerung sind vier aktive Atome beteiligt, die in Abbildung 5.1 mit A, B, C und D bezeichnet sind. Der Prozeß erfordert das Brechen der Bindungen A-B und C-D sowie eine Bindungsbildung zwischen A-C und B-D.

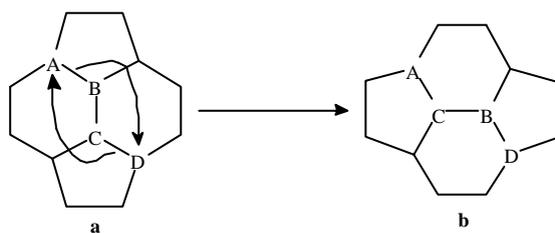


Abb. 5.1: Stone-Wales-Umlagerung bei der Fullerenbildung.^[107]

Diese Umlagerung ist aufgrund der Woodward-Hoffmann-Regeln thermisch verboten. Deshalb liegt die Aktivierungsbarriere sehr hoch.^[108] Die konzertiert ablaufende Umlagerung erfordert eine Aktivierungsenergie von 598.2 kJ mol⁻¹.^[109] Diese Aktivierungsbarriere ist so hoch, daß die übrigen Bindungen im Kohlenstoffgerüst ebenfalls brechen würden und sich der Fullerenvorläufer zersetzen würde. In den Fullerenvorläufern haben die schwächsten C-C-Bindungen eine Energie von etwa 440 kJ mol⁻¹.^[110] Durch eine katalytische Assoziation mit einem Kohlenstoffatom kann die Aktivierungsenergie dieses Prozesses auf 385.9 kJ mol⁻¹ abgesenkt werden.^[109] Unter dieser Annahme bleiben

die Fullerenvorläufer bei der Stone-Wales-Umlagerung unzersetzt. C_2 - und C_3 -Einheiten weisen möglicherweise ebenfalls diese katalytischen Eigenschaften auf, was für den Bildungsprozeß von großer Bedeutung ist, da diese Fragmente in einer Hochtemperatur-Umgebung häufiger sein sollten als Kohlenstoffatome.^[108] Die Stone-Wales-Umlagerung bleibt aber weiterhin eine hypothetische Reaktion, da es bislang nicht gelungen ist, ein Fulleren zu isomerisieren.^[110]

5.1.3 Graphitverdampfung in Helium

In der vorliegenden Arbeit wurden Graphitelektroden nach dem Verfahren von Scrivens et al.^[61] in einem Lichtbogen im wesentlichen zur Überprüfung der Eignung der konstruierten Apparatur (Kapitel 8.3) zur Fullerenherstellung verdampft. Die Fullerene C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} und C_{84} können aus dem Ruß extrahiert werden, der Nachweis dieser Strukturen erfolgte massenspektrometrisch anhand der M^{*+} -Signale. Fullerene wurden zu einem Anteil von 12.9 % aus dem Ruß gewonnen, was in dem Bereich der Literaturangaben^[51,102] zwischen 14 und 15 % liegt.

5.2 Heterofullerene

5.2.1 Borafullerene

5.2.1.1 Übersicht über die Möglichkeiten zur Darstellung von Borafullerenen

Kimura et al.^[49] verdampften Graphitelektroden unterschiedlichen Borgehaltes. Der erhaltene Ruß wurde mit CS_2 extrahiert und der Extrakt durch LD-TOF-Massenspektrometrie untersucht. Die absolute Ausbeute an Fullerenen sinkt bei steigendem Borgehalt (bis 3 Massen-%) und die Ausbeute an höheren Fullerenen (C_{76} bis C_{96}) relativ wie auch absolut ist bei einem Borgehalt von 1 Massen-% am größten. Liegt der Borgehalt bei 11 Massen-%, werden nur noch sehr geringe Mengen an Fullerenen gewonnen. Heterofullerene wiesen die Autoren nicht nach. Bei Aufnahme eines LD-TOF-Massenspektrums vom Elektrodenmaterial mit 11 Massen-% Borgehalt zeigten sich aber borhaltige Cluster in der Gasphase. Guo et al.^[26] erhielten ähnliche Ergebnisse.

Cao et al.^[42] verdampften tetraborcarbidhaltige Graphitelektroden in einer Heliumatmosphäre durch einen Gleichstromlichtbogen bei einer Stromstärke von 65 A. Der Ruß wurde mit CS_2 bei einer Temperatur von 0 °C extrahiert und der Extrakt mittels FD-Massenspektrometrie untersucht. Neben den M^{*+} -Signalen und den Isotopenmustern von C_{60} und C_{70} wurden auch Signale bei $m/z = 718$ und 719 gefunden, denen Borafullerene der Konstitution $C_{58}B_2$ und $C_{59}B$ zugeordnet werden können. Bei Anwendung höherer Stromstärken konnten keine Borafullerene nachgewiesen werden. Diese zersetzen sich an der Luft und in Lösung. Die Gesamtausbeuten an Fullerenen lag unter einem Prozent.

Muhr et al.^[43] verdampften mittels eines Lichtbogens borhaltige Graphitelektroden in Heliumatmosphäre. Die Elektroden wurden aufgebohrt und in diese Bohrungen Mischungen aus Bor, Tetraborcarbid oder Bornitrid und Graphit gepreßt. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn der Borgehalt bei 10 bis 15 Massen-% bezogen auf die Füllung liegt. Der Ruß wurde mit Pyridin extrahiert und mittels TOF-Massenspektrometrie sowie durch XPS untersucht. Im Massenspektrum sind Signale erkennbar, die durch monosubstituierte Borafullerene erzeugt werden könnten. $C_{59}B$ und $C_{69}B$ sowie ein Pyridin-Addukt konnten im Massenspektrum nachgewiesen werden. Die Autoren vermuten, daß nur bei Verwendung von polaren Lösemitteln, die Lewis-Säure-Base-Komplexe mit Borafullerenen bilden, diese extrahiert werden können.

Antonova et al.^[44] verdampften mit Bornitrid versetzte Graphitelektroden in Heliumatmosphäre. Der erhaltene Ruß wurde mit Toluol extrahiert. Von dem gewonnenen Extrakt wurden IR- und Raman-Spektren aufgenommen, die neben den für Fullerene erwarteten Banden noch weitere aufweisen. Da die Symmetrie der erwarteten Heterofullerene gegenüber C_{60} stark reduziert sein sollte, nahmen die Autoren an, daß diese Banden durch C-B- und C-N-Schwingungen im Heterofulleren $C_{58}BN$ hervorgerufen werden. Die Entstehung eines Heterofullerens der Konstitution $C_{58}BN$ wurde allerdings nicht durch weitere Untersuchungen belegt.

Lange et al.^[51] untersuchten systematisch den Einfluß des Borgehaltes der verdampften Graphitelektroden auf den Lichtbogen. Parameter wie die Fullerausbeute (in Form von C_{60}), die Temperatur des Lichtbogens und der Anteil an C_2 -Diradikalen im Lichtbogen wurden analysiert. Die Fullerausbeute sinkt von 14.9 % bei Verdampfung reinen Graphits auf unter 0.1 % bei Verdampfung einer Elektrode mit einem Boranteil von 10 Massen-%. Bei einem Boranteil von 1 Massen-% fällt der Anteil an C_{60} schon auf 3.4 %. Die Temperatur des Lichtbogens ist vom Borgehalt der Elektroden unabhängig und liegt bei 5500 °C. Der Gehalt des Lichtbogens an C_2 -Diradikalen sinkt dagegen drastisch mit zunehmendem Borgehalt der Elektroden. Dies ist für die Bildung von Kohlenstoff-Nanostrukturen und Fullerenen von besonderem Interesse, da die C_2 -Diradikale die Hauptbildungseinheiten dieser Strukturen sind.^[104-106,111] Weiterhin ist bekannt, daß Bor ein Katalysator für die Graphitbildung aus Kohlenstoffdampf bei hohen Temperaturen ist. Bor zeigt die Tendenz B_4C zu bilden, dessen Kristalle als Kerne für Graphitschichten dienen.^[112] Beides ist ein Grund für die Verringerung der Ausbeute an Fullerenen. Bor stört auch dadurch die Bildung von Borafullerenen, daß sich Boratome an die radikalischen Zentren am Rand der Fullerenvorläufer anlagern. Das Schließen der Fullerenvorläufer zu Käfigstrukturen wird durch Absättigung dieser radikalischen Zentren behindert. Wenn sich trotzdem einige dieser Strukturen schließen, resultiert die Bildung von Borafullerenen.^[113] Borafullerene wurden in der Studie von Lange et al.^[51] nicht nachgewiesen, obwohl die Bedingungen bei der Lichtbogenverdampfung durchaus mit denen anderer Autoren^[26,42,43,49,50] vergleichbar sind.

5.2.1.2 Graphitverdampfung unter Borzusatz

In Kapitel 8.3.2 sind die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Graphitverdampfungen unter Borzusatz beschrieben. Diese wurden in Anlehnung an verschiedene Untersuchungen^[26,42-44,49,51] durchgeführt. Wie oben aufgezeigt, wird die Möglichkeit zur Darstellung von Borafullerenen durch Versetzen der Graphitelektroden mit Bor oder Borverbindungen kontrovers diskutiert.

Die in Kapitel 8.3.2 aufgeführten Ergebnisse der Verdampfungen von Graphitelektroden, die mit Bor, Borcarbid und Bornitrid dotiert waren, zeigten, daß massenspektrometrisch keine Borafullerene oder Borazafullerene nachgewiesen werden. Ein M^+ -Signal von Borafullerenen bei $m/z = 718$ oder 719 wurde in keinem Experiment gefunden. Das Isotopenmuster des M^+ -Signals von C_{60} wich in keinem Experiment wesentlich von den theoretischen Erwartungen ab (Tabelle 5.1). Die durchgeführte Untersuchung zeigte, daß die Ausbeute an Fullerenen bei steigendem Borgehalt der Elektroden sinkt. So waren bei einem Boranteil von 0.9 Massen-% 8.2 % des erhaltenen Rußes, bei einem Borgehalt von 2.2 Massen-% noch 4.4 % und bei einem Borgehalt von 3.5 Massen-% noch 0.4 % extrahierbar. Dies trifft mit Einschränkungen auch auf die Verdampfung von mit Borcarbid versetzten Elektroden zu und steht im Einklang mit den Untersuchungen von Lange et al.^[51] und Kimura et al.^[49] Der Anteil an größeren Fullerenen nimmt dagegen nicht, wie von Kimura et al.^[49] berichtet, mit steigendem Borgehalt der Graphitelektroden zu. Lange et al.^[51] konnten diese Tendenz ebenfalls nicht beobachten.

In Kapitel 5.2.1.1 wurde der Einfluß von Bor auf den Kohlenstoff-Lichtbogen diskutiert und abgeleitet, daß Bor die Bildung von Fullerenen unterdrückt. Demnach erscheinen Versuche, Borafullerene und Fullerene in Anwesenheit von Bor oder gar B_4C im Kohlenstoff-Lichtbogen darzustellen, wenig aussichtsreich. Weiterhin zeigten Lange et al.,^[51] daß der Gehalt des Lichtbogens an C_2 -Diradikalen mit steigendem Borgehalt sinkt. Diese Radikale sind von grundlegender Bedeutung bei der Bildung von Fullerenen.^[104-106,111] Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen diese Thesen.

5.2.2 Thiafullerene

5.2.2.1 Übersicht über die Möglichkeiten zur Darstellung von Thiafullerenen

Glenis et al.^[41] zeigten Hinweise für die Darstellung von Thiafullerenen auf. Die Autoren gaben an, durch Lichtbogenverdampfung von Graphitelektroden in Gegenwart von Thiophen (**16**) oder 3-Methylthiophen im Inertgas Helium Thiafullerene erhalten zu haben, in denen ein oder mehrere Kohlenstoffatome des Fullengerüsts durch Schwefelatome substituiert sind. Der entstandene Ruß wurde mit Toluol extrahiert und der erhaltene Extrakt massenspektrometrisch, UV- und fluoreszenzspektroskopisch untersucht. Massenspektrometrisch (EI, 70 eV) wurden neben den M^+ -Signalen von C_{60} und C_{70} bei $m/z = 720$ und 840 sowie deren Isotopenmuster, Signale bei $m/z = 728, 736,$

752, 760 und 816 nachgewiesen. Diese wurden als M^{*+} -Signale von Thiafullerenen der Konstitution $C_{58}S$, $C_{56}S_2$, $C_{52}S_4$, $C_{50}S_5$ und $C_{36}S_{12}$ interpretiert. Den Autoren gelang die Isolierung der Thiafullerene nicht.

An dieser Stelle möchte ich bereits eine kritische Bewertung der beschriebenen Resultate vornehmen. Der massenspektrometrische Nachweis der Thiafullerene bzw. die Interpretation der gefundenen Signale ist recht leichtfertig, da die aufgeführten Signale Einzelsignale ohne Isotopenmuster darstellen. Es ist nicht nachvollziehbar, wie die Autoren^[41] annehmen können, daß die den Signalen zugeordneten Strukturen kein Isotopenmuster erzeugen. Hierzu müßte davon ausgegangen werden, daß diese aus reinem ^{12}C und ^{32}S bestehen. Dies kann aber aufgrund der experimentellen Durchführung ausgeschlossen werden.

5.2.2.2 Graphitverdampfung unter Schwefelzusatz

5.2.2.2.1 Zugabe von Thiophen (16) zum Inertgas

Die nach Glenis et al.^[41] durchgeführten und in 8.3.3.1 beschriebenen Graphitverdampfungen unter Zugabe von Thiophen (16) zum Inertgas zeigten, daß schon eine geringe Konzentration an Thiophen (16) die Bildung von Fullerenen nahezu völlig unterbindet. Die von Glenis et al.^[41] im Massenspektrum des Rußextraktes detektierten Signale, die auf Thiafullerene zurückgehen sollen, wurden in keinem Experiment gefunden. Bei Reproduktion der von Glenis et al.^[41] verwendeten Bedingungen wurde ein Ruß erhalten, aus dem Verbindungen extrahiert wurden, die auch bei der Fluß-Pyrolyse von Thiophen (16) (Kapitel 4.4.1.1, 4.4.1.2 und 8.2.13) entstehen. Dies konnte vor allem bei hohen Konzentrationen an Thiophen (16) im Inertgas Helium beobachtet werden. Die Bildung von Fullerenen wird dabei vollständig unterdrückt und der Lichtbogen dient anscheinend nur Erzeugung einer Temperatur, die Fragmentierungsreaktionen des Thiophens (16) und Rekombinationen der entstandenen Fragmente ermöglicht.

Glenis et al.^[41] diskutierten keinen möglichen Mechanismus, der die Bildung von Thiafullerenen unter den gewählten Bedingungen erklärt. Geht man von den in Kapitel 5.1.2 vorgeschlagenen Mechanismen der Fullerenbildung bei Lichtbogenverdampfung von Graphitelektroden aus, so ist die Bildung von Fullerenen unter Zugabe von Thiophen (16) zum Inertgas ein unwahrscheinlicher Prozeß. Bei diesen Mechanismen sind C_2 -Diradikale wichtige Zwischenstufen. Sind im Inertgas in hoher Konzentration Kohlenwasserstoffverbindungen oder Heterene wie Thiophen (16) vorhanden, so werden diese durch die Energie des Lichtbogens sicherlich auch in sehr kleine Fragmente gespalten oder atomisiert. C_2 -Diradikale werden durch eine Anlagerung von Wasserstoff unter Bildung von Ethin abgesättigt. Weiterhin können andere reaktive Spezies durch Absättigung mit Wasserstoff dem Fullerenbildungsprozeß entzogen werden. Broyer et al.^[114] konnten die Bildung von Polyinen bei Zusatz

von Wasserstoff zum Inertgas bei der Laser-Graphitverdampfung nachweisen. Durch diese Vorgänge wird die Bildung von Fullerenen in thiophenhaltigem Inertgas unterbunden.

5.2.2.2 Dotierung der Graphitelektroden mit Schwefel

Bei Zugabe von Schwefel zum Verdampfungsprozeß durch Dotierung der Elektroden mit elementarem Schwefel ist kein Wasserstoff vorhanden, der den Fullerenbildungsprozeß stört, so daß die Bildung von Thiafullerenen eher zu erwarten ist. Die verwendeten Graphitelektroden wurden, wie in Kapitel 8.3.3.2 beschrieben, mit Schwefel dotiert. Dabei konnte ein atomares C-S-Verhältnis von circa 600:1 bis 100:1 realisiert werden. Die durchgeführten Experimente zeigten, daß sowohl der Größe als auch die Menge der gebildeten Fullerene mit zunehmendem Schwefelgehalt abnimmt. M^{*+} -Signale von Thiafullerenen der Konstitution $C_{58}S$ oder $C_{59}S$ wurden bei keinem der durchgeführten Experimente gefunden. Die Analyse des Isotopenmusters des M^{*+} -Signals von C_{60} ergab mit geringen Abweichungen die theoretisch erwarteten Intensitäten (Tabelle 5.1). Schwefel konnte zwar im Ruß wie auch im 1,2-Dichlorbenzol-Extrakt des Rußes nachgewiesen werden, nach Analyse der Massenspektren scheint dieser nur neben den anderen Verbindungen vorzuliegen und nicht als Assoziat bzw. Schwefel-Derivat. Das M^{*+} -Signal von S_8 und dessen Fragmentierungsschema war in den Massenspektren deutlich zu erkennen.

Hiernach hat Schwefel auf den Fullerenbildungsprozeß einen ähnlich negativen Einfluß wie Wasserstoff. Absolut ist die Störung des Bildungsprozesses jedoch nicht so ausgeprägt. Der geringere Einfluß mag auch darauf zurückzuführen sein, daß ein Teil des Schwefels zu Beginn der Verdampfung vor Zündung des Lichtbogens aus der Elektrode abdampft und so eine geringere Schwefelkonzentration im Lichtbogen gegeben ist. Wie in Kapitel 5.2.1.3 für Bor ausgeführt, könnte auch Schwefel mit radikalischen Zentren in Fullerenvorläufern wechselwirken und so die Bildung von Fullerenen und Thiafullerenen unterdrücken. Thiafullerene oder Schwefelderivate von Fullerenen lassen sich durch diese Methode nicht darstellen.

5.2.3 Azafullerene

Über die Bildung von Azafullerenen berichteten erstmalig 1992 Christian et al.,^[27] die $C_{59}N$ als $C_{59}N^+$ in der Gasphase massenspektrometrisch nachweisen konnten. Die Darstellung dieses Clusters gelang durch Beschuß von C_{60} mit einem N^+ -Ionen-Strahl.

5.2.3.1 Übersicht über die Möglichkeiten zur Darstellung von Azafullerenen

Glenis et al.^[45,46] zeigten Hinweise für die Darstellung von mit Stickstoff substituierten Fullerenen auf. Die Autoren gaben an, durch Lichtbogenverdampfung von Graphitelektroden in Gegenwart von Pyrrol (7) im Inertgas Helium Azafullerene erhalten zu haben, in denen ein oder mehrere Kohlen-

stoffatome des Fullerenengerüsts durch Stickstoffatome substituiert sind. Der erhaltene Ruß wurde mit Toluol extrahiert und der erhaltene Extrakt massenspektrometrisch, UV- und fluoreszenzspektroskopisch untersucht. Im Massenspektrum (EI, 70 eV) sind die M^{+} -Signale von C_{60} und C_{70} bei $m/z = 720$ und 840 sowie deren Isotopenmuster erkennbar. Bei höherer Einlaßtemperatur sind Signale bei $m/z = 722, 724, 728, 732, 736, 740, 744, 752, 760, 764, 772, 780, 788, 800$ und 812 in einem nahezu kontinuierlichen Massenspektrum vorhanden. Diese Signale wurden von den Autoren den folgenden Strukturen zugeordnet: $C_{59}N$, $C_{58}N_2$, $C_{56}N_4$, $C_{54}N_6$, $C_{52}N_8$, $C_{50}N_{10}$, $C_{48}N_{12}$, $C_{44}N_{16}$, $C_{40}N_{20}$, $C_{38}N_{22}$, $C_{34}N_{26}$, $C_{30}N_{30}$, $C_{26}N_{34}$, $C_{20}N_{40}$ und $C_{14}N_{46}$.

Auch an dieser Stelle möchte ich eine Einschätzung bezüglich der Zuverlässigkeit dieser Resultate vornehmen. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die im Massenspektrum gefundenen Signale auf Azafullerene zurückgehen, da diese Strukturen kein Isotopenmuster zeigen und ausschließlich Signale bei geraden m/z -Werten erkennbar sind. Es ist nahezu unmöglich, daß Fullerene oder insbesondere Heterofullerene im Massenspektrum nur Signale bei geraden m/z -Werten hervorrufen, es sei denn, sie bestünden aus reinem ^{12}C -Graphit und ^{14}N -Stickstoff. Dies kann aber aufgrund der von Glenis et al.^[45,46] beschriebenen Experimente ausgeschlossen werden.

Yu et al.^[47] verdampften Graphitelektroden in reiner Stickstoffatmosphäre mittels eines Wechselstrom-Lichtbogens. Nach Extraktion des Rußes mit Toluol wurde der Extrakt massenspektrometrisch und durch XPS untersucht. Im TOF-Massenspektrum sind die negativen Ionen von C_{60} und $C_{59}N$ als eine Doppelspitze der betreffenden Signalgruppe bei sehr starker Spreizung identifizierbar. Beide Signale sind nicht aufgelöst, obwohl sie sich um zwei Masseneinheiten unterscheiden. Das Signal von in einer Heliumatmosphäre hergestelltem C_{60} zeigt bei Spreizung keine Aufspaltung. Allerdings müßte auch bei C_{60} im Isotopenmuster ein Signal bei $m/z = 722$ erkennbar sein (Tabelle 5.1). Daher ist das Signal bei $m/z = 722$ nicht mehr als ein Hinweis auf $C_{59}N$ und der Vergleich mit dem Massenspektrum von C_{60} oberflächlich. Die Autoren^[47] diskutierten weder die Isotopenmuster der Fullerene C_{60} und $C_{59}N$ noch die Schwierigkeit des massenspektrometrischen Nachweises von $C_{59}N$ neben C_{60} . Im XPS-Spektrum läßt sich das 1s-Ionisierungspotential von Kohlenstoff und Stickstoff erkennen. Das 1s-Ionisierungspotential des Stickstoffs liegt bei 402.8 eV und das zugehörige Signal unterscheidet sich in Form und Lage von dem des molekularen Stickstoffs, der an C_{60} adsorbiert ist. Dieses Signal ist breiter und liegt bei 400.2 eV. Aus diesen Ergebnissen folgerten die Autoren u.a.,^[47] ein Azafulleren der Konstitution $C_{59}N$ dargestellt zu haben. Neben den Azafullerenen wurden große Anteile von Nanotubes oder Buckyröhren gefunden.

Pradeep et al.^[28] und Rao et al.^[48] verdampften Graphitelektroden in Gegenwart von Stickstoff oder Ammoniak in einem dynamischen Vakuum in Heliumatmosphäre. Der erhaltene Ruß wurde mit Toluol extrahiert und der Extrakt massenspektrometrisch und durch Elementaranalyse untersucht. Sowohl bei Zugabe von Stickstoff als auch von Ammoniak wurde ein Produkt erhalten, das nach Elementaranalyse Stickstoff enthält. Im Massenspektrum (EI, 70 eV) wurden neben M^{+} -Signalen

von C_{60} und C_{70} weitere Signale gefunden, denen Pradeep et al.^[28] stickstoffhaltige Fullerenstrukturen zuordneten, die teilweise aus Substitutions- und Additionsprodukten bestehen. Diese sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Tab. 5.2: Interpretation einiger Signale im Massenspektrum nach Pradeep et al.,^[28] das nach Verdampfung von Graphit in N_2 -haltiger Heliumatmosphäre erhalten wurde. Die Indizes S und A symbolisieren substituierte bzw. addierte Stickstoffatome.

m/z	Summenformel	Beschreibung
722 - 728	$C_{59}N$ bis $C_{56}N_4$	1 N_S bis 4 N_S
736	$C_{59}N_2$	1 N_S und 1 N_A
764	$C_{59}N_4$	1 N_S und 3 N_A
792	$C_{59}N_6$	1 N_S und 5 N_A
842	$C_{69}N$	1 N_S
856	$C_{69}N_2$	1 N_S und 1 N_A
868	$C_{70}N_2$	2 N_A

Eine andere Interpretation dieser Signale diskutierten Pradeep et al.^[28] nicht. Einige dieser Signale könnten auch auf Fragmentierung von C_{70} beruhen oder liegen im Isotopenmuster von C_{60} und C_{70} . Auf die Intensitäten der entsprechenden Signale gingen die Autoren ebenfalls nicht ein. Die Autoren stellten XPS-Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von N_2 auf der C_{60} -Oberfläche vor. Diese zeigen eine starke Wechselwirkung, das $N(1s)$ -Ionisierungspotential liegt bei 400.6 eV. Die XPS-Untersuchungen sollen anscheinend die Interpretation des Massenspektrums belegen. Von den aus der Graphitverdampfung erhaltenen Produkten wurden keine XPS-Analysen vorgestellt.

Heath et al.^[52] erhielten dagegen bei der Laserverdampfung von Graphit unter Zusatz von Stickstoff und Ammoniak zum Inertgas Helium ein abweichendes Ergebnis. Diese Arbeitsgruppe wies Cyanopolyine der Konstitution HC_8N , HC_7N , $HC_{10}N$ und HC_9N im TOF-Massenspektrum nach, wenn Ammoniak zugesetzt wurde. Bei Zugabe von Stickstoff wurden Dicyanopolyine $N\equiv C-(C\equiv C)_m-C\equiv N$ mit $m = 7 - 10$ aufgefunden. Grösser et al.^[53] fanden bei der Graphitverdampfung im Lichtbogen unter Zusatz von Dicyan zum Inertgas Helium ebenfalls Dicyanopolyine $N\equiv C-(C\equiv C)_m-C\equiv N$ mit $m = 3 - 7$, die teilweise isoliert und charakterisiert werden konnten.

Die Resultate von Heath et al.^[52] und Pradeep et al.^[28] sowie Rao et al.^[48] sind widersprüchlich. Da Pradeep et al.^[28] und Rao et al.^[48] neben der Interpretation des Massenspektrums keine weiteren experimentellen Beweise für die vorgeschlagenen Heterofullerenstrukturen liefern, sind diese in Anbetracht der Ergebnisse von Grösser et al.^[53] sowie von Heath et al.^[52] zumindest fragwürdig.

5.2.3.2 Graphitverdampfung unter Stickstoffzusatz

5.2.3.2.1 Zugabe von Pyrrol (7) zum Inertgas

Die nach Glenis et al.^[45,46] durchgeführten und in Kapitel 8.3.4.1 beschriebenen Graphitverdampfungen unter Zugabe von Pyrrol (7) zum Inertgas zeigten, daß schon eine geringe Konzentration an Pyrrol (7), ähnlich wie Thiophen (16), die Bildung von Fullerenen stört. Die von Glenis et al.^[45] im Massenspektrum des Rußextraktes detektierten Signale von Azafullerenen wurden in keinem Experiment gefunden. Bei Reproduktion der von Glenis et al.^[41] verwendeten Bedingungen wurde ein Ruß erhalten, aus dem neben geringen Mengen an C₆₀ auch Verbindungen extrahiert wurden, die bei der Fluß-Pyrolyse von Pyrrol (7) (Kapitel 4.1.1 und 8.2.2) entstehen. Dies konnte vor allem bei hoher Pyrrolkonzentration im Inertgas Helium beobachtet werden. Die Bildung von Fullerenen wird dabei vollständig unterdrückt und der Lichtbogen dient anscheinend nur Erzeugung einer Temperatur, die Fragmentierungsreaktionen des Pyrrols (7) und Rekombinationen der entstandenen Fragmente ermöglicht. Das Isotopenmuster des M⁺-Signals von C₆₀ entspricht dem theoretisch erwarteten (Tabelle 5.1), so daß die Bildung von Azafullerenen ausgeschlossen wurde. Die Folgerung entspricht der für Thiophen (16) in Kapitel 5.2.2.2.1 geschilderten und diskutierten.

5.2.3.2.2 Graphitverdampfung in Stickstoffatmosphäre

Von verschiedenen Arbeitsgruppen^[28,47,48] wurde über die Darstellung von Azafullerenen durch Graphitverdampfung im Inertgas Stickstoff oder in stickstoffhaltigem Inertgas berichtet. Die in Kapitel 8.3.4.2 beschriebenen Experimente führten allerdings zu einem anderen Ergebnis als Yu et al.^[47] es zeigten. Die Verwendung von Stickstoff hat im Vergleich zur Verwendung von Helium als Inertgas den Effekt, daß der extrahierbare Anteil des erhaltenen Rußes stark sinkt. Nur 0.9 % des Rußes konnten mit 1,2-Dichlorbenzol extrahiert werden. Die Bildung von Fullerenen wird stark gestört. Weiterhin wurden anhand der M⁺-Signale nur C₆₀ und C₇₀, größere Fullerene und Azafullerene dagegen nicht nachgewiesen. Das Isotopenmuster des M⁺-Signals von C₆₀ entspricht nicht ganz den theoretischen Erwartungen (Tabelle 5.1), da die Signale oberhalb von m/z = 720 zu intensiv sind. Azafullerene der Konstitution C₅₉N besäßen ein M⁺-Signal bei m/z = 722, wodurch bei deren Vorhandensein das Signal bei m/z = 722 und die bei höheren m/z-Verhältnissen intensiver würden als für reines C₆₀ erwartet. Das Signal bei m/z = 721 ist allerdings auch intensiver als für C₆₀ erwartet, so daß die beobachtete geringe Intensitätserhöhung der Signale bei m/z = 722 bis 728 nicht aussagekräftig genug ist, um ein Vorhandensein von Azafullerenen zu bestätigen. Yu et al.^[47] berichteten dagegen, daß das Signal bei m/z = 722 genauso intensiv sei wie das Signal bei m/z = 720 und schlossen daher auf die Bildung eines Azafullerens der Konstitution C₅₉N.

Die Durchführung weiterer Verdampfungen im Inertgas Stickstoff unter Variation des Druckes ließ Einzelsignale im Massenspektrum erkennen, die in der Literatur^[28] als solche von Assoziaten zwi-

schen Stickstoffmolekülen und C_{60} bzw. Azafullerenen interpretiert wurden. Da deren Intensität sehr gering war und diese auch ohne Isotopenmuster auftraten, ist es wahrscheinlicher, daß sie auf der Fragmentierung von C_{70} beruhen, da einige auch in Massenspektrum eines C_{60}/C_{70} -Gemisches zu erkennen sind. Die möglicherweise im Isotopenmuster von C_{60} und C_{70} liegenden M^{+} -Signale von $C_{59}N$ oder $C_{69}N$ als Hinweis auf diese Strukturen zu werten, wie es von Pradeep et al.^[28] beschrieben wird, ohne das Isotopenmuster von C_{60} und C_{70} zu analysieren, ist nicht gerechtfertigt.

Nach den Resultaten der vorliegenden Arbeit lassen sich Azafullerene nicht, wie von Yu et al.^[47] und Rao et al.^[48] berichtet, durch die Verwendung von Stickstoff als Inertgas bei der Graphitverdampfung darstellen. Schon in Kapitel 5.2.3.1 wurde erwähnt, daß die von Heath et al.^[52] durchgeführten Verdampfungen von Graphit in einem Helium-Stickstoff-Gemisch nicht zur Bildung von Azafullerenen führten. Heath et al.^[52] detektierten bei ihren Untersuchungen Dicyanopolyline. Demnach werden durch diese Untersuchung unter dem Aspekt der Azafullerenbildung die Ergebnisse von Heath et al.^[52] bestätigt. Die Ausbeuten an Fullerenen sinken im Vergleich zur Verwendung von Helium als Inertgas stark. Dies ist verständlich, da das Inertgas bei der Bildung von Fullerenen Stoßenergie von Intermediaten aufnimmt. Sind die Kühlraten und Temperaturen nicht optimal, bilden sich keine Fullerene.^[106]

5.2.4 Diskussion

Die Verdampfungen von Graphitelektroden unter verschiedenen Bedingungen zeigten, daß die verwendete Methode sich zwar gut zur Darstellung von Fullerenen eignet, aber Heterofullerene mit Stickstoff, Schwefel oder Bor als Heteroatom nicht zugänglich sind, obwohl verschiedene Arbeitsgruppen sie durch diese Methode hergestellt haben wollen.

Die von verschiedenen Autoren^[42-44] beschriebene Darstellung von Borafullerenen durch Verdampfung borhaltiger Elektroden gelang nicht. Die vorliegende Untersuchung zeigte, daß die Ausbeute an Fullerenen durch Bor oder Borverbindungen verringert wird, was im Einklang mit den Untersuchungen einiger Autoren^[49,51] steht.

Glenis et al.^[41] beschrieben die Darstellung von verschiedenen Thiafullerenen durch Graphitverdampfung in thiophenhaltiger Heliumatmosphäre. In der vorliegenden Arbeit konnte deren Ergebnis nicht bestätigt werden. Es wurde gefunden, daß durch Thiophen (**16**) die Bildung von Fullerenen stark vermindert wird und sich aus Thiophen (**16**) Pyrolyseprodukte bilden, wie sie in Kapitel 4.4.1.1, 4.4.1.2 und 8.2.13 beschrieben sind. Hummelen et al.^[19] stellten die Ergebnisse von Glenis et al.^[41] ebenso in Frage, die hauptsächlich auf der recht leichtfertigen Interpretation der erhaltenen Massenspektren basieren. Die Verdampfung schwefelhaltiger Graphitelektroden führt ebenfalls nicht zu Thiafullerenen. Gleichfalls wurde festgestellt, daß Schwefel die Ausbeuten an Fullerenen herabsetzt.

Die Darstellung von Azafullerenen durch Zugabe von Pyrrol (**7**) zum Inertgas nach Glenis et al.^[45,46] konnte durch die vorliegende Untersuchung nicht bestätigt werden. Hier wurden ähnliche Effekte gefunden, wie sie in der vorliegenden Arbeit für den Zusatz von Thiophen (**16**) zum Inertgas beschrieben sind. Deren Resultate beruhen zum Großteil auf der recht leichtfertigen Interpretation der erhaltenen Massenspektren. Bei der Verdampfung von Graphitelektroden in Stickstoffatmosphäre, wie sie Yu et al.^[47] und Rao et al.^[48] beschrieben oder in einer Stickstoff-Helium-Atmosphäre, wie sie Pradeep et al.^[28] durchgeführte, ließen sich im Gegensatz zu den genannten Untersuchungen keine Azafullerene nachweisen.

Jegliche Verunreinigung des Inertgases Helium beeinflusst die Bildung von Fullerenen negativ. Wasserstoff besitzt hier einen besonders starken Einfluß. Die übrigen Verunreinigungen in Form von Stickstoff, Schwefel und Bor stören die Fullerenbildung ebenfalls. Da in keinem der Experimente Heterofullerene erhalten wurden, zumindest die Azafullerene jedoch über Derivatisierung^[17-21] von C₆₀ und C₇₀ zugänglich sind, ist eine Analyse der Stabilität von verschiedenen Fullerenstrukturen interessant. An dieser kann möglicherweise abgeleitet werden, aus welchen Gründen die bekannten Heterofullerene sich nicht unter den Bedingungen des Kohlenstoff-Lichtbogens bilden.

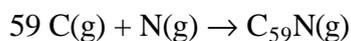
5.3 Abschätzung der Stabilität von C₆₀ und von Heterofullerenen anhand semiempirischer und *ab initio*-Rechenmethoden

Eine Abschätzung der thermodynamischen Stabilität verschiedener Fullerenstrukturen kann durch Vergleich der Bildungsenthalpien ΔH_f° oder der Atomisierungsenthalpien ΔH_a° erfolgen.^[56] Der Vergleich der Stabilität von Heterofullerenen unter Bezugnahme auf ΔH_f° ist problematisch, da verschiedene thermodynamische Zustände miteinander verglichen werden.^[55]

ΔH_f° gilt für die Reaktion:



ΔH_a° ist dagegen durch die Reaktion:



definiert. Bei Anwendung der Atomisierungsenthalpie ist der thermodynamische Zustand der Reaktanden einheitlich. Bei der Berechnung der Atomisierungsenthalpie werden weiterhin die experimentellen Bedingungen besser berücksichtigt, da bei der Verdampfung der Graphitelektroden zunächst ein einatomiges oder aus kleinen Radikalen bestehendes Gas entsteht, aus denen sich durch Zusammenlagerung fullerenartige Clusterstrukturen bilden, die sich zu Fullerenen umlagern. Diese für die Bildung von Fullerenen relevanten Prozesse finden in der Gasphase statt. Anhand dieser theoretischen Vorüberlegungen sollte ΔH_a° für die Abschätzung der thermodynamischen Stabilität besser geeignet sein.

Bezogen auf die Reaktion in der Gasphase: $n C + m X \rightarrow C_n X_m$ kann die Atomisierungsenthalpie ΔH_a° nach Gleichung (5) berechnet werden:^[54]

$$\Delta H_a^\circ (C_n X_m) = \Delta H_f^\circ (C_n X_m) - n\Delta H_f^\circ (C) - m\Delta H_f^\circ (X) \quad (5)$$

Es ist offensichtlich, daß ΔH_a° einen negativen Wert besitzen sollte. Je kleiner dieser Wert ist, desto größer ist die thermodynamische Stabilität der betrachteten Verbindung.

5.3.1 Semiempirische Berechnungen

Die benötigten Werte für die Bildungsenthalpien der Fullerenstrukturen sowie der einzelnen Atome wurden durch semiempirische Rechnungen auf AM1- und PM3-Niveau unter Verwendung des Programmpaketes MOPAC 93^[115] erhalten. Die Bildungsenthalpien ΔH_f , Atomisierungsenthalpien ΔH_a , die Differenz der Atomisierungsenthalpien zu C_{60} $\Delta E(C_{60})$, HOMO-Energien und HOMO-LUMO-Abstände nach AM1 sind für einige Fullereine in Tabelle 5.3 zusammengefaßt.

Tab. 5.3: Bildungsenthalpien ΔH_f , Atomisierungsenthalpien ΔH_a , Differenz der Atomisierungsenthalpien zu C_{60} $\Delta E(C_{60})$, HOMO-Energien und HOMO-LUMO-Abstände nach AM1 von C_{60} und einigen Heterofullerenen.

Verbindung	ΔH_f [kJ mol ⁻¹]	ΔH_a [kJ mol ⁻¹]	$\Delta E(C_{60})$ [kJ mol ⁻¹]	ϵ^{SCF} HOMO [eV]	HOMO - LUMO Abstand [eV]
C_{60}	4069.44	-42420.06		-9.64	6.70
$C_{59}NH$	4024.26	-42694.43	-274.37	-9.18	6.22
$C_{59}N$	4055.35	-42400.34	19.72	-9.29 (SOMO)	6.55 (SOMO-LUMO)
$C_{58}S$	4250.25	-41076.33	1343.73	-9.32	6.39
$C_{59}S$	3973.21	-42128.20	291.86	-8.83	5.98
$C_{58}BN$	4003.05	-42245.59	174.47	-9.39	6.42
$C_{59}BH$	3982.44	-42518.00	-97.94	-9.35	6.49
$C_{59}B$	4063.97	-42218.47	201.59	-9.73 (SOMO)	7.11 (SOMO-LUMO)

Anhand der Atomisierungsenthalpien kann die thermodynamische Stabilität der Fullerenstrukturen wie folgt abgeschätzt werden: $C_{59}NH > C_{59}BH > C_{60} > C_{59}N > C_{58}BN > C_{59}B > C_{59}S > C_{58}S$. Danach ist C_{60} um 274 kJ mol⁻¹ instabiler als $C_{59}NH$, aber um 1344 kJ mol⁻¹ stabiler als $C_{58}S$.

Die Lage des HOMOs (ϵ^{SCF}) ist als ein Maß für die Reaktivität gegenüber Elektrophilen anzusehen. Beim Angriff eines polarisierbaren Elektrophils tritt das HOMO mit dem LUMO des Elektrophils in Wechselwirkung. Die Aktivierungsenergie für diese Reaktion wird durch die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Orbitalen bestimmt. Daher wird diese bei Verbindungen am geringsten sein, die ein energiereiches HOMO besitzen.^[15] Danach zeigt sich C_{60} am stabilsten gegenüber Elektrophilen. Die Leichtigkeit eines elektrophilen Angriffs nimmt darauf in der Reihe $C_{58}BN$, $C_{59}BH$, $C_{58}S$, $C_{59}NH$ und $C_{59}S$ zu. Das Radikal $C_{59}N$ ist leichter elektrophil anzugreifen als das Radikal $C_{59}B$.

Nach der HOMO-LUMO-Lücke, deren Größe im Allgemeinen als ein Maß für die chemische Stabilität einer Verbindung angesehen werden kann, ist C_{60} am stabilsten gefolgt von $C_{59}BH$, $C_{59}BN$, $C_{58}S$, $C_{59}NH$ und $C_{59}S$. Die Radikale $C_{59}N$ und $C_{59}B$ werden hier nicht betrachtet, da diese Strukturen nur SOMO-LUMO-Lücken aufweisen.

Andreoni et al.^[116] untersuchten die elektronische Struktur von $C_{59}N$ und $C_{59}B$. Sie fanden, daß die Deformation des Fullerenengerüsts auf die Umgebung des Heteroatoms beschränkt ist. Daher werden in Abbildung 5.2 nur die Bindungslängen in der Umgebung des Heteroatoms nach AM1-Rechnungen dargestellt.

Die relative Instabilität von $C_{58}S$ wird auf der Größe des Schwefelatoms beruhen, das zwei Kohlenstoffatome substituiert, wodurch die Fullerenstruktur stark gestört wird. Die Konstitution ist eine andere als in C_{60} : Das Schwefelatom substituiert eine C_2 -Einheit, wodurch zwei sechsgliedrige Ringe in zwei fünfgliedrige umgewandelt werden (Abbildung 5.2). Diese Strukturveränderung hat zu Folge, daß vier fünfgliedrige Ringe anelliert sind, was der IPR widerspricht. Die Bindungslängen im Bereich des Schwefelatoms sind mit 191 pm um bis zu 45 pm gegenüber C_{60} aufgeweitet. Diese energetisch ungünstige Struktur wurde berechnet, da Glenis et al.^[41] über deren massenspektrometrischen Nachweis berichteten. Allerdings ist bei $C_{58}S$ der HOMO-LUMO-Abstand relativ groß und das HOMO liegt energetisch relativ niedrig, was für eine gewisse Stabilität sprechen würde. $C_{59}S$ ist bei Betrachtung der Atomisierungsenthalpie, ϵ^{SCF} (HOMO) und der HOMO-LUMO-Lücke relativ instabil. Auch hier zeigt sich eine aufgrund der Größe des Schwefelatoms starke Aufweitung der Bindungslängen auf 162 - 172 pm um bis zu 26 pm gegenüber C_{60} (Abbildung 5.2). Kurita et al.^[117] konnten ebenfalls nach semiempirischen Methoden die Instabilität des Thiafullerens $C_{59}S$ sowie die Aufweitung der Fullerenstruktur aufgrund der Größe des Schwefelatoms beziehungsweise der großen C-S-Bindungslänge zwischen 201 und 216 pm zeigen.

Die Fullerenderivate $C_{59}NH$ und $C_{59}BH$ weisen bei Betrachtung der Atomisierungsenthalpie eine große Stabilität auf, wobei das Hydroazafulleren stabiler als das Hydroborafulleren ist. Die relative Stabilität dieser Fullerenderivate ist durch den Abbau von Spannungsenergie charakterisiert.

Die π -orbital-axis-vector-(POAV)-Analyse korreliert die Spannungsenergie mit der Abweichung von der Geometrie der sp^2 -Hybridisierung.^[118] Der POAV ist so definiert, daß er mit allen drei σ -Bindungen eines konjugierten, sp^2 -hybridisierten C-Atoms den gleichen Winkel $\Theta_{\sigma\pi}$ bildet. In einem planaren π -System mit sp^2 -hybridisierten C-Atomen beträgt er 90° , in C_{60} dagegen 101.64° .^[10] Die Spannungsenergie von Fullerenen ist der Abweichung des Winkels $\Theta_{\sigma\pi}$ von 90° proportional.^[119] In den Fullerenderivaten $C_{59}NH$ und $C_{59}BH$ ist ein Kohlenstoffatom sp^3 -hybridisiert, wodurch nicht nur lokal, sondern auch im Gesamtmolekül die Spannung verringert wird.^[120] Zudem weichen die Bindungslängen um das Heteroatom Stickstoff nur wenig von denen

des C_{60} ab (Abbildung 5.2), die Abweichung ist gegenüber C_{60} bei $C_{59}BH$ deutlich größer als bei $C_{59}NH$. Die Abweichung der Bindungslängen beträgt gegenüber C_{60} um das Stickstoffatom 1 pm, um das Boratom dagegen 9 pm. ΔH_a von $C_{59}BH$ ist etwas ungünstiger als von $C_{59}NH$.

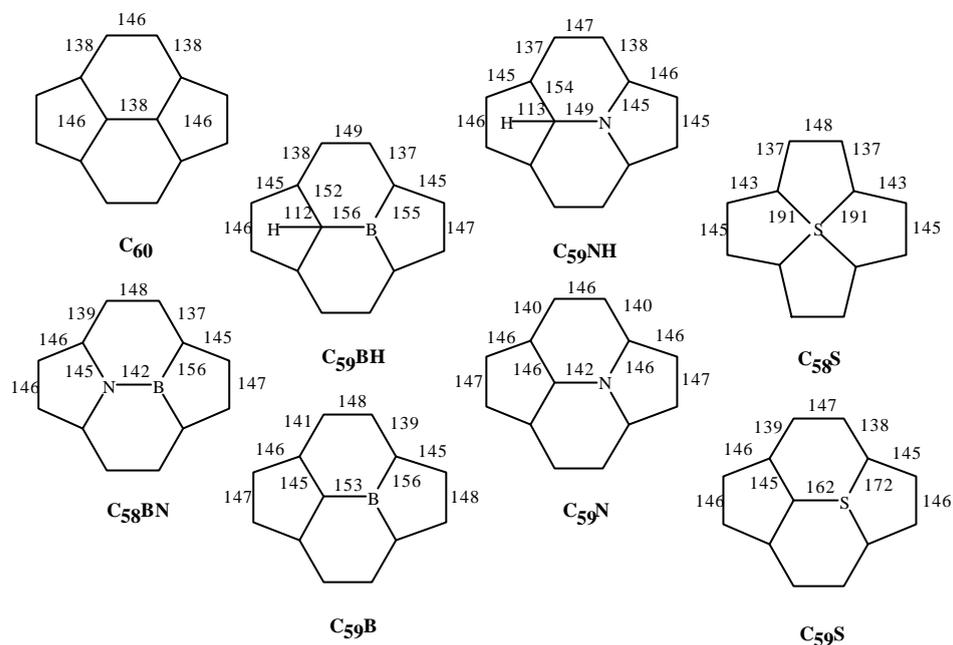


Abb. 5.2: Strukturelemente vom Fulleren C_{60} und von heteroatomhaltigen Analoga. Bindungslängen nach AM1-Rechnungen in pm. Nicht bezeichnete Bindungen weisen eine Länge entsprechend der Symmetrie auf.

Wang et al.^[121] beschrieben, daß die Boranaloga ($C_{59}B$ und $C_{58}B_2$) von C_{60} thermodynamisch stabiler seien als die Stickstoffanaloga ($C_{59}N$ und $C_{58}N_2$). Die Autoren beziehen sich bei dieser Einstufung auf Bildungsenthalpien, die nach Hückel-Molekülorbital-(HMO)-Rechnungen erhalten wurden. Die hier gefundenen Ergebnisse widersprechen dem: Die Stickstoffanaloga ($C_{59}N$ und $C_{59}NH$) sind thermodynamisch stabiler als die Boranaloga ($C_{59}B$ und $C_{58}BH$) unter Bezugnahme auf die Atomisierungsenthalpien. Auch MNDO-Ergebnisse^[54] stehen mit diesen Befunden aus AM1-Rechnungen im Einklang. Die Bindungslängen im Bereich des Heteroatoms weisen bei $C_{59}N$ kaum eine Abweichung gegenüber C_{60} auf, wohingegen die Bindungen im Bereich des Boratoms in $C_{59}B$ gegenüber C_{60} bis zu 15 pm aufgeweitet sind (Abbildung 5.2). Ähnliches ist auch bei den hydrierten Verbindungen beobachtbar, zusätzlich wird jedoch durch das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom gegenüber C_{60} Spannungsenergie abgebaut,^[120] wodurch diese Strukturen stabilisiert werden.

Das zu C_{60} isoelektronische $C_{58}BN$ ist nach der Atomisierungsenthalpie weniger stabil als $C_{59}BH$, $C_{59}NH$ und C_{60} . Dies ließe sich durch den fehlenden Abbau an Spannungsenergie erklären, durch den $C_{59}BH$ und $C_{59}NH$ stabilisiert werden. Die Struktur von $C_{58}BN$ ist insbesondere um das Boratom deformiert (Abbildung 5.2), was die Destabilisierung gegenüber C_{60} erklären kann. Die Bin-

dungen sind gegenüber C_{60} um das Boratom um bis zu 10 pm aufgeweitet. Diese Einstufung zeigt sich auch bei Betrachtung der HOMO-Energie sowie der HOMO-LUMO-Lücke.

Die semiempirischen Rechenmethoden AM1, PM3 und MNDO ergeben zu hohe Werte für die Bildungsenthalpie von C_{60} , diese Rechenmethoden überschätzen die Spannungsenergie in den Fullerenstrukturen.^[54] Kalorimetrisch bestimmten Beckhaus et al.^[122] für C_{60} einen experimentellen Wert von $2449.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $\Delta H_{f(\text{gas})}^{\circ}$. Das PM3-Verfahren ergibt für C_{60} die genauesten Werte, allerdings wird die Bildungsenthalpie immer noch 944 kJ mol^{-1} zu hoch eingeschätzt. Da in diesem Rechenverfahren Bor nicht parametrisiert ist, kann es nicht für einen allgemeinen Vergleich herangezogen werden. Daher können die borhaltigen Fullerenanaloge nicht auf PM3-Niveau mit den übrigen verglichen werden. Die Bildungsenthalpien ΔH_f , Atomisierungsenthalpien ΔH_a , Differenz der Atomisierungsenthalpien zu C_{60} $\Delta E(C_{60})$, HOMO-Energien und HOMO-LUMO-Abstände nach PM3 sind für einige Fullereine in Tabelle 5.4 zusammengefaßt.

Tab. 5.4: Bildungsenthalpien ΔH_f , Atomisierungsenthalpien ΔH_a , Differenz der Atomisierungsenthalpien zu C_{60} $\Delta E(C_{60})$, HOMO-Energien und HOMO-LUMO-Abstände nach PM3 von C_{60} und einigen Heterofullerenen.

Verbindung	ΔH_f° [kJ mol ⁻¹]	ΔH_a° [kJ mol ⁻¹]	$\Delta E(C_{60})$ [kJ mol ⁻¹]	ϵ^{SCF} HOMO [eV]	HOMO - LUMO Abstand [eV]
C_{60}	3393.39	- 44583.09		-9.48	6.59
$C_{59}\text{NH}$	3291.64	- 44758.84	-175.75	-8.98	6.07
$C_{59}\text{N}$	3330.86	- 44501.63	81.46	-8.89 (SOMO)	6.16 (SOMO-LUMO)
$C_{58}\text{S}$	3599.92	- 43151.55	1431.54	-9.20	6.33
$C_{59}\text{S}$	3419.43	- 44131.64	451.45	- 8.45	5.59

Für die berechneten schwefel- und stickstoffhaltigen Fullerenanaloge ergeben sich auf PM3-Niveau die gleichen Trends wie in den AM1-Untersuchungen. Die Energiedifferenz gegenüber C_{60} liegt bei den betrachteten Strukturen in einem ähnlichen Bereich. $C_{59}\text{N}$ ist allerdings deutlicher als bei der AM1-Abschätzung gegenüber C_{60} destabilisiert.

5.3.2 *Ab initio*-Berechnungen

Das Konzept der Einschätzung der Stabilität von Fullerenstrukturen nach Atomisierungsenthalpien^[54-56] kann auf die Ergebnisse der *ab initio*-Berechnungen angewendet werden, indem die Hartree-Fock-Energien der Fullerenstrukturen mit der Summe der Hartree-Fock-Energie der die Fullerenstruktur bildenden Atome nach Gleichung (6) verglichen werden. Die resultierende Energiedifferenz kann als Atomisierungsenergie nach Hartree-Fock ($\Delta E(\text{HF})_a$) bezeichnet werden.

$$\Delta E(\text{HF})_a (C_n X_m) = E(\text{RHF})(C_n X_m) - nE(\text{UHF})(C) - mE(\text{UHF})(X) \quad (6)$$

Je negativer der Wert für $\Delta E(\text{HF})_a$ ist, desto größer sollte die thermodynamische Stabilität der betrachteten Verbindung sein.

Die erforderlichen Energien wurden durch *ab initio*-Berechnungen mit dem Programmpaket GAUSSIAN 94^[123] und dem Basissatz 6-31G* erhalten. Die Hartree-Fock-Energien $E(\text{RHF})/6\text{-}31\text{G}^*$, die Atomisierungsenergie nach Hartree-Fock $\Delta E(\text{HF})_a$ und die Differenz der Atomisierungsenergien zu C_{60} $\Delta E(\text{C}_{60})$ sind für einige Fullerene in Tabelle 5.5 zusammengefaßt. Die Radikale C_{59}B sowie C_{59}N konnten mit der zur Verfügung stehenden Rechenkapazität nicht optimiert werden.

Tab. 5.5: Hartree-Fock-Energien $E(\text{RHF})/6\text{-}31\text{G}^*$, Atomisierungsenergie nach Hartree-Fock $\Delta E(\text{HF})_a$ und Differenz der Atomisierungsenergien zu C_{60} $\Delta E(\text{C}_{60})$ von C_{60} und einigen Heterofullerenen.

Verbindung	Hartree-Fock-Energie $E(\text{RHF})/6\text{-}31\text{G}^*$ [a.u.]	$\Delta E(\text{HF})_a$ [a.u.]	$\Delta E(\text{C}_{60})$ [kJ mol ⁻¹]
C_{60}	-2271.8303893	-10.9787698	
C_{59}NH	-2288.9852018	-11.0704318	-240.66
C_{58}S	-2593.4194229	-10.4535664	1378.92
C_{59}S	-2631.3828599	-10.7361432	637.02
C_{58}BN	-2275.2737213	-11.0160073	-97.77
C_{59}BH	-2259.2434276	-11.0523983	-193.31

Anhand der Atomisierungsenergie nach Hartree-Fock $\Delta E(\text{HF})_a$ bei Verwendung des Basissatzes 6-31G* kann die Stabilität der betrachteten Fullerenstrukturen wie folgt beschrieben werden: $\text{C}_{59}\text{NH} > \text{C}_{59}\text{BH} > \text{C}_{58}\text{BN} > \text{C}_{60} > \text{C}_{59}\text{S} > \text{C}_{58}\text{S}$. Bis auf die Einordnung von C_{58}BN wird diese Abfolge auch nach AM1-Rechnungen erhalten.

Da Andreoni et al.^[116] für einige Heterofullerene zeigen konnten, daß sich die strukturelle Deformation gegenüber C_{60} auf die nähere Umgebung des Heteroatoms beschränkt, sind in Abbildung 5.3 nur entsprechende Bereiche von Fulleren- und Heterofullerenstrukturen mit Angabe der Bindungslängen in pm nach HF/6-31G*-Rechnungen dargestellt.

Für das Fulleren C_{60} ergeben sich nach HF/6-31G* gegenüber AM1 leichte Veränderungen der Bindungslängen um maximal 1 pm.

Wie schon nach AM1 abgeleitet, sind die Thiafullerene C_{58}S und C_{59}S nach HF/6-31G* ebenfalls die instabilsten Strukturen, was sich durch die strukturelle Deformation aufgrund der Größe des Schwefelatoms ergibt. Nach HF/6-31G* sind die Bindungslängen gegenüber C_{60} in C_{58}S um bis zu 46 pm aufgeweitet. Die Destabilisierung gegenüber C_{60} ist nach HF/6-31G* mit 1379 kJ mol⁻¹ nur

unwesentlich größer als nach AM1. Für $C_{59}S$ ergibt sich nach HF/6-31G* ebenfalls eine Aufweitung der Bindungslängen von bis zu 40 pm gegenüber C_{60} . Die strukturelle Deformation ist somit nach HF/6-31G* deutlich größer als nach AM1, was sich auch in der deutlich größeren Destabilisierung mit 637 kJ mol^{-1} gegenüber C_{60} widerspiegelt.

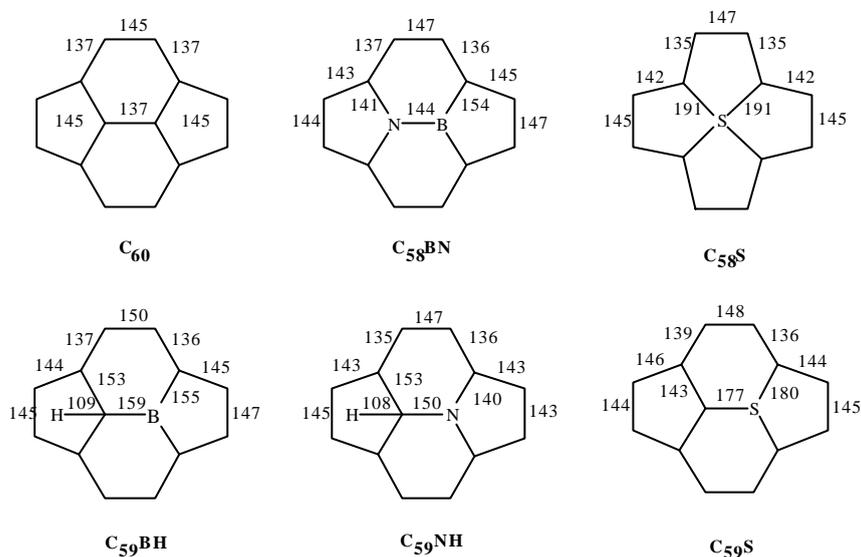


Abb. 5.3: Strukturelemente vom Fulleren C_{60} und von heteroatomhaltigen Analoga. Bindungslängen nach HF/6-31G*-Rechnungen in pm. Nicht bezeichnete Bindungen weisen eine Länge entsprechend der Symmetrie auf.

Nach HF/6-31G* läßt sich ebenfalls die Tendenz ableiten, daß durch Vorhandensein eines sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms die Spannungsenergie in der Fullerenstruktur verringert wird.^[120] Dies ist an der erhöhten Stabilität der Verbindungen $C_{59}BH$ und $C_{59}NH$ gegenüber C_{60} abzuleiten. Die Bindungslängen um den sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff und das Heteroatom sind um bis zu 10 pm gegenüber C_{60} aufgeweitet. Die strukturelle Deformation um das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom ist bei den Strukturen $C_{59}NH$ und $C_{59}BH$ vergleichbar groß, wohingegen sich die Bindungslängen um das Stickstoffatom gegenüber C_{60} um bis zu 5 pm verkleinern um das Boratom dagegen um bis zu 10 pm vergrößern. Tendenziell wird dieser Zusammenhang auch nach AM1 gefunden. Die Stabilisierung von $C_{59}NH$ gegenüber C_{60} mit 241 kJ mol^{-1} nach HF/6-31G* ist vergleichbar mit dem Wert, der AM1 gefunden werden. Für $C_{59}BH$ ist die Stabilisierung gegenüber C_{60} nach HF/6-31G* mit 193 kJ mol^{-1} um ca. 100 kJ mol^{-1} größer als nach AM1.

Die strukturelle Deformation von $C_{58}BN$ ist nach HF/6-31G* um das Boratom ähnlich groß wie nach AM1. Hier sind die Bindungslängen um 9 pm gegenüber C_{60} aufgeweitet. Die C-N-Bindungen sind nach HF/6-31G* dagegen stärker kontrahiert als nach AM1. Gegenüber C_{60} sind diese um 4 pm verkürzt. Die Rechenmethoden bewerten die strukturelle Deformation von $C_{58}BN$ gegenüber C_{60} unterschiedlich. Nach HF/6-31G* ist $C_{58}BN$ gegenüber C_{60} um ca. 100 kJ mol^{-1} stabilisiert, wohingegen nach AM1 $C_{58}BN$ gegenüber C_{60} um ca. 175 kJ mol^{-1} destabilisiert ist.

5.3.3 Diskussion

Nach der AM1-Abschätzung sind die Heterofullerene instabiler als C_{60} , sofern nicht durch Vorhandensein eines sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms wie bei $C_{59}NH$ oder $C_{59}BH$ Spannungsenergie abgebaut werden kann. Anhand der Atomisierungsenergie nach HF/6-31G* ($\Delta E(HF)_a$) sind nur die Thiafullerene deutlich gegenüber C_{60} destabilisiert, die übrigen Fullerene sind gegenüber C_{60} stabilisiert. Nach HF/6-31G* werden die experimentellen Befunde weniger gut wiedergegeben als nach AM1. Dabei sollte berücksichtigt werden, daß die radikalischen Strukturen $C_{59}B$ und $C_{59}N$ nicht optimiert werden konnten, was die Aussage dieser Berechnungen einschränkt, da der Einfluß des Heteroatoms nicht ohne ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom analysiert werden kann. Möglicherweise ist aufgrund der Vernachlässigung der Elektronenkorrelation nach HF das Ergebnis dieser Abschätzung nicht sehr genau.

Daher ist anzunehmen, daß Heterofullerene in einem Prozeß, in dem die Bildung parallel zu C_{60} abläuft, nicht oder nur in sehr geringen Mengen gebildet werden, sofern die Verteilung der Elemente einer thermodynamischen Kontrolle unterliegt. Bei den Fullerenen der Konstitution $C_{59}NH$ und $C_{59}BH$ muß der Schluß gezogen werden, daß deren Bildung thermodynamisch gegenüber C_{60} zwar bevorzugt ist, durch den im System vorhandenen Wasserstoff aber die Bildung von Fullerenen generell stark unterdrückt wird, so daß auch die Bora- oder Aza-Derivate – wenn überhaupt – nur in geringsten, nicht nachweisbaren Mengen gebildet werden.

Neben den thermodynamischen Faktoren, die die Bildung von Fullerenen und Heterofullerenen beeinflussen können, wurden schon andere aufgeführt, die einen Einfluß auf den Bildungsprozeß der Fullerene hatten. Es wurde der Einfluß von Bor als Graphitisierungskatalysator nach Seraphin et al.^[112] diskutiert sowie der Einfluß von Bor auf den Gehalt des Lichtbogens an C_2 -Diradikalen nach Lange et al.^[51] beschrieben, die Hauptbildungseinheiten^[104-106,111] für Kohlenstoff-Nanostrukturen sind. Der negative Einfluß anderer Heteroatome wie Schwefel oder Stickstoff auf den Fullerenbildungsprozeß wurde anhand dieser Untersuchung ebenfalls abgeleitet. Weiterhin wurde aufgezeigt, daß Wasserstoff die radikalischen Strukturen, die bei der Bildung von Fullerenen von großer Bedeutung sind, absättigt und so den Fullerenbildungsprozeß unterbricht. Daher ist unabhängig von den thermodynamischen Faktoren die Bildung von Heterofullerenen bei der Graphitverdampfung in heteroatomhaltiger Atmosphäre unwahrscheinlich. Somit muß angenommen werden, daß die Bildung von Heterofullerenen ähnlich wie die Bildung von Fullerenen^[103] einer kinetischen und nicht thermodynamischen Kontrolle unterliegt.

5.4 Zusammenfassung

Die im Kapitel 5 beschriebenen Experimente zur Graphitverdampfung unter verschiedenen Bedingungen zeigten, daß sich nur Fullerene durch diese Methode gut darstellen lassen, Heterofullerene dagegen nicht zugänglich sind. Die Graphitverdampfungen in bor-, schwefel- und stickstoffhaltiger Heliumatmosphäre führten weder zu Bora-, Boraza-, Thia- noch zu Azafullerenen. Die Anwesenheit von Heteroatomen oder Wasserstoff hatte zudem zur Folge, daß die Ausbeute an Fullerenen geringer wurde oder sie nicht mehr nachgewiesen werden konnten.

Die Analyse der Stabilität verschiedener Heterofullerene im Vergleich zu C_{60} durch quantenchemische Methoden konnte die experimentellen Befunde nur eingeschränkt unterstützen. Nach den AM1-Ergebnissen konnte die thermodynamische Stabilität der Fullerenstrukturen wie folgt abgeschätzt werden: $C_{59}NH > C_{59}BH > C_{60} > C_{59}N > C_{58}BN > C_{59}B > C_{59}S > C_{58}S$. Somit sind die Heterofullerene instabiler als C_{60} , sofern nicht durch sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome Spannungsenergie abgebaut werden kann. Die stickstoffsubstituierten Fullerene sind thermodynamisch stabiler als die Boraderivate. Anhand der Atomisierungsenergie nach Hartree-Fock $\Delta E(HF)_a$ bei Verwendung des Basissatzes 6-31G* ließ sich die Stabilität der betrachteten Fullerenstrukturen wie folgt beschreiben: $C_{59}NH > C_{59}BH > C_{58}BN > C_{60} > C_{59}S > C_{58}S$. Bis auf die Einordnung von $C_{58}BN$ wurde diese Abfolge auch nach AM1-Rechnungen erhalten. Nach diesen Ergebnissen hätten zumindest einige Heterofullerene durch Graphitverdampfung zugänglich sein müssen.

Daher wurde abgeleitet, daß die Bildung von Heterofullerenen nicht einer thermodynamischen Kontrolle unterliegt, sondern kinetische Faktoren einen größeren Einfluß besitzen. So wurde beschrieben, daß Heteroatome und insbesondere Wasserstoff mit radikalischen Strukturen, die bei der Bildung von Fullerenen als Intermediate auftreten, wechselwirken oder reagieren. Dadurch wird die Bildung von Fullerenen gestört und die von Heterofullerenen vermieden.

6 Diskussion und Ausblick

In dieser Arbeit sollte das Anellierungsverhalten von Heterarenen untersucht werden. Der Ablauf der Anellierung und die Möglichkeiten zur thermischen Fusion von Heterocyclen standen dabei im Mittelpunkt der Untersuchungen.

In einem Temperaturbereich zwischen 500 und 1000 °C wurden Fluß-Pyrolysen mit Argon als Trägergas durchgeführt und das erhaltene Pyrolysat durch GC-MS-Analyse sowie durch Direkteinlaß-Massenspektrometrie analysiert. Thiophen (**16**) und Benzo[b]thiophen (**17**) wurden in dem gesamten Temperaturbereich untersucht, die übrigen Verbindungen bei 900 °C. Chinolin (**11**) wurde zusätzlich

bei 1100 °C und Furan zusätzlich bei 800 °C pyrolysiert. Das Anellierungsverhalten von Thiophen (**16**) wurde zudem im gesamten Temperaturbereich mit Helium als Trägergas bestimmt.

Durch die verwendete Untersuchungsmethode war eine produktorientierte Diskussion der Sekundärreaktionen anhand von aus der Literatur bekannten Primärreaktionen und Fragmentierungen der Edukte im Massenspektrometer möglich. Insbesondere durch die Untersuchung des Anellierungsverhaltens von Thiophen (**16**) und Benzo[b]thiophen (**17**) konnte gezeigt werden, daß die Fragmentierung bei der Fluß-Pyrolyse durch eine Abstraktion von Wasserstoffatomen eingeleitet wird, was aus den bei niedrigen Temperaturen (um 800 °C) gebildeten Kondensationsprodukten abgeleitet wurde. Bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur setzt die Fragmentierung des Grundgerüsts ein, so daß Produkte gefunden werden, die sich aus dem Grundgerüst und den gebildeten Fragmenten zusammensetzen. Bei hoher Pyrolysetemperatur (900 bis 1000 °C) überwiegt die Bildung von PAKs, was eine nahezu vollständige Fragmentierung der Grundgerüste erfordert. Heteroatome finden sich bei hohen Pyrolysetemperaturen überwiegend in kleinen leichtflüchtigen Fragmenten. Je nach der Stabilität der zu pyrolysierenden Substanz verändern sich die gefundenen Temperaturbereiche. So konnten bei der Pyrolyse von Furan (**13**) schon bei 800 °C keine sauerstoffhaltigen PAKs nachgewiesen werden. Ähnliches wurde auch bei der Pyrolyse von Benzo[b]furan (**14**) beobachtet.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß das Heteroatom das Anellierungsverhalten deutlich prägt. Schwefelhaltige Fragmente zeigen eine Anellierung unter Bildung schwefelhaltiger PAKs, wohingegen stickstoffhaltige Fragmente überwiegend Substitutionsreaktionen unter Bildung von Cyanoderivaten eingehen.

In manchen Fällen konnte allerdings nicht genau ermittelt werden, wie sich einige der gefundenen Produkte bilden. Als Beispiel seien die Cyanoderivate von PAKs genannt, bei denen sich nicht immer eindeutig entscheiden läßt, ob sie durch Anellierung von Kohlenwasserstoff-Fragmenten an Benzotrinitril (**26**) oder durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine CN-Gruppe am bestehenden PAK-Gerüst entstanden sind. Zur Lösung dieser Probleme hätte für jedes Edukt ein Temperaturprofil gemessen werden müssen, wie es für Thiophen (**16**) und Benzo[b]thiophen (**17**) durchgeführt wurde. Dieses Vorgehen wäre mit der vorhandenen experimentellen Ausstattung zu aufwendig gewesen.

Eine bessere Möglichkeit wäre die Kopplung einer Pyrolyseapparatur mit einem GC-MS-Gerät gewesen. Die Fluß-Pyrolyse könnte bei sukzessiver Erhöhung der Pyrolysetemperatur und gleichzeitiger Analyse des Produktgemisches durchgeführt werden, wie es ansatzweise von Bruinsma et al.^[38] beschrieben wurde. Durch dieses Verfahren könnte recht einfach ein Temperaturprofil einer Pyrolysereaktion aufgenommen werden, allerdings ließen sich keine reaktiven Zwischenprodukte wie z.B. durch die Photoelektronenspektroskopie nachweisen.

Durch die thermischen Fusion von Hetarenen ist prinzipiell die Bildung von Heterofullerenen möglich, ebenso wie bei der Pyrolyse von Naphthalin (**2**) und anderen PAKs die Bildung von Fullerenen beobachtet wurde.^[7-9] Mechanistisch werden zwei verschiedene Wege diskutiert: Ein "Kondensations"-Mechanismus nach Taylor et al.,^[7] bei dem das Grundgerüst des Eduktes erhalten bleibt und die Reaktion in der "richtigen" Konfiguration erfolgen muß, und ein "Anellierungs"-Mechanismus nach Homann,^[6] bei dem sich zunächst verschiedene PAKs bilden, die sich zu Fullerenen umlagern. Zum einen ist die Kondensation von bis zu sieben Naphthalinmolekülen zu einem großen planaren PAK möglich, aus dem anschließend Wasserstoff abgespalten wird und sich durch Ringschlußreaktionen ein Fulleren bildet.^[7] Zum anderen könnten sich zunächst aus kleinen Fragmenten der Edukte große PAKs bilden, von denen sich zwei übereinander legen und durch Abspaltung von Wasserstoff aus dem Randbereich einen sehr kohlenstoffreichen Fullerenvorläufer erzeugen. Dieser lagert sich durch Abspaltung kleiner Kohlenwasserstofffragmente zu einem Fulleren um.^[6]

Beide Mechanismen sind grundsätzlich auf die Bildung von Heterofullerenen bei der Pyrolyse von Hetarenen übertragbar. Insbesondere bei der Pyrolyse von Thiophen (**16**) und Benzo[b]thiophen (**17**) finden sich Hinweise auf den ersten Mechanismus. Kondensationen bis zum Hexamer wurden bei der Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (**17**) und bis zum Trimer bei der Pyrolyse von Thiophen (**16**) beobachtet. Weiterhin finden Ringschlußreaktion unter Abspaltung von Wasserstoff statt. Auf diese Weise bilden sich Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b"]trithiophen (**56**), Phenanthro[3,3a,4-b:5,5a,6-b']dithiophen (**68**) und Benzo[1,2-b:3,4-b',6,5-b"]tri(benzo[b]thiophen) (**70**). Weitergehende Reaktionen wurden aber nicht beobachtet. Vielmehr ließ sich feststellen, daß bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur zwar die Oligomere größer werden und die Tendenz der Wasserstoffabspaltung zunimmt. Aber auch die Fragmentierung des Grundgerüsts der pyrolysierten Verbindung gewinnt an Bedeutung, so daß nach diesem Mechanismus keine größeren Verbindungen als die aufgeführten entstehen. Für den zweiten Mechanismus ergeben sich in Form der bei allen Pyrolysen gebildeten PAKs und heteroatomhaltigen PAKs Hinweise, nur wurden weitergehende Reaktionen nicht beobachtet. Aus theoretischen Überlegungen ist bei der Pyrolyse der "Anellierungs"-Mechanismus nach Homann^[6] zur Bildung von Heterofullerenen plausibler als der "Kondensations"-Mechanismus nach Taylor et al.^[7], da nach letzterem nur sehr heteroatomreiche Heterofullerene resultieren können. Aufgrund der durch die Heteroatome hervorgerufenen Deformationen und der erhöhten Reaktivität wären diese wahrscheinlich sehr instabil.

Heterofullerene sind nach den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen durch Pyrolysen nicht zugänglich, obwohl thermodynamische Betrachtungen (Kapitel 4.7.3) dieses möglich erscheinen lassen. Daher kann nur gefolgert werden, daß kinetische Faktoren die Bildung von Heterofullerenen bei der Pyrolyse unterbinden.

Die direkte Darstellung von Heterofullerenen durch Verdampfung von Graphit in heteroatomhaltiger Atmosphäre wurde ebenfalls in dieser Arbeit untersucht. In der Literatur wurde über die Synthese

von Thiafullerenen,^[41] Borafullerenen,^[26,42,43] Borazafullerenen^[44] und Azafullerenen^[28,45-48] mit Hilfe dieser Methode berichtet. Die Literaturergebnisse konnten nicht bestätigt werden, was im Einklang mit den Ergebnissen anderer Autoren^[49,51,52] steht. Nach quantenchemischen Berechnungen (Kapitel 5.3) sollten dennoch einige Heterofullerene zugänglich sein. Insbesondere die Hydroaza- und Hydrobora-Derivate von C₆₀ sind aufgrund des Abbaus von Spannungsenergie durch das sp³-hybridisierte Kohlenstoffatom^[120] besonders stabil. Die Bildung von Fullerenen bei der Graphitverdampfung wird daher anscheinend nicht durch thermodynamische Faktoren kontrolliert, sondern durch kinetische. Wasserstoff und Heteroatome wie Stickstoff, Schwefel oder Bor verhindern oder stören die Bildung von Heterofullerenen und Fullerenen, indem sie mit Intermediaten, die für den Bildungsprozeß der Fullerenstrukturen von Bedeutung sind, reagieren.^[51,104-106,111-113,124] Dadurch werden diese Intermediate dem Bildungsprozeß entzogen und die Entstehung von Fullerenen und Heterofullerenen verhindert. Weiterhin sollte berücksichtigt werden, daß Borafullerene sich sehr leicht zersetzen und daher spezielle experimentelle Bedingungen für ihren Nachweis zu schaffen sind.^[42] Möglicherweise spielt auch die Ionisierungsmethode bei der Aufnahme der Massenspektren eine nicht unerhebliche Rolle für den Nachweis von Heterofullerenen. So wäre vorstellbar, daß sich empfindliche Verbindungen bei der Verdampfung vor der Elektronenstoß-Ionisation zersetzen. Daher könnten schonende Ionisierungsmethoden wie die Laser-Desorption den Nachweis von Heterofullerenen vereinfachen.

Sowohl für die Verdampfung von Graphit in heteroatomhaltiger Atmosphäre wie auch für die Pyrolyse von Heterarenen wurde durch thermodynamische Betrachtungen abgeleitet, daß die Bildung von Heterofullerenen möglich sein sollte. Diese wurden aber mit beiden direkten Synthesemethoden nicht erhalten. Daher muß die Bildung von Heterofullerenen einer kinetischen Kontrolle unterliegen, ähnlich wie es auch für Fullerene zutrifft.^[103] Für Thia- und Borafullerene kommen nur Synthesen auf indirektem Weg in Frage, ähnlich wie es für Azafullerene beschrieben wurde.^[17-21] Dabei werden Fullerene durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition mit Aziden derivatisiert, der Fullerenkäfig durch Photo-Oxygenierung geöffnet und unter Abspaltung von CO und Schutzgruppen ein Azafulleren gebildet.

7 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des Anellierungsverhaltens der fünf- und sechsgliedrigen Hetarene und deren Benzo- und Dibenzoderivate **7 - 18**. Der Einfluß von Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel als Heteroatom auf die Produktbildung bei Pyrolysereaktionen wurde analysiert. Zu diesem Zweck wurden Fluß-Pyrolysen durchgeführt, da unter den sich hierbei ergebenden Bedingungen bimolekulare Sekundärreaktionen überwiegen und somit vorwiegend größere Produkte gebildet werden sollten. Ausgehend von in Primärreaktionen gebildeten Fragmenten, deren Entstehung anhand von Literaturuntersuchungen zur Stoßwellenpyrolyse oder der Fragmentierung im Massenspektrometer analysiert wurde, konnte eine produktorientierte Diskussion der Sekundärreaktionen durchgeführt werden. Ausgewählte Verbindungen, Chinolin (**11**) und Furan (**13**) sowie insbesondere Thiophen (**16**) und Benzo[b]thiophen (**17**), wurden bei verschiedenen Temperaturen pyrolysiert, so daß für sie genauere Aussagen zum Mechanismus der Produktbildung möglich waren.

Die Fluß-Pyrolysen zeigten, daß das Anellierungsverhalten deutlich vom Heteroatom geprägt wird und die Ringgröße der pyrolysierten Verbindungen nur einen geringeren Einfluß auf die gebildeten Produkte ausübt.

Bei der Pyrolyse der stickstoffhaltigen Hetarene Pyrrol (**7**), Indol (**8**), Pyridin (**10**), Chinolin (**11**) und Isochinolin (**12**) entstanden überwiegend PAKs und deren Cyanoderivate, sowie Benzo-Derivate des Pyridins (**10**) und deren Cyanoverbindungen. Die bevorzugte Reaktion der primär gebildeten stickstoffhaltigen Fragmente ist die Substitution eines Wasserstoffatoms an einem bestehenden Ringsystem durch eine Cyanogruppe. Weiterhin ist die Anellierung von Kohlenwasserstoff-Fragmenten an bereits vorliegende, Stickstoff enthaltende Ringsysteme eine wichtige Reaktion.

Lag Sauerstoff als Heteroatom in den pyrolysierten Verbindungen vor, wie in den Systemen Furan (**13**), Benzo[b]furan (**14**) und Dibenzofuran (**15**), so bildeten sich überwiegend heteroatomfreie PAKs. Die primär entstandenen sauerstoffhaltigen Fragmente reagieren überwiegend zu leichtflüchtigen Pyrolyseprodukten und nicht mit den vorhandenen Ringsystemen. Wurden sauerstoffhaltige Produkte gebildet, so entstanden diese hauptsächlich durch Anellierung von Kohlenwasserstoff-Fragmenten an bestehende, Sauerstoff enthaltende Ringsysteme.

Ein ausgeprägtes Anellierungsverhalten zeigten die schwefelhaltigen Hetarene Thiophen (**16**), Benzo[b]thiophen (**17**) und Dibenzothiophen (**18**). Bei den Pyrolysen dieser Verbindungen entstanden sowohl PAKs als auch schwefelhaltige PAKs mit einem oder mehreren Schwefelatomen im Ringsystem. Produkte mit schwefelhaltigen Substituenten wurden nicht gefunden. Dabei konnte festgestellt werden, daß die primär gebildeten schwefelhaltigen Fragmente mit bestehenden Ringsystemen oder anderen Fragmenten unter Ausbildung größerer Ringsysteme reagieren. Eine weitere bedeutende

Reaktion ist die Anellierung von Kohlenwasserstoff-Fragmenten an bestehende Ringsysteme unter Bildung von PAKs oder schwefelhaltigen PAKs. Dabei wurden im Gegensatz zu der Pyrolyse der stickstoffhaltigen Hetarene (**7** - **12**) nur fünfgliedrige schwefelhaltige Ringe gebildet, da ein Schwefelatom in einer aromatischen Verbindung nur eine C₂-Einheit ersetzen kann.

Mechanistisch konnte anhand der Pyrolysen bei unterschiedlichen Temperaturen vor allem bei den Hetarenen **16** und **17** gezeigt werden, daß die Fragmentierung durch die Abspaltung eines Wasserstoffatoms vom Ringsystem eingeleitet wird, da bei niedriger Temperatur zuerst überwiegend Kondensationsprodukte der pyrolysierten Verbindung auftraten. Bei Erhöhung der Pyrolysetemperatur setzt die Fragmentierung des Ringsystems ein, somit werden Produkte gefunden, die sich aus dem Grundgerüst der pyrolysierten Verbindung, kombiniert mit dessen Fragmenten, zusammensetzen. Bei weiterer Erhöhung der Pyrolysetemperatur wird die Fragmentierung des Grundgerüsts intensiver, wobei hauptsächlich PAKs gebildet werden. Dabei nimmt der Anteil an kleinen schwefelhaltigen Spaltprodukten deutlich zu.

Der Anteil nicht umgesetzten Edukts im Pyrolysat zeigte sowohl eine Abhängigkeit von der Benzo-Anellierung als auch vom Heteroatom. Dies kann als ein Maß für die thermische Stabilität der pyrolysierten Verbindung herangezogen werden. Demnach nimmt die thermische Stabilität in der Reihenfolge: Furan (**13**) < Pyridin (**10**) < Isochinolin (**12**) Pyrrol (**7**) Benzo[b]furan (**13**) Thiophen (**16**) < Chinolin (**11**) < Indol (**8**) < Benzo[b]thiophen (**17**) < Dibenzofuran (**16**) < Dibenzothiophen (**18**) < Carbazol (**9**) zu.

Die thermische Stabilität wurde mit der Aromatizität der pyrolysierten Verbindungen **7** - **18** korreliert. Die Stabilisierungsenergie pro CH-Einheit gibt die thermische Stabilität unter Pyrolysebedingungen besser wieder als die Stabilisierungsenergie pro π -Elektron. Dies steht im Einklang mit dem Befund, daß die Zersetzung der untersuchten Verbindungen durch die Abspaltung eines Wasserstoffatoms vom Ringsystem eingeleitet wird. Aus diesen Resultaten konnte die Regel abgeleitet werden, daß die Aromatizität deutlich die thermische Stabilität der pyrolysierten Verbindungen **7** - **18** bestimmt. Eine Korrelation des Eduktanteils im Pyrolysat mit der Intensität der Fragmentierung im Massenspektrometer bei Elektronenstoß-Ionisation war generell nicht möglich, allerdings konnten mit Einschränkungen relative Aussagen innerhalb der jeweiligen Verbindungsreihen vorgenommen werden. Daher ist eine Vorhersage des Anteils der gebildeten Fragmente unter Pyrolysebedingungen, abgeleitet aus der Fragmentierung im Massenspektrometer, nicht möglich.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Arbeit war die Synthese von Fullerenen und Heterofullerenen. Fullerene wurden bei der Pyrolyse von PAKs nachgewiesen. Daher sollte hier die Möglichkeit der Darstellung von Heterofullerenen mittels Fluß-Pyrolyse der Hetarene **7** - **18** untersucht werden. Bei keiner der durchgeführten Pyrolysen ergaben sich Hinweise für die Bildung der gewünschten Verbindungen. Lediglich bei der Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (**17**) wurde im Direktin-

laß-Massenspektrum ein Signal gefunden, das als M^+ -Signal eines Heterofullerens der Konstitution $C_{58}S$ interpretiert werden könnte.

Über die Bildung verschiedener Heterofullerene durch Verdampfung von Graphit in heteroatomhaltiger Atmosphäre und über den Einfluß des Heteroatoms auf den Kondensationsprozeß des Kohlenstoffdampfes wurde in der Literatur berichtet. In dieser Arbeit konnten nur die Untersuchungen, in denen keine Heterofullerene nachgewiesen wurden, bestätigt werden.

Durch quantenchemische Untersuchungen zur Stabilität von Heterofullerenen wurde ihre Bildung sowohl bei der Pyrolyse von Hetarenen als auch bei der Graphitverdampfung in heteroatomhaltiger Atmosphäre als möglich erachtet. Da diese Verbindungen nach den Resultaten der vorliegenden Arbeit jedoch auf beiden Wegen nicht zugänglich waren, wird eine thermodynamische Kontrolle der Bildung von Heterofullerenen ausgeschlossen. Statt dessen sind kinetische Faktoren von Bedeutung, wie die Reaktion von Heteroatomen und Wasserstoff mit Intermediaten, die bei der Fulleren- und Heterofullerenbildung auftreten.

8 Experimenteller Teil

8.1 Verwendete Geräte und Methoden

8.1.1 Elementaranalysen

Für die C-, H-, N- und S-Analysen wurde der Analysator EA 1110 CHNS-O der Firma CARLO ERBA INSTRUMENTS verwendet. In diesem wird die zu analysierende Substanz unter Sauerstoffzugabe in einem Verbrennungsrohr verbrannt, das mit Wolframoxid (WO_3), Aluminiumoxid (Al_2O_3) sowie elementarem Kupfer gefüllt ist. Die Verbrennungsprodukte werden über eine GC-Säule aufgetrennt und Stickstoff als N_2 , Kohlenstoff als CO_2 , Wasserstoff als H_2O und Schwefel als SO_2 detektiert.

8.1.2 Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer VG Prospec 3000 der Firma FISONS gemessen. Der Meßbereich lag zwischen 10 und etwa 3000 amu bei Nominalmessung. Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoß bei Anregungsenergie 70 eV (EI, 70 eV). Die Proben wurden über ein Direkteinlaßsystem zugeführt, aus dem diese bei einer Temperatur bis 200°C bei einem Druck von 10^{-7} hPa verdampft wurden. Die Auswertung erfolgte unter Angabe der Massenzahlen m/z der Verbindungen und Fragmente mit Aufführung der relativen Signalintensitäten.

8.1.3 GC-MS-Kopplung

Die GC-MS-Analysen wurden mit dem analytischen Kapillarsäulen-Chromatographen HP 5890 Serie II der Firma HEWLETT-PACKARD durchgeführt, der mit einem Quadrupol-Massenspektrometer vom Typ HP 5971A MSD der Firma HEWLETT-PACKARD gekoppelt ist.

Der Gaschromatograph ist mit einem Kaltaufgabesystem vom Typ Gerstel KAS 3 ausgestattet. Es wurde eine unpolare Säule vom Typ SGE BPX5 mit den Dimensionen Länge = 50 m, Innendurchmesser = 0.15 mm und Filmdicke = $0.4\ \mu\text{m}$ eingesetzt. Folgende Trennbedingungen wurden gewählt: Das Kaltaufgabesystem wurde von 50°C mit einer Heizrate von 5°C s^{-1} auf 150°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für 30 s konstant gehalten. Anschließend erfolgte weitere Aufheizung mit einer Heizrate von 5°C s^{-1} auf 250°C , die 60 s konstant gehalten wurde. Danach wurde das Kaltaufgabesystem auf 50°C abgekühlt. Die Starttemperatur des Ofens von 50°C wurde für 10 min konstant gehalten. Mit einer Heizrate von 5°C min^{-1} wurde eine Endtemperatur vom 300°C erreicht. Helium wurde als Trägergas bei einer Lineargeschwindigkeit von $20\ \text{cm s}^{-1}$ verwendet.

Das Quadrupol-Massenspektrometer wurde mit Elektronenstoßionisation (EI, 70 eV) betrieben. Der mögliche Meßbereich lag zwischen 10 und 600 amu. Die aufgenommenen Massenspektren wurden elektronisch durch das Programm CHEMPC der Firma HEWLETT-PACKARD mit der Spektrenbibliothek NBS49K (NIST-Bibliothek) verglichen. Erfolgte die Zuordnung eines Signals zu einer Verbindung ohne Literaturspektrum anhand des Fragmentierungsschemas, so wird dies durch ein (?) unter Zuordnung kenntlich gemacht. Die Auswertung erfolgte ohne Berücksichtigung des Lösemittelsignales. Die Integrationsgrenze lag bei 0.1 Flächen-%. Sofern eine Verbindung detektiert wurde und der Anteil dieser Verbindung unter der Integrationsgrenze liegen sollte, wird dies durch die Angabe "in Spuren" kenntlich gemacht.

8.1.4 Dünnschichtchromatographie

Für die analytische Dünnschichtchromatographie (DC) wurden mit neutralem Aluminiumoxid 60 (Typ E) beschichtete Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator (F₂₅₄) der Firma MERCK verwendet. Die Entwicklung der Chromatogramme erfolgte bei Kammerübersättigung. Die Detektion wurde unter einer UV-Lampe bei einer Wellenlänge von $\lambda = 254$ nm vorgenommen. Sofern nicht anders angegeben, wurde als Laufmittel ein Gemisch aus Hexan und Toluol in einem Volumenverhältnis von 10 zu 1 verwendet.

8.1.5 Präparative Säulenchromatographie

Die Trennung von Fullereingemischen erfolgte mittels präparativer Säulenchromatographie mit speziellen Aktivkohle/Kieselgel-Mischungen sowie einer kombinierten Soxhlet-Chromatographie, bei der der Ruß zusammen mit einer speziellen Aktivkohle und verschiedenen Lösemitteln extrahiert wurde. Genaue Trennbedingungen sind in den Unterkapiteln angegeben.

8.1.6 Quantenchemische Berechnungen

Die Semiempirischen Rechnungen nach AM1^[125] und PM3^[126] wurden auf einer Indy von Silicon Graphics unter dem Betriebssystem IRIX Rel. 5.3 mit dem Programm Spartan 5.0 der Firma WAVEFUNCTION sowie mit dem Programmpaket MOPAC 93^[115] durchgeführt. Das Programm PERGRA^[127] wurde zur graphischen Darstellung der berechneten Molekülstrukturen und zur Bestimmung von Strukturparametern herangezogen. Die *ab initio*-Rechnungen erfolgten auf einer SP der Firma IBM mit dem Programmpaket Gaussian 94^[123] unter dem Betriebssystem AIX 4.2.4.

8.2 Pyrolysen

Die Fluß-Pyrolysen wurden in einem Rohröfen Typ 7/75 ausgestattet mit dem Regelgerät RE2.1 der Firma HERAEUS INSTRUMENTS durchgeführt. Der beheizte Rohrabschnitt dieses Ofens hat eine Länge von 75 cm.

Die Pyrolyseapparatur war in Durchflußrichtung 15° nach unten geneigt. Sie bestand aus einem Quarzglasrohr von 1100 mm Länge und 22 mm Innendurchmesser. Die zu pyrolysierenden Substanzen wurden in Abhängigkeit ihres Aggregatzustandes bei Raumtemperatur über einen Tropftrichter zudosiert oder aus Keramikschiffchen, die sich kurz vor dem Ofen im Pyrolyserohr befinden, verdampft. Die Pyrolyseprodukte wurden in einer Kühlfalle bei 0°C und in mit Toluol gefüllten Waschflaschen aufgefangen. Als Trägergas wurde Argon bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ verwendet. Die Pyrolysetemperatur wurde auf 900°C eingestellt. Diese allgemeinen Bedingungen wurden gewählt, sofern in den Unterkapiteln keine abweichenden angegeben sind.

Nach Beendigung der Pyrolyse und Abkühlung des Pyrolyseofens wurde der Ruß aus der Kühlfalle und dem Pyrolyserohr mit dem Toluol aus den Waschflaschen herausgespült, im Ultraschallbad zerkleinert und die erhaltene Suspension durch eine Extraktionshülse filtriert. Um die gesamten löslichen Bestandteile des Rußes zu erhalten, wurde eine Soxhlet-Extraktion mit dem filtrierten Toluolextrakt durchgeführt, bis keine Färbung des Toluols um die Extraktionshülse mehr zu erkennen war.

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases Argon von $60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ waren circa 5 min nötig, um die heiße Zone, die ein Volumen von 285 cm^3 besitzt, zu passieren. Während der Pyrolyse war die Strömungsgeschwindigkeit in der Pyrolysezone aber wesentlich höher, da durch die Verdampfung der zu pyrolysierenden Substanz und durch die Ausdehnung des Trägergases in der Pyrolysezone mehr Gasvolumen entstand. Setzt man ideales Verhalten des Trägergases sowie der zu pyrolysierenden Substanz voraus, so entsteht bei der Pyrolyse von 0.25 mol Substanz bei einer Pyrolysedauer von 60 min und einer Pyrolysetemperatur von 900°C ohne Berücksichtigung möglicher gasförmiger Reaktionsprodukte ein Volumen von 38.5 dm^3 . Nach dieser Näherung ergibt sich eine Gesamtströmungsgeschwindigkeit von $640\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, wonach sich ein Molekül der zu pyrolysierenden Substanz 26 s in der Pyrolysezone befände.

Die genauen Pyrolysebedingungen sind in den jeweiligen Unterkapiteln aufgeführt.

8.2.1 Fluß-Pyrolyse von Naphthalin (2)

8.2.1.1 Fluß-Pyrolyse von Naphthalin (2) unter Nickelkatalyse

Die unter 8.2.1.1 beschriebenen Pyrolysen wurden in einem Röhrenofen der Firma HERAEUS von Typ ROK/A 4/30 durchgeführt, der ein Heizelement von 30 cm Länge besitzt.

Fluß-Pyrolyse von Naphthalin (2) bei einer Ofentemperatur zwischen 700 und 1200 °C. Argon wurde als Trägergas verwendet mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Die Zugabe des Naphthalins (2) erfolgte durch Sublimation aus Keramikscheffchen in das Pyrolyserohr. Die Keramikscheffchen befanden sich im Anfangsteil des Pyrolyserohres. Die Pyrolyseprodukte wurden in einer Kühlfalle bei 0 °C und in mit Toluol gefüllten Waschflaschen aufgefangen. Die Pyrolyseprodukte wurden durch Direkteinlaß-Massenspektren analysiert.

Die hier nicht explizit aufgeführten Versuche zeigten, daß eine Pyrolysetemperatur zwischen 500 und 900 °C bezüglich einer Zusammenlagerung von Naphthalineinheiten (2) optimal ist. Es wurden intensive Signale mit einer Periodizität von $m/z = 126$ gefunden, was einer Naphthalineinheit (2) nach Abspaltung von H_2 entspricht. Der Basispeak lag entweder bei $m/z = 252 - 254$, was dem M^+ -Signal eines Naphthalindimers entspricht, oder bei $m/z = 376$, das als M^+ -Signal eines Naphthalintrimers interpretiert werden kann. Es wurden Signale von bis zu 6 Naphthalineinheiten (2) detektiert. Das Signal bei einem m/z -Wert von 756, interpretierbar als M^+ -Signal eines Naphthalinhexamers, wies nur eine geringe Intensität in einem Bereich von 1-2 % auf.

Weiterhin wurden Fluß-Pyrolysen von Naphthalin (2) unter Nickelkatalyse bei einer Ofentemperatur zwischen 700 -1000 °C durchgeführt. Dazu wurde 0.5 g Ni-Pulver auf der Innenseite des Pyrolyserohres verteilt. Ansonsten war die Durchführung wie oben beschrieben.

Durch massenspektrometrischen Analyse der Pyrolyseprodukte ließ sich eine Anellierung von bis zu 6 Naphthalineinheiten (2) nachweisen. Die charakteristischen Signale von Fullerenen im Massenspektrum wurden bei keiner Naphthalinpyrolyse gefunden.

8.2.1.2 Fluß-Pyrolyse von Naphthalin (2) bei 900 °C

Die Reinheit des eingesetzten Naphthalins (2) betrug nach Messung als Toluollösung in einer GC-MS-Analyse 98.5 %.

Fluß-Pyrolyse von 11.0 g (86 mmol) Naphthalin (2). Die Zugabe des Naphthalins (2) erfolgte durch Sublimation aus Keramikscheffchen in das Pyrolyserohr innerhalb von 45 min.

Intensive Gas- und Rußentwicklung konnte beobachtet werden. Kohlenstoff- und Rußablagerungen bildeten sich im Pyrolyserohr. Die Kohlenstoffablagerung ist als "Spiegel" an den Wandungen des Pyrolyserohres zu erkennen, der Ruß hat eher eine lockere, amorphe Struktur. Die Lösung in den Waschflaschen war rötlich-schwarz gefärbt. In der Kühlfalle waren feste, schwarze Ablagerungen neben weißen Kristallen zu finden. Nach der Beendigung der Extraktion war die Toluollösung intensiv-rot gefärbt. Die Lösung wurde stark eingeeengt und ein Direkteinlaß-Massenspektrum sowie eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.1: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Naphthalinpyrolyse bei 900 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
10.000	Spuren		Benzol (27)
37.018	68.9	-	Naphthalin (2)
45.590	0.2	0.7	Acenaphthylen (48)
54.560	Spuren		Anthracen (31)
58.500	Spuren		2-Phenylnaphthalin bzw. Isomer
61.083	0.4	1.3	Fluoranthen (33)
67.286	1.4	3.8	1,1'-Dinaphthalin bzw. Isomer
71.566	4.8	15.5	1,2'-Dinaphthalin (3) bzw. Isomer
71.960	Spuren		Triphenylen (75)
77.763	5.9	18.9	2,2'-Dinaphthalin bzw. Isomer
86.222	6.2	19.8	Benzo[j]fluoranthen (5)
86.478	6.8	22.0	Benzo[k]fluoranthen (4)
91.183	Spuren		Benzo[e]pyren
94.109	5.6	18.0	Perylen (6)

Tab. 8.2: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Naphthalinpyrolyse bei 900 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
128	15 %	Naphthalin (2) (C ₁₀ H ₈)
252	100 %	Isomeres von Benzofluoranthen, Perylen (6) oder Benzopyren (C ₂₀ H ₁₂)
254	32 %	1,2'-Dinaphthalin (3) bzw. Isomer (C ₂₀ H ₁₄)
376	39 %	mögliches Trimer von Naphthalin (2) (C ₃₀ H ₁₆)
502	12 %	mögliches Tetramer von Naphthalin (2) (C ₄₀ H ₂₂)
630	1 %	mögliches Pentamer von Naphthalin (2) (C ₅₀ H ₃₀)
758	0.2 %	mögliches Hexamer von Naphthalin (2) (C ₆₀ H ₃₈)

8.2.2 Fluß-Pyrolyse von Pyrrol (**7**)

Die Reinheit des verwendeten Pyrrols (**7**) wurde durch GC-MS-Analyse überprüft. Dabei konnten in Spuren folgende Verbindungen identifiziert werden: 2,5-Dimethyl-1H-pyrrol und

1-Ethenyl-1H-Pyrrol. Da diese bei den Pyrolyseprodukten nicht nachgewiesen werden konnten und nur in Spuren vorhanden waren, wurde auf eine Reinigung verzichtet.

Fluß-Pyrolyse von 27.2 g (406 mmol) Pyrrol (**7**). Die Zugabe des Pyrrols (**7**) erfolgte über einen Tropftrichter innerhalb von 90 min.

Eine intensive Gas- und Rußentwicklung konnte beobachtet werden. Es fanden sich Kohlenstoff- und Rußablagerungen im Pyrolyserohr. Nach der Beendigung der Extraktion war die Toluollösung intensiv rot gefärbt. Die Lösung wurde stark eingengt und ein Direkteinlaß-Massenspektrum sowie eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Der qualitative Nachweis leichtflüchtiger Pyrolyseprodukte wie HCN und NH₃ erfolgte naßchemisch. Beide Nachweisreaktionen fielen positiv aus. Durch zuvor durchgeführte Blindproben konnte ein Einfluß der verwendeten Lösemittel auf die Nachweisreaktionen ausgeschlossen werden.

Die Bildung von HCN wurde durch Fällung als AgCN durch salpetersaure Silbernitratlösung nachgewiesen. Hierzu wurde das zuvor durch mit Toluol gefüllte Waschflaschen geleitete Pyrolysegas in ein mit salpetersaurer Silbernitratlösung gefülltes Reagenzglas eingeleitet. Dabei fiel ein rein weißer Niederschlag aus, der in Ammoniak löslich war.

Die Bildung von NH₃ wurde mittels Neblers Reagenz durch Fällung als Hg₂NI•H₂O nachgewiesen. Hierzu wurde das zuvor durch mit Toluol gefüllte Waschflaschen geleitete Pyrolysegas in ein mit Wasser gefülltes Reagenzglas eingeleitet. Nach Zugabe einiger ml Neblers Reagenz verfärbte sich die Lösung gelblich-braun, aus der ein ähnlich gefärbter Niederschlag ausfiel.

Tab. 8.3: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Pyrrolpyrolyse bei 900 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
15.129	Spuren		Pyridin (10) (?)
15.220	11.6	-	Pyrrol (7)
27.944	24.1	27.3	Benzonitril (26)
36.229	20.6	23.3	Naphthalin (2)
38.155	5.9	6.7	Chinolin (11)
38.965	Spuren		Isochinolin (12)
39.709	3.4	3.9	Indol (8)
45.084	3.6	4.1	Acenaphthylen (48)
46.268	8.4	9.5	2-Cyanonaphthalin bzw. Isomer
47.082	7.4	8.4	1-Cyanonaphthalin (29) bzw. Isomer
54.183	5.8	6.6	Phenanthren (38)
54.394	Spuren		Acridin (78)
55.307	Spuren		Carbazol (9) (?)
60.717	3.9	4.4	Fluoranthren (33)

61.604	Spuren		9-Cyanoanthracen (30) bzw. Isomere
62.180	5.4	6.1	Pyren
70.897	Spuren		3-Cyanofluoranthen (32) bzw. Isomer (?)

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil stickstoffhaltiger Verbindungen bei 60.8 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Pyrrols (**7**) und bei 55.8 Flächen-% ohne Berücksichtigung unumgesetzten Pyrrols (**7**).

Tab. 8.4: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Pyrrolpyrolyse bei 900 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
153	41 %	1-Cyanonaphthalin (29) bzw. Isomer (C ₁₁ H ₇ N)
178	55 %	Anthracen (31)/Phenanthren (38) (C ₁₄ H ₁₀)
202	85 %	Fluoranthen (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
203	100 %	9-Cyanoanthracen (30) bzw. Isomere (C ₁₅ H ₉ N)
227	65 %	3-Cyanofluoranthen (32) bzw. Isomere (C ₁₇ H ₉ N)
228	30 %	Triphenylen (75)/Chrysen (C ₁₈ H ₁₂)
252	37 %	Benzo[k]fluoranthen (4)/Benzopyren (C ₂₀ H ₁₂)

Eine Zuordnung der übrigen Signale, vor allem bei größeren m/z-Werten, wäre zu spekulativ. Oberhalb eines m/z-Wertes von 400 lagen die Signalintensitäten unter 5 % und über 604 traten keine Signale mehr auf.

8.2.3 Fluß-Pyrolyse von Indol (**8**)

Die Reinheit des verwendeten Indols (**8**) wurde durch GC-MS-Analyse in Toluollösung überprüft. In dieser konnte nur Indol (**8**) nachgewiesen werden.

Fluß-Pyrolyse von 26.1 g (223 mmol) Indol (**8**). Die Zugabe des auf ca. 60 °C erwärmten Indols (**8**) erfolgte über einen Tropftrichter innerhalb von 90 min.

Eine intensive Gas- und Rußentwicklung konnte beobachtet werden. Es fanden sich Kohlenstoff- und Rußablagerungen im Pyrolyserohr. Nach der Beendigung der Extraktion war die Toluollösung intensiv rot gefärbt. Die Lösung wurde stark eingengt und ein Direkteinlaß-Massenspektrum sowie eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.5: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Indolpyrolyse bei 900 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
27.700	13.1	22.5	Benzonitril (26)
31.338	1.8	3.1	3-Methylbenzonitril (36) bzw. Isomer
34.083	1.0	1.7	Benzylnitril bzw. Isomer
36.214	2.2	3.8	Naphthalin (2)
38.161	4.4	7.6	Chinolin (11)
39.072	1.0	1.7	Isochinolin (12)
39.839	41.8	-	Indol (8)
42.426	6.7	11.5	Biphenyl (74)
46.029	0.8	1.4	2-Cyanobenzylnitril (79) bzw. Isomer
48.776	1.5	2.6	Fluoren (39)
51.573	0.6	1.0	Acridin (78)
54.210	9.7	16.7	Phenanthren (38)
54.476	3.5	6.0	Anthracen (31)
55.371	2.5	4.3	Carbazol (9)
59.600	0.6	1.0	3-Phenylindol bzw. Isomer
60.723	1.7	2.9	Fluoranthren (33)
61.660	5.2	8.9	9-Cyanoanthracen (30) bzw. Isomere
84.990	1.9	3.3	Benzo[a]pyren (1) bzw. Isomer

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil stickstoffhaltiger Verbindungen bei 72.8 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Indols (**8**) und bei 53.2 Flächen-% ohne Berücksichtigung unumgesetzten Indols (**8**).

Tab. 8.6: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Indolpyrolyse bei 900 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
117	31 %	Indol (8) (C ₈ H ₇)
167	19 %	Carbazol (9) (C ₁₂ H ₉ N)
178	66 %	Anthracen (31)/Phenanthren (38) (C ₁₄ H ₁₀)
203	100 %	9-Cyanoanthracen (30) bzw. Isomer (C ₁₅ H ₉ N)
217	50 %	Benzo[b]carbazol (44) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₁ N)
230-232	35-40 %	Dimer von Indol (8) (C ₁₆ H ₁₀ N ₂ oder C ₁₆ H ₁₂ N ₂)
252	52 %	Benzo[k]fluoranthren (4)/Benzopyren (C ₂₀ H ₁₂)

Eine Interpretation und Zuordnung der Signale bei größeren m/z-Werten wäre zu spekulativ. Signale oberhalb eines m/z-Wertes von 553 traten nicht auf.

8.2.4 Fluß-Pyrolyse von Carbazol (**9**)

Die Reinheit des verwendeten Carbazols (**9**) betrug nach GC-MS-Analyse 100 %.

Fluß-Pyrolyse von 3.2 g (19 mmol) Carbazol (**9**). Die Zugabe des Carbazols (**9**) erfolgte durch Sublimation in das Pyrolyserohr innerhalb von 15 min. Bei der Pyrolyse einer größeren Menge an Carbazol (**9**) setzte sich das Pyrolyserohr vollständig mit Ablagerungen zu.

Kohlenstoff und Ruß lagerten sich im Pyrolyserohr ab. Die Lösung in der Waschflasche war schwarz gefärbt. In der Kühlfalle fanden sich Ruß und weiße Kristalle. Nach der Beendigung der Extraktion war die Toluollösung intensiv rot gefärbt. Die Toluollösung wurde eingengt und von dem erhaltenen Extrakt ein Direkteinlaß-Massenspektrum sowie eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.7: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Carbazolpyrolyse bei 900 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
37.905	1.3	100.0	Naphthalin (2)
56.628	98.7	-	Carbazol (9)

Tab. 8.8: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Carbazolpyrolyse bei 900 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
167	19 %	Carbazol (9) (C ₁₂ H ₉ N)
330	100 %	Dimer von Carbazol (9) (C ₂₄ H ₁₄ N ₂)
495	23 %	Trimer von Carbazol (9) (C ₃₆ H ₂₁ N ₃)
660	< 0.5 %	Tetramer von Carbazol (9) (C ₄₈ H ₂₈ N ₄)

Andere Signale mit großer Intensität traten nicht auf, oberhalb eines m/z-Wertes von 660 fanden sich keine weiteren Signale.

8.2.5 Co-Fluß-Pyrolyse eines Carbazol (**9**)-Naphthalin (**2**)-Gemisches

Die Reinheit der verwendeten Edukte war wie unter 8.2.4 und 8.2.1 angegeben.

Fluß-Pyrolyse eines Carbazol (**9**)-Naphthalin (**2**)-Gemisches. 4.5 g des äquimolaren Gemisches wurden aus Schiffchen, die sich im Anfangsteil des Pyrolyserohres befanden, in dieses innerhalb von 20 min sublimiert. Bei der Pyrolyse einer größeren Menge an Carbazol (**9**)-Naphthalin (**2**)-Gemisch setzte sich das Pyrolyserohr vollständig mit Ablagerungen zu.

Im Pyrolyserohr lagerten sich Kohlenstoff und Ruß ab. Die Lösung in den Waschflaschen verfärbte sich während der Pyrolyse schwarz. In der Kühlfalle setzten sich Ruß und teilweise weiße Kristalle ab. Eine schwarze, viskose Flüssigkeit war nicht vorhanden. Nach der Beendigung der Extraktion

war die Toluollösung intensiv rot gefärbt. Die Toluollösung wurde eingengt und von dem erhaltenen Extrakt ein Direkteinlaß-Massenspektrum sowie eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.9: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Carbazol-Naphthalinpyrolyse bei 900 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Zuordnung
37.825	62.2	Naphthalin (2)
56.468	37.8	Carbazol (9)
72.500	Spuren	1,2'-Dinaphthalin (3) bzw. Isomer
87.700	Spuren	Perylen (6)
95.900	Spuren	Benzo[a]pyren (1)

Tab. 8.10: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Carbazol-Naphthalinpyrolyse bei 900 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
167	15 %	Carbazol (9) (C ₁₂ H ₉ N)
252	78 %	Benzo[k]fluoranthen (4)/Perylen (6)/Benzo[a]pyren (1) (C ₁₂ H ₁₂)
291	100 %	Dimer zwischen Naphthalin (2) und Carbazol (9) (C ₂₂ H ₁₃ N)
330	33 %	Dimer von Carbazol (9) (C ₂₄ H ₁₄ N)
376	18 %	Trimer von Naphthalin (2) (C ₃₀ H ₁₆)
415	57 %	Dimer zwischen Carbazol (9) und Benzofluoranthen (C ₃₂ H ₁₇ N)

Eine Interpretation der Signale bei höheren m/z-Werten wäre zu spekulativ. Die Signalintensitäten nahmen oberhalb des Signals bei m/z = 415 stark ab, Signale bei einem m/z-Wert größer als 661 traten nicht auf.

Eine Durchführung der Pyrolyse unter Erhöhung der Ofentemperatur auf 1000 °C veränderte die Zusammensetzung des Produktgemisches kaum. Lediglich Fluoranthen (**33**) konnte in der GC-MS-Analyse zusätzlich nachgewiesen werden. Das Direkteinlaß-Massenspektrum wies bis auf eine Veränderung der Signalintensitäten keine Unterschiede auf. Es wurde eine Intensitätsverschiebung zu niedrigeren m/z-Werten gefunden (Basispeak: m/z = 252).

8.2.6 Fluß-Pyrolyse von Pyridin (**10**)

Das verwendete Pyridin (**10**) besaß nach GC-MS-Analyse eine Reinheit von 99.9%. Andere Verbindungen konnten nicht identifiziert werden.

Fluß-Pyrolyse von 29.5 g (373 mmol) Pyridin (**10**). Die Zugabe des Pyridins (**10**) erfolgte über einen Tropftrichter innerhalb von 90 min.

Erhebliche Kohlenstoff- und Rußablagerungen bildeten sich im Pyrolyserohr. Nach der Beendigung der Extraktion war die Toluollösung intensiv rot gefärbt. Die Lösung wurde stark eingeeengt und ein Direkteinlaß-Massenspektrum sowie eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.11: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Pyridinpyrolyse bei 900 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
14.899	5.3	-	Pyridin (10)
27.554	0.9	0.9	4-Cyanopyridin bzw. Isomer
27.980	8.8	9.3	Benzonitril (26)
28.871	4.8	5.0	4-Cyanopyridin bzw. Isomer
36.259	15.0	15.9	Naphthalin (2)
38.194	11.8	12.5	Chinolin (11)
38.989	3.6	3.8	Isochinolin (12)
39.707	2.8	3.0	Indol (8)
42.370	0.8	0.8	Biphenyl (74)
44.439	1.7	1.8	2,2'-Dipyridin bzw. Isomer
44.870	1.4	1.5	2-Phenylpyridin bzw. Isomer
45.071	3.0	3.2	Acenaphthylen (48)
45.906	0.9	0.9	2-Cyanochinolin bzw. Isomer
46.277	4.3	4.6	2-Cyanonaphthalin bzw. Isomer
46.590	0.3	0.3	3-Cyanochinolin bzw. Isomer
47.088	3.8	4.0	1-Cyanonaphthalin (29) bzw. Isomer
47.263	1.9	2.1	2,4-Dipyridyl bzw. Isomer
47.708	0.9	0.9	1-Cyanoisochinolin bzw. Isomer
47.992	0.9	0.9	3-Cyanoisochinolin bzw. Isomer
48.756	0.5	0.5	Fluoren (39)
51.787	0.4	0.4	4-Cyanoisochinolin bzw. Isomer
54.177	4.4	4.7	Anthracen (31)
54.403	3.7	4.0	Benzo[h]chinolin
54.665	1.0	1.0	Benzo[f]chinolin
55.296	1.6	1.7	Phenanthridin (82)
55.344	1.5	1.5	Carbazol (9)
58.117	0.4	0.4	2-Phenylnaphthalin bzw. Isomer
60.255	0.5	0.5	4-Phenylisochinolin bzw. Isomer
60.696	2.7	2.9	Fluoranthren (33)
61.095- 62.053	4.0	4.2	9-Cyanoanthracen (30) bzw. Isomere
62.160	2.1	2.2	Pyren
63.227	2.2	2.3	9-Cyanoanthracen (30) bzw. Isomere (?)
69.362	0.6	0.6	Benzo[a]acridin bzw. Isomer
70.863	0.6	0.6	Chrysen
71.440	0.8	0.9	Triphenylen (75)

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil stickstoffhaltiger Verbindungen bei 69.6 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Pyridins (**10**) und bei 66.8 Flächen-% ohne Berücksichtigung unumgesetzten Pyridins (**10**).

Tab. 8.12: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Pyridinpyrolyse bei 900 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
153	62 %	1-Cyanonaphthalin (29) bzw. Isomere (C ₁₁ H ₇ N)
154	47 %	Biphenyl (74) (C ₁₂ H ₁₀)
156	32 %	Dipyridin (C ₁₀ H ₈ N ₂)
167	33 %	Carbazol (9) (C ₁₂ H ₉ N)
178	77 %	Anthracen (31)/Phenanthren (38) (C ₁₄ H ₁₀)
179	75 %	Acridin (78)/Phenanthridin (82) (C ₁₃ H ₉ N)
202	73 %	Fluoranthen (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
203	100 %	9-Cyanoanthracen (30) bzw. Isomer (C ₁₅ H ₉ N)
217	21 %	Benzo[b]carbazol (44) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₁ N)
228	50 %	Chrysen/Triphenylen (75) (C ₁₈ H ₁₂)
252	52 %	Benzo[k]fluoranthen (4)/Benzopyren (C ₂₀ H ₁₂)

Eine Zuordnung der übrigen Signale bei höheren m/z-Werten wäre zu spekulativ. Die Intensität der Signale nahm bis zum m/z-Wert von 453 stark ab. Oberhalb von m/z = 529 waren keine Signale mehr vorhanden.

8.2.7 Fluß-Pyrolyse von Chinolin (11)

8.2.7.1 Fluß-Pyrolyse von Chinolin (11) bei 900 °C

Das verwendete Chinolin (**11**) wies nach GC-MS-Analyse eine Reinheit von 95.7 % auf. Als Verunreinigungen traten zu 2.2 % Isochinolin (**12**), Methylnaphthalin zu 1.6 % sowie Methyltetrahydrochinolin zu 0.4 % auf.

Fluß-Pyrolyse von 27.9 g (216 mmol) Chinolin (**11**). Die Zugabe des Chinolins (**11**) erfolgte über einen Tropftrichter innerhalb von 60 min.

Intensive Rußbildung und Gasentwicklung konnte beobachtet werden. In der Kühlfalle entstanden schwarze, viskos-teerige Ablagerungen und im Pyrolyserohr Kohlenstoff- sowie Rußablagerungen. Das Toluol in den Waschflaschen färbte sich schwarz. Nach der Extraktion wurde eine dunkel-rote, fast schwarze Lösung erhalten, die stark eingengt wurde. Von dieser Lösung wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum und GC-MS-Analyse angefertigt

Der qualitative Nachweis leichtflüchtiger Pyrolyseprodukte wie HCN und NH₃ erfolgte naßchemisch wie in Kapitel 8.2.2 angegeben. Beide Nachweisreaktionen fielen positiv aus.

Tab. 8.13: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Chinolinpyrolyse bei 900 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
10.808	4.4	6.5	Benzol (27)
28.842	6.4	9.4	Benzonitril (26)
31.283	0.3	0.5	Inden (46)
37.000	10.3	15.3	Naphthalin (2)
38.996	35.7	-	Chinolin (11)
39.735	7.5	11.1	Isochinolin (12)
40.381	1.3	1.9	Indol (8)
43.027	2.7	4.0	Biphenyl (74)
45.036	0.3	0.4	Cyanochinolin/Cyanoisochinolin (?)
45.691	0.8	1.1	Acenaphthylen (48)
46.504	0.7	1.0	Cyanochinolin/Cyanoisochinolin (?)
46.859	1.5	2.3	2-Cyanonaphthalin bzw. Isomer
47.187	0.4	0.6	Cyanochinolin/Cyanoisochinolin (?)
47.657	1.1	1.6	1-Cyanonaphthalin (29) bzw. Isomer
48.287	0.6	0.9	Cyanochinolin/Cyanoisochinolin (?)
48.572	0.5	0.7	Cyanochinolin/Cyanoisochinolin (?)
49.325	0.5	0.7	Fluoren (39)
54.712	9.2	13.7	Phenanthren (38)
54.953	1.1	1.6	Anthracen (31)
55.808	1.2	1.7	Benzo[f]chinolin, nicht von Carbazol (9) getrennt
58.569	0.7	1.0	2-Phenylnaphthalin bzw. Isomer
59.382	0.8	1.2	Phenylchinolin (?)
59.706	0.4	0.6	3-Phenylchinolin bzw. Isomer
59.805	0.4	0.7	4-Phenylchinolin bzw. Isomer
61.161	3.5	5.2	Fluoranthen (33)
61.558	- 4.6	6.8	9-Cyanoanthracen (30) bzw. Isomer
63.698			
62.637	1.4	2.1	Pyren
69.994	- 3.6	5.4	Benzo[b]acridin (81) und Isomere
72.438			
71.906	0.6	0.9	Benzo[b]carbazol (80) bzw. Isomer
72.134	1.5	2.2	Triphenylen (75)
85.867	Spuren		Benzo[a]pyren (1) bzw. Isomer

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil stickstoffhaltiger Verbindungen bei 67.6 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Chinolins (**11**) und bei 47.2 Flächen-% ohne Berücksichtigung unumgesetzten Chinolins (**11**).

Tab. 8.14: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Chinolinpyrolyse bei 900 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
153	62 %	1-Cyanonaphthalin (29) bzw. Isomere (C ₁₁ H ₇ N)
178	28 %	Anthracen (31)/Phenanthren (38) (C ₁₄ H ₁₀)

202	66 %	Fluoranthren (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
203	76 %	9-Cyanoanthracen (30) bzw. Isomer (C ₁₅ H ₉ N)
228	57 %	Chrysen/Triphenylen (75) (C ₁₈ H ₁₂)
229	100 %	Benzo[b]acridin (81) (C ₁₇ H ₁₁ N)
252-254	70 %	Dimere des Naphthalins (2) (C ₂₀ H ₁₂ oder 14), Chinolins (11) bzw. Isochinolins (12) (C ₁₈ H ₁₀ N ₂) oder beider Verbindungen untereinander (C ₁₉ H ₁₁ N)

Weitere Schlüsse auf höhere Oligomere wären spekulativ, zumal die Intensität der Signale oberhalb $m/z = 260$ abnahm. Signale von m/z -Werten größer als 554 traten nicht auf.

8.2.7.2 Fluß-Pyrolyse von Chinolin (**11**) bei 1100 °C

Die Reinheit des eingesetzten Chinolins (**11**) entsprach der unter 8.2.7.1 aufgeführten.

Fluß-Pyrolyse von 32.5 g (252 mmol) Chinolin (**11**) bei Ofentemperatur von 1100 °C. Die Zugabe des Chinolins (**11**) erfolgte über einen Tropftrichter innerhalb von 90 min.

Intensive Rußbildung und Gasentwicklung konnte beobachtet werden. Im Gegensatz zu der Chinolinpyrolyse bei 900 °C wurden keine viskos-teerigen Pyrolyseprodukte gebildet. Das Toluol in den Waschflaschen verfärbte sich während der Pyrolyse nur sehr schwach gelblich. Kohlenstoff- und Rußablagerungen waren im Pyrolyserohr vorhanden. Nach der Extraktion wurde eine orange gefärbte Lösung erhalten, die nahezu bis zur Trockene eingengt wurde. 0.46 g Pyrolysat wurden ausgewogen. Daher ist anzunehmen, daß sich der überwiegende Teil des eingesetzten Chinolins (**11**) zu gasförmigen Produkten wie HCN oder NH₃ und einer kohleartigen Ablagerung zersetzte. Das Pyrolysat wurde in 5 ml Toluol aufgenommen. Von dieser Lösung wurde ein Direktinlaß-Massenspektrum sowie eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Der qualitative Nachweis leichtflüchtiger Pyrolyseprodukte wie HCN und NH₃ erfolgte naßchemisch wie in Kapitel 8.2.2 angegeben. Diese waren für HCN und NH₃ positiv.

Tab. 8.15: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Chinolinpyrolyse bei 1100 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
29.082	14.8	21.8	Benzonitril (26)
37.211	13.6	20.2	Naphthalin (2)
39.140	32.3	-	Chinolin (11)
43.230	3.0	4.5	Biphenyl (74)
45.907	7.6	11.3	Acenaphthylen (48)
47.049	1.6	2.3	1-Cyanonaphthalin (29) bzw. Isomer
47.853	1.5	2.2	2-Cyanonaphthalin bzw. Isomer
54.867	5.8	8.5	Phenanthren (38)

61.351	9.6	14.2	Fluoranthren (33)
62.852	10.1	15.0	Pyren

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil stickstoffhaltiger Verbindungen bei 50.2 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Chinolins (**11**) und bei 26.3 Flächen-% ohne Berücksichtigung unumgesetzten Chinolins (**11**).

Tab. 8.16: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Chinolinpyrolyse bei 1100 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
128	15 %	Naphthalin (2) (C ₁₀ H ₈)
178	10 %	Anthracen (31)/Phenanthren (38) (C ₁₄ H ₁₀)
202	100 %	Fluoranthren (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
256	97 %	Dimer von Chinolin (11) (C ₁₈ H ₁₂ N ₂)
383	24 %	Trimer von Chinolin (11) (C ₂₇ H ₁₇ N ₃)
510	9 %	Tetramer von Chinolin (11) (C ₃₆ H ₂₂ N ₄)

Signale bei höheren m/z-Werten als 657 traten nicht auf.

8.2.8 Fluß-Pyrolyse von Isochinolin (**12**)

Das verwendete Isochinolin (**12**) wies eine Reinheit nach GC-MS-Analyse von 97.7 % auf. Verunreinigungen sind Chinolin (**11**) (0.3 %), 2-Methylchinolin (1.4 %) und 6-Methylchinolin (0.6 %).

Fluß-Pyrolyse von 31.8 g (247 mmol) Isochinolin (**12**). Die Zugabe des Isochinolins (**12**) erfolgte über einen Tropftrichter innerhalb von 60 min.

Intensive Rußbildung und Gasentwicklung konnte beobachtet werden. Das Toluol in den Waschflaschen verfärbte sich während der Pyrolyse schwarz. Starke, teerartige Kohlenstoff- und Rußablagerungen bildeten sich im Pyrolyserohr. Nach der Extraktion wurde eine äußerst intensiv-rote Lösung erhalten, die stark eingengt wurde. Von dieser Lösung wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum und eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Der qualitative Nachweis leichtflüchtiger Pyrolyseprodukte wie HCN und NH₃ erfolgte naßchemisch wie in Kapitel 8.2.2 angegeben. Die Nachweise für HCN und NH₃ waren positiv.

Tab. 8.17: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Isochinolinpyrolyse bei 900 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	
29.132	8.8	9.9	Benzonitril (26)
37.283	15.0	16.8	Naphthalin (2)
39.187	13.2	14.9	Chinolin (11)
40.006	11.1	-	Isochinolin (12)
40.639	0.5	0.6	Indol (8), Signal mit Chinolin (11) verunreinigt
43.292	5.0	5.6	Biphenyl (74) (?)
45.953	1.3	1.5	Acenaphthylen (48)
47.111	2.4	2.7	1-Cyanonaphthalin (29) bzw. Isomer
47.907	1.9	2.1	2-Cyanonaphthalin bzw. Isomer
49.576	0.7	0.8	Fluoren (39)
52.301	0.4	0.5	Acridin (78)
54.945	14.4	16.2	Phenanthren (38)
55.186	1.5	1.7	Anthracen (31)
56.028	1.5	1.7	Benzo[h]chinolin verunreinigt
58.786	1.3	1.4	2-Phenylnaphthalin bzw. Isomer
59.595	0.4	0.4	2-Phenylchinolin bzw. Isomer
61.393	7.6	8.5	Fluoranthren (33)
62.879	2.1	2.4	Pyren
62.319	5.4	6.2	9-Cyanoanthracen (30) bzw. Isomer
71.877	1.5	1.7	Benzo[a]acridin bzw. Isomer
72.043	1.0	1.1	Chrysen
72.497	1.6	1.8	Triphenylen (75)
86.587	1.4	1.5	Benzo[e]pyren

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil stickstoffhaltiger Verbindungen bei 47.1 Flächen-% mit Berücksichtigung unumgesetzten Isochinolins (**12**) und bei 40.7 Flächen-% ohne Berücksichtigung unumgesetzten Isochinolins (**12**).

Tab. 8.18: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Isochinolinpyrolyse bei 900 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
178	67 %	Anthracen (31)/Phenanthren (38) (C ₁₄ H ₁₀)
202	97 %	Fluoranthren (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
203	100 %	9-Cyanoanthracen (30) bzw. Isomer (C ₁₅ H ₉ N)
228	58 %	Chrysen/Triphenylen (75) (C ₁₈ H ₁₂)
229	67 %	Benzo[b]acridin (81) (C ₁₇ H ₁₁ N)
252-254	55-68 %	Dimeren des Naphthalins (2) (C ₂₀ H ₁₂ oder ₁₄), Chinolins (11) bzw. Isochinolins (12) (C ₁₈ H ₁₀ N ₂) oder beider Verbindungen untereinander (C ₁₉ H ₁₁ N)

Weitere Schlüsse auf höhere Oligomere wären spekulativ, zumal die Intensität der Signale oberhalb m/z = 260 abnahm. Signale bei m/z-Werten größer als 577 traten nicht auf.

8.2.9 Co-Fluß-Pyrolyse eines Chinolin (11)-Naphthalin (2)-Gemisches

Die Reinheit des eingesetzten Chinolins (11) und Naphthalins (2) entsprach den unter 8.2.1 und 8.2.7 aufgeführten.

Fluß-Pyrolyse eines Chinolin (11)-Naphthalin (2)-Gemisches. 35 g des Gemisches bestehend aus 10 g (78 mmol) Naphthalin (2) und 25 g (194 mmol) Chinolin (11) wurden pyrolysiert. Die Zugabe des Gemisches erfolgte über einen Tropftrichter innerhalb von 90 min.

Der Chinolinüberschuß mußte gewählt werden, da das Gemisch durch einen Tropftrichter zugetropft werden sollte und somit flüssig sein mußte. Das stöchiometrische Verhältnis von fünf Anteilen Naphthalin (2) zu einem Anteil Chinolin (11) zur Bildung von $C_{59}NH$ wurde bei weitem nicht erreicht: Eingesetzt wurde ein Verhältnis von einem Anteil Naphthalin (2) zu zwei Anteilen Chinolin (11).

Intensive Rußbildung und Gasentwicklung konnte beobachtet werden. Das Toluol in den Waschflaschen verfärbte sich während der Pyrolyse schwarz. Starke teerartige Kohlenstoff- und Rußablagerungen bildeten sich im Pyrolyserohr. In der Kühlfalle fanden sich neben Rußablagerungen auch weiße, durchscheinende Kristalle sowie viskose, teerige Abscheidungen. Nach der Extraktion wurde eine intensiv rot gefärbte Lösung erhalten, die stark eingeeengt wurde. Von diesem Extrakt wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum sowie eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Der qualitative Nachweis leichtflüchtiger Pyrolyseprodukte wie HCN und NH_3 erfolgte naßchemisch wie in Kapitel 8.2.2 angegeben. Beide Nachweisreaktionen fielen positiv aus.

Tab. 8.19: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Chinolin-Naphthalinpyrolyse bei 900 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
11.554	0.6	1.7	Benzol (27)
29.362	2.8	8.3	Benzonitril (26)
37.575	46.7	-	Naphthalin (2) (Edukt)
39.407	19.9	-	Chinolin (11) (Edukt)
40.167	4.1	12.3	Isochinolin (12)
40.822	0.6	1.9	Indol (8)
43.449	1.3	4.0	Biphenyl (74)
46.110	2.0	6.0	Acenaphthylen (48)
47.259	2.8	8.5	2-Cyanonaphthalin bzw. Isomer
48.051	2.5	7.5	1-Cyanonaphthalin (29) bzw. Isomer
55.023	4.9	14.8	Anthracen (31)

55.285	0.6	1.8	Phenanthren (38)
58.878	2.2	6.5	2-Phenylnaphthalin bzw. Isomer
61.471	4.3	12.9	Fluoranthren (33)
62.958	0.8	2.5	Pyren
70.417	0.7	2.0	Benzo[b]acridin (81) und Isomere
72.608	2.2	6.5	Triphenylen (75)
86.982	1.0	2.9	Benzo[e]pyren bzw. Isomer

9-Cyanoanthracen (**30**) oder Isomere wurden nicht zugeordnet, allerdings fand sich ein Signal bei einer Retentionszeit von 56.140, dessen Massenspektrum charakteristische Signale von Cyanoanthracen ($m/z = 203: M^{*+}$; $176: M^{*+} - HCN$) aufwies. Die Retentionszeit ist allerdings zu gering und es scheint ein Gemisch verschiedener Substanzen vorzuliegen.

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil stickstoffhaltiger Verbindungen bei 33.4 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Chinolins (**11**) sowie Naphthalins (**2**) und bei 40.5 Flächen-% ohne Berücksichtigung unumgesetzten Chinolins (**11**) sowie Naphthalins (**2**).

Tab. 8.20: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Chinolin-Naphthalinpyrolyse bei 900 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
178	13 %	Anthracen (31)/Phenanthren (38) ($C_{14}H_{10}$)
202	53 %	Fluoranthren (33)/Pyren ($C_{16}H_{10}$)
228	72 %	Triphenylen (75)/Chrysen ($C_{18}H_{12}$)
252	98 %	Benzo[k]fluoranthren (4)/Benzopyren ($C_{20}H_{12}$)
253	100 %	Dimer zwischen Naphthalin (2) und Chinolin (11) ($C_{19}H_{13}N$)
254	73 %	Dimer von Chinolin (11) ($C_{18}H_{10}N_2$)
378	20 %	Trimer von Naphthalin (2) ($C_{30}H_{18}$)

Eine Interpretation der Signale bei höheren m/z-Werten wäre zu spekulativ. Signale bei m/z-Werten größer als 606 traten nicht auf.

8.2.10 Fluß-Pyrolyse von Furan (**13**)

8.2.10.1 Fluß-Pyrolyse von Furan (**13**) bei 900 °C

Das verwendete Furan (**13**) besaß nach GC-MS-Analyse eine Reinheit von 100.0 %.

Fluß-Pyrolyse von 26.0 g (382 mmol) Furan (**13**). Die Zugabe des Furans (**13**) erfolgte über einen Tropftrichter innerhalb von 90 min.

Eine intensive Gas- und Rußentwicklung konnte beobachtet werden. Es fanden sich Kohlenstoff- und Rußablagerungen im Pyrolyserohr. Nach der Beendigung der Extraktion war die Toluollösung intensiv rot gefärbt. Die Lösung wurde stark eingengt und ein Direkteinlaß-Massenspektrum sowie eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.21: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Furanpyrolyse bei 900 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
9.429	2.0	Edukt	Benzol (27)
23.086	0.6	nicht	Styrol
30.383	1.0	im	Inden (46)
36.241	28.1	Pyrolysat	Naphthalin (2)
39.844	0.6	detektiert	2-Methylnaphthalin bzw. Isomer
40.433	0.3		1-Methylnaphthalin bzw. Isomer
42.327	3.7		Biphenyl (74)
44.055	0.6		2-Ethenylnaphthalin bzw. Isomer
45.028	6.4		Acenaphthylen (48)
45.883	0.5		Acenaphthen
48.698	1.6		Fluoren (39)
54.150	13.3		Phenanthren (38)
54.3998	2.7		Anthracen (31)
55.277	0.8		9-Ethenylanthracen bzw. Isomer
58.073	2.3		2-Phenylnaphthalin bzw. Isomer
60.664	9.2		Fluoranthren (33)
62.135	9.8		Pyren
69.331	0.6		Benzo[ghi]fluoranthren (83)
71.195	9.1		Triphenylen (75)
84.780	1.3		Benzo[k]fluoranthren (4) bzw. Isomer
85.000	6.2		versch. Isomere von Benzopyren
118.000	1.7		Dibenzo[def:mno]chrysen (84)

Im der GC-MS-Analyse konnten keine sauerstoffhaltigen Verbindungen nachgewiesen werden.

Tab. 8.22: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Furanpyrolyse bei 900 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
178	22 %	Phenanthren (38)/Anthracen (31) (C ₁₄ H ₁₀)
202	100 %	Fluoranthren (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
226	29 %	Benzo[ghi]fluoranthren (83) (C ₁₈ H ₁₀)
228	55 %	Triphenylen (75)/Chrysen (C ₁₈ H ₁₂)
252	99 %	Benzo[k]fluoranthren (4)/Benzopyren (C ₂₀ H ₁₂)
276	52 %	Dibenzo[def:mno]chrysen (84) (C ₂₂ H ₁₂)
376	39 %	Trimer von Naphthalin (2) (C ₃₀ H ₁₆)
504	1 %	Tetramer von Naphthalin (2) (C ₄₀ H ₂₄)

Eine weitere Interpretation der Signale bei höheren m/z -Werten wäre zu spekulativ. Oberhalb eines m/z -Wertes von 576 wurden keine weiteren Signale detektiert.

8.2.10.2 Fluß-Pyrolyse von Furan (**13**) bei 800 °C

Die Reinheit des verwendeten Furans (**13**) war wie unter 7.2.10.1 angegeben.

Fluß-Pyrolyse von 25.4 g (373 mmol) Furan (**13**) bei 800 °C Ofentemperatur. Die Zugabe des Furans (**13**) erfolgte über einen Tropftrichter innerhalb von 60 min.

Eine intensive Gas- und Rußentwicklung konnte beobachtet werden. Es fanden sich Kohlenstoff- und Rußablagerungen im Pyrolyserohr. Im Gegensatz zu vorherigen Versuchen bei 900 °C setzte sich zunächst ein rötlich-brauner Niederschlag in der Kühlfalle ab. Ferner schien das Pyrolysegas weniger teer- bzw. rußhaltig zu sein. Nach der Beendigung der Extraktion war die Toluollösung intensiv rot gefärbt. Die Lösung wurde stark eingengt und ein Direkteinlaß-Massenspektrum sowie eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.23: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Furanpyrolyse bei 800 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
23.051	1.9	Edukt	Styrol
30.353	2.8	nicht	Inden (46)
36.215	30.4	im	Naphthalin (2)
39.812	2.1	Pyrolysat	2-Methylnaphthalin bzw. Isomer
40.397	1.4	detektiert	1-Methylnaphthalin bzw. Isomer
42.293	4.1		Biphenyl (74)
44.017	1.2		2-Ethenylnaphthalin bzw. Isomer
44.989	5.9		Acenaphthylen (48)
45.846	0.5		Acenaphthen
48.667	3.1		Fluoren (39)
54.107	11.8		Phenanthren (38)
54.362	3.7		Anthracen (31)
55.236	1.1		9-Ethenylanthracen bzw. Isomer
58.033	2.8		2-Phenylnaphthalin bzw. Isomer
60.605	6.1		Fluoranthren (33)
62.086	9.9		Pyren
68.834	0.6		Benzo[c]phenanthren bzw. Isomer
69.253	Spuren		Benzo[ghi]fluoranthren (83)
71.288	5.6		Triphenylen (75)
75.867	Spuren		2,2'-Dinaphthalin bzw. Isomer
84.597	0.8		Benzo[a]pyren (1) bzw. Isomer
89.732	5.7		Benzo[e]pyren bzw. Isomer
118.343	Spuren		Dibenzo[def:mno]chrysen (84)

Im der GC-MS-Analyse konnten keine sauerstoffhaltigen Verbindungen nachgewiesen werden. Es bestand kein wesentlicher Unterschied zum Direkteinlaß-Spektrum der Furanpyrolyse bei 900 °C Pyrolysetemperatur.

Tab. 8.24: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Furanpyrolyse bei 800 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
178	13 %	Phenanthren (38)/Anthracen (31) (C ₁₄ H ₁₀)
202	26 %	Fluoranthren (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
226	26 %	Benzo[ghi]fluoranthren (83) (C ₁₈ H ₁₀)
228	44 %	Triphenylen (75)/Chrysen (C ₁₈ H ₁₂)
252	100 %	Benzo[k]fluoranthren (4)/Benzopyren (C ₂₀ H ₁₂)
276	48 %	Dibenzo[def:mno]chrysen (84) (C ₂₂ H ₁₂)
376	28 %	Trimer von Naphthalin (2) (C ₃₀ H ₁₆)
502	8 %	Tetramer von Naphthalin (2) (C ₄₀ H ₂₂)

Eine weitere Interpretation der Signale bei höheren m/z-Werten wäre zu spekulativ. Oberhalb eines m/z-Wertes von 648 wurden keine weiteren Signale detektiert.

8.2.11 Fluß-Pyrolyse von Benzo[b]furan (**14**)

Das verwendete Benzo[b]furan (**14**) wies eine Reinheit nach GC-MS-Analyse von 99.7 % auf. Als Verunreinigung trat 2-Hydroxybenzaldehyd (0.3 %) auf.

Fluß-Pyrolyse von 11.1 g (94 mmol) Benzo[b]furan (**14**). Die Zugabe des Benzo[b]furans (**14**) erfolgte über einen Tropftrichter innerhalb von 45 min.

Eine intensive Gas- und Rußentwicklung konnte beobachtet werden. Es fanden sich Kohlenstoff- und Rußablagerungen im Pyrolyserohr. In der Kühlfalle waren ausschließlich feste und keine viskos-teerigen Ablagerungen vorhanden. Nach der Beendigung der Extraktion war die Toluollösung intensiv rot gefärbt. Die Lösung wurde stark eingengt und ein Direkteinlaß-Massenspektrum sowie eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Der qualitative Nachweis leichtflüchtiger Pyrolyseprodukte wie CO erfolgte naßchemisch.

CO wurde naßchemisch durch Reduktion von Pd(II) zu Pd nachgewiesen. Hierzu wurde das zuvor durch mit Toluol gefüllte Waschflaschen geleitete Pyrolysegas in ein Reagenzglas eingeleitet, in dem sich ein mit einer 0.5%igen NaCl-PdCl₂-Lösung getränkter Papierstreifen befand. Die nach kurzer

Zeit aufgetretene Schwarzfärbung kommt durch elementares Palladium zustande und zeigt vorhandenes CO an.

Tab. 8.25: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Benzo[b]furanpyrolyse bei 900 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
11.108	12.1	13.7	Benzol (27)
29.468	11.7	-	Benzo[b]furan (14)
37.183	6.9	7.9	Naphthalin (2)
43.231	10.5	11.9	Biphenyl (74)
45.875	1.0	1.1	Acenaphthylen (48)
47.635	0.6	0.7	Dibenzofuran (15)
49.506	2.8	3.2	Fluoren (39)
54.899	25.0	28.4	Phenanthren (38)
55.138	6.0	6.8	Anthracen (31)
58.732	0.9	1.0	2-Phenyl-naphthalin bzw. Isomer
61.329	5.3	6.0	Fluoranthren (33)
62.817	2.4	2.8	Pyren
71.958	1.2	1.4	Triphenylen (75)
72.217	1.6	1.8	Chrysen
72.399	1.3	1.5	Triphenylen (75)
77.166	Spuren		2,2'-Dinaphthalin bzw. Isomer
86.501	6.4	7.3	Benzo[j]fluoranthren (5) bzw. Isomer
88.325	2.3	2.7	Benzo[e]pyren bzw. Isomer
91.825	1.7	1.9	Benzo[a]pyren (1) (?)

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil sauerstoffhaltiger Verbindungen bei 12.3 Flächen-% mit Berücksichtigung unumgesetzten Benzo[b]furans (**14**) und bei 0.7 Flächen-% ohne Berücksichtigung unumgesetzten Benzo[b]furans (**14**).

Tab. 8.26: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Benzo[b]furanpyrolyse bei 900 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
178	19 %	Phenanthren (38)/Anthracen (31) (C ₁₄ H ₁₀)
202	22 %	Fluoranthren (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
228	19 %	Triphenylen (75)/Benzo[c]phenanthren (C ₁₈ H ₁₂)
252	100 %	Benzo[k]fluoranthren (4)/Benzopyren (C ₂₀ H ₁₂)
276	39 %	Dibenzo[def:mno]chrysen (84) (C ₂₂ H ₁₂)
376	13 %	Trimeren von Naphthalin (2) (C ₃₀ H ₁₆)
502	4 %	Tetrameren von Naphthalin (2) (C ₄₀ H ₂₄)

Eine weitere Interpretation der Signale bei höheren m/z-Werten wäre zu spekulativ. Oberhalb eines m/z-Wertes von 602 wurden keine weiteren Signale detektiert.

8.2.12 Fluß-Pyrolyse von Dibenzofuran (15)

Das verwendete Dibenzofuran (**15**) wies nach GC-MS-Analyse eine Reinheit von 100 % auf.

Fluß-Pyrolyse von 10.1 g (60 mmol) Dibenzofuran (**15**). Die Zugabe des Dibenzofurans (**15**) erfolgte durch Sublimation aus Keramikschiffchen in das Pyrolyserohr innerhalb von 45 min. Die Keramikschiffchen befanden sich im Anfangsteil des Pyrolyserohres.

Eine intensive Gas- und Rußentwicklung konnte beobachtet werden. Es bildeten sich Kohlenstoff- und Rußablagerungen im Pyrolyserohr. In der Kühlfalle waren viskose und feste, schwarze Ablagerungen neben weißen Kristallen zu finden. Nach der Beendigung der Extraktion war die Toluollösung intensiv rot gefärbt. Die Lösung wurde stark eingengt und ein Direkteinlaß-Massenspektrum sowie eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Der qualitative Nachweis leichtflüchtiger Pyrolyseprodukte wie CO erfolgte naßchemisch wie in Kapitel 8.2.11 angegeben. Die Nachweisreaktion fiel positiv aus.

Tab. 8.27: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Dibenzofuranpyrolyse bei 900 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
11.046	1.3	5.1	Benzol (27)
31.479	0.4	1.6	Inden (46)
37.174	5.8	22.3	Naphthalin (2)
41.344	0.3	1.1	2-Methylnaphthalin bzw. Isomer
43.184	1.1	4.4	Biphenyl (74)
45.851	0.3	1.0	Acenaphthylen (48)
47.249	0.7	2.6	2-Hydroxybiphenyl (49)
47.889	74.1	-	Dibenzofuran (15)
49.497	1.1	4.2	Fluoren (39)
50.178	0.2	0.7	4-Methylbenzofuran bzw. Isomer
54.819	1.5	5.8	Phenanthren (38)
55.091	0.4	1.5	Anthracen (31)
55.932	Spuren		9-Ethenylanthracen bzw. Isomer
58.700	0.3	1.1	2-Phenylnaphthalin bzw. Isomer
61.299	3.0	11.7	Fluoranthren (33)
62.358	0.5	1.8	Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan (52) bzw. Isomer
62.940	0.6	2.2	Pyren
65.905	- 4.1	15.7	4-Phenyldibenzofuran (51) bzw. Isomere
67.645			
72.187	3.0	11.5	Triphenylen (75)
73.708	- 0.9	3.3	Benzo[1,2-b:5,4-b']bis[1]benzofuran (53) bzw. Isomere
74.411			
74.611	Spuren		Triphenylenofuran (?)
86.323	0.6	2.3	Benzo[e]pyren bzw. Isomer

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil sauerstoffhaltiger Verbindungen bei 80.5 Flächen-% mit Berücksichtigung unumgesetzten Dibenzofurans (**15**) und bei 24.1 Flächen-% ohne Berücksichtigung unumgesetzten Dibenzofurans (**15**).

In Spuren konnten 9-Ethenylanthracen, 6-Methylchrysen, Benzo[k]fluoranthren (**4**), Benzo[a]pyren (**1**) sowie u.U. ein Dimeres von Dibenzofuran (**15**) im GC-Lauf nachgewiesen werden.

Tab. 8.28: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Dibenzofuranpyrolyse bei 900 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
168	57 %	Dibenzofuran (15) (C ₁₂ H ₈ O)
202	36 %	Fluoranthren (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
228	29 %	Triphenylen (75)/Benzo[c]phenanthren (C ₁₈ H ₁₂)
244	57 %	4-Phenyldibenzofuran (51) bzw. Isomere (C ₁₈ H ₁₂ O)
258	30 %	Benzo[1,2-b:4,5-b']bis[1]benzofuran (53) bzw. Isomer (C ₁₈ H ₁₀ O ₂)
334	100 %	Di(dibenzofuran) (C ₂₄ H ₁₄ O ₂)
500	19 %	Trimer von Dibenzofuran (15) (C ₃₆ H ₂₀ O ₃)

Oberhalb eines m/z-Wertes von 666 wurden keine weiteren Signale detektiert.

Di(dibenzofuran) konnte auch in Spuren in der GC-MS-Analyse nachgewiesen werden. In der GC-MS-Spektrum war das M⁺-Signal bei m/z = 334 zu erkennen, welches durch Abspaltung von HCO das Signal bei m/z = 305 ergibt. Diese Fragmentierung läuft in analoger Weise zu Dibenzofuran (**15**) (168 → 139) ab. Das Signal bei m/z = 138 dürfte auf das Monomer zurückgehen, aus dem HCO schon abgespalten wurde.

8.2.13 Fluß-Pyrolyse von Thiophen(**16**) in einem Temperaturbereich zwischen 500 und 1100 °C

Das verwendete Thiophen wies nach GC-MS-Analyse eine Reinheit von 99.2 % auf. Als Verunreinigungen traten Benzol (0.5 %), Toluol (0.3 %) und in Spuren 3-Methylthiophen auf.

Fluß-Pyrolyse von Thiophen (**16**) bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen im Inertgas Argon oder Helium. Die Pyrolysen wurden unter folgenden standardisierten Bedingungen durchgeführt: 25.2 g (300 mmol) Thiophen (**16**) wurden innerhalb von 60 min durch eine Schlauchpumpe der Firma LKB BROMMA von Typ 2120 Varioperpex II in die unter 8.2 beschriebene Pyrolyseapparatur gepumpt. Die Zugabegeschwindigkeit des Inertgases wurde variiert, um die unterschiedliche Ausdehnung bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen auszugleichen und die Kontaktzeiten bzw. Verweil-

zeiten in der Pyrolysezone (Volumen: 285 cm³) konstant zu halten. Dabei wurde ein ideales Verhalten der Inertgase sowie des Pyrolyseproduktes vorausgesetzt. Entstehende Pyrolyseprodukte wurden nicht berücksichtigt. Teilweise konnte auf eine Soxhlet-Extraktion verzichtet werden. Dies ist in den entsprechenden Unterkapiteln angegeben. H₂S als niedermolekulares Spaltprodukt wurde in einer Waschflasche, die mit einer 7 M NaOH gefüllt ist, absorbiert.

Der qualitative Nachweis leichtflüchtiger Pyrolyseprodukte wie H₂S erfolgte naßchemisch. Die Bildung von H₂S als kleinem Pyrolysespaltprodukt wurde durch Bleiacetatpapier nachgewiesen. Hierzu wurde das zuvor durch mit Toluol gefüllte Waschflaschen geleitete Pyrolysegas in ein Reagenzglas geleitet, in dem sich befeuchtetes Bleiacetatpapier befand. Nach kurzer Zeit zeigte sich eine Schwarzfärbung des Papiers durch Bildung von PbS. Der Nachweis von H₂S oder Sulfid-Ionen in der NaOH-Absorptionslösung erfolgte ebenfalls durch Bleiacetatpapier. Durch zuvor durchgeführte Blindproben konnte ein Einfluß der verwendeten Apparaturen auf die Nachweisreaktionen ausgeschlossen werden.

Hinweise auf elementaren Schwefel wurden unter keinen Bedingungen in den Direkteinlaßmassenspektren gefunden.

8.2.13.1.1 Pyrolyse bei 500 °C in Argon

Argonzugabe: 130 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 60 min; Argonvolumen: 7800 cm³; Argonvolumen bei 500 °C: 22086 cm³; Thiophenvolumen bei 500 °C: 19033 cm³; Gesamtvolumen: 41118 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 685 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Während der Pyrolyse war ein weißer Dampf im Pyrolyserohr sichtbar, es bildeten sich keine Ruß- oder Kohlenstoffablagerungen. In der Kühlfalle kondensierte eine nahezu farblose Flüssigkeit, das Toluol in den Waschflaschen verfärbte sich nicht. H₂S konnte nicht im Pyrolysegas nachgewiesen werden. 13.6 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde nicht festgestellt. Auf eine Extraktion wurde hier verzichtet, da anscheinend keine festen Partikel entstanden waren. Statt dessen wurde die Pyrolyseapparatur mit dem Toluol aus den Waschflaschen ausgewaschen und dieses auf 50 ml Volumen eingengt. Davon wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum und eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab.: 7.29: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 500 °C in Ar.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
10.809	100.00	-	Thiophen (16)

Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 500 °C in Ar: Keine verwertbaren Signale.

8.2.13.1.2 Pyrolyse bei 500 °C in Helium

Heliumzugabe mit $130 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, daraus ergibt sich bei einer Pyrolysedauer von 60 min wie unter 8.2.13.1.1 dargelegt, eine Verweildauer in der Pyrolysezone von circa 25 s.

Beobachtungen wie unter 8.2.13.1.1. 14.8 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen.

Tab. 8.30: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 500 °C in He.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
10.131	Spuren	-	Benzol (27) (?)
10.832	100.00	100.00	Thiophen (16)

Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 500 °C in He: Keine verwertbaren Signale.

8.2.13.2.1 Pyrolyse bei 600 °C in Argon

Argonzugabe: $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; Pyrolysedauer: 60 min; Argonvolumen: 6000 cm^3 ; Argonvolumen bei 600 °C: 19186 cm^3 ; Thiophenvolumen bei 600 °C: 21496 cm^3 ; Gesamtvolumen: 40682 cm^3 ; Strömungsgeschwindigkeit: $678 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; Verweildauer: ca. 25 s.

Während der Pyrolyse war ein weißer Dampf im Pyrolyserohr sichtbar, es bildeten sich keine Ruß- oder Kohlenstoffablagerungen. In der Kühlfalle kondensierte eine gelbe Flüssigkeit, das Toluol in den Waschflaschen verfärbte sich nicht. H_2S konnte im Pyrolysegas in Spuren nachgewiesen werden. 15.2 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine signifikante Massezunahme der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde nicht festgestellt. Auf eine Extraktion wurde hier verzichtet, da anscheinend keine festen Partikel entstanden waren. Statt dessen wurde die Pyrolyseapparatur mit dem Toluol aus den Waschflaschen ausgewaschen und dieses auf 50 ml Volumen eingengt. Davon wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum und eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.31: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 600 °C in Ar.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
10.890	100.00	-	Thiophen (16)

Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 600 °C in Ar: Keine verwertbaren Signale.

8.2.13.2.2 Pyrolyse bei 600 °C in Helium

Heliumzugabe mit $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, daraus ergibt sich bei einer Pyrolysedauer von 60 min, wie in 8.2.13.2.1 dargelegt, eine Verweildauer von circa 25 s in der Pyrolysezone.

Beobachtung wie unter 8.2.13.2.1. 15.4 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen.

Tab. 8.32: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 600 °C in He.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
10.113	Spuren		Benzol (27)
10.956	100.00	-	Thiophen (16)
43.434	Spuren		2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer (?)
44.018	Spuren		3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
44.707	Spuren		2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer (?)

Tab. 8.33: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 600 °C in He.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
166	100 %	2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer (absolut unter 4 %) ($\text{C}_8\text{H}_6\text{S}_2$)

Sonst keine verwertbaren Signale.

8.2.13.3.1 Pyrolyse bei 700 °C in Argon

Argonzugabe: $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; Pyrolysedauer: 60 min; Argonvolumen: 4800 cm^3 ; Argonvolumen bei 700 °C: 17108 cm^3 ; Thiophenvolumen bei 700 °C: 23958 cm^3 ; Gesamtvolumen: 41065 cm^3 ; Strömungsgeschwindigkeit: $684 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; Verweildauer: ca. 25 s.

Während der Pyrolyse war ein weißer Dampf im Pyrolyserohr sichtbar, es bildeten sich keine Ruß- oder Kohlenstoffablagerungen, allerdings waren am Übergang zur Kühlfalle einige viskose, gelbe Ablagerungen sichtbar. In der Kühlfalle kondensierte eine deutlich gelbe Flüssigkeit, das Toluol in den Waschflaschen verfärbte sich nicht. H_2S konnte im Pyrolysegas in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. 15.6 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Mas-

sezunahme um 0.1 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt. Auf eine Extraktion wurde hier verzichtet, da anscheinend keine festen Partikel entstanden waren. Statt dessen wurde die Pyrolyseapparatur mit dem Toluol aus den Waschflaschen ausgewaschen und dieses auf 50 ml Volumen eingengt. Davon wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum und eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.34: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 700 °C in Ar.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
11.262	93.54	-	Thiophen (16)
18.419	0.19	2.96	3-Methylthiophen, nicht sauber von Toluol getrennt
36.548	Spuren		Naphthalin (2)
36.936	0.26	4.06	Benzo[b]thiophen (17)
43.483	1.63	25.28	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
44.077	3.27	50.55	2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer
43.610	Spuren		2-Phenylthiophen bzw. Isomer
44.733	1.11	17.15	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 100.00 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) sowie ohne Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**).

Tab. 8.35: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 700 °C in Ar.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
166	100 %	2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer (C ₈ H ₆ S ₂)

8.2.13.3.2 Pyrolyse bei 700 °C in Helium

Heliumzugabe mit 80 cm³ min⁻¹, daraus ergibt sich bei einer Pyrolysedauer von 60 min, wie in 8.2.13.3.1 dargelegt, eine Verweildauer von circa 25 s in der Pyrolysezone.

Während der Pyrolyse war ein weißer Dampf im Pyrolyserohr sichtbar, es bildeten sich sehr geringe Ruß- und Kohlenstoffablagerungen. Nur eine geringe Gasentwicklung wurde beobachtet. In der Kühlfalle kondensierte eine bräunliche Flüssigkeit, das Toluol in den Waschflaschen verfärbte sich nicht. H₂S konnte im Pyrolysegas und in der NaOH-Absorptionslösung nachgewiesen werden. 15.7 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine signifikante Massezunahme der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde nicht festgestellt. Nach der Extraktion wurde eine gelb-orange Lösung erhalten, die auf 50 ml Volumen eingengt wurde. Davon wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum und eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.36: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 700 °C in He.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.844	Spuren		CS ₂ (?)
10.090	Spuren		Benzol (27)
10.805	96.47	-	Thiophen (16)
43.411	0.83	23.56	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
43.545	Spuren		Phenylthiophen (?)
43.983	2.11	59.83	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
44.668	0.59	16.61	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 100.00 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) sowie ohne Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**).

Tab. 8.37: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 700 °C in He.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
134	21 %	Benzo[b]thiophen (17) (C ₈ H ₆ S)
166	100 %	2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer (C ₈ H ₆ S ₂)
184	8 %	Dibenzothiophen (18)/Naphtho[1,2-b]thiophen (58) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S)
216	30 %	Thianthren (62) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₂)
248	32 %	2,3':2',3''-Terthiophen (55) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₃)

8.2.13.4.1 Pyrolyse bei 750 °C in Argon

Argonzugabe: 70 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 60 min; Argonvolumen: 4200 cm³; Argonvolumen bei 750 °C: 15739 cm³; Thiophenvolumen bei 750 °C: 25189 cm³; Gesamtvolumen: 40927 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 682 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Während der Pyrolyse war ein weißlich bis schwach gelber Dampf im Pyrolyserohr sichtbar, es bildeten sich keine Ruß- aber dünne Kohlenstoffablagerungen, ferner kondensierte eine braune Flüssigkeit am Ende des Pyrolyserohres. In der Kühlfalle kondensierte eine braune Flüssigkeit, das Toluol in den Waschflaschen verfärbte sich gelb. H₂S konnte im Pyrolysegas und in der NaOH-Absorptionslösung nachgewiesen werden. 15.1 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine signifikante Massezunahme der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde nicht festgestellt. Auf eine Extraktion wurde hier verzichtet, da anscheinend keine festen Partikel entstanden waren. Statt dessen wurde die Pyrolyseapparatur mit dem Toluol aus den Waschfla-

schen ausgewaschen und dieses auf 50 ml Volumen eingeeengt. Davon wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum und eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.38: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 750 °C in Ar.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
10.846	88.21	-	Thiophen (16)
36.917	0.71	6.01	Benzo[b]thiophen (17)
43.445	2.81	23.85	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
44.024	6.16	52.24	2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer
44.696	2.11	17.90	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 100.00 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) sowie ohne Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**).

Tab. 8.39: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 750 °C in Ar.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
134	15 %	Benzo[b]thiophen (17) (C ₈ H ₆ S)
166	100 %	2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer (C ₈ H ₆ S ₂)
248	45 %	2,3':2',3''-Terthiophen (55) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₃)

8.2.13.4.2 Pyrolyse bei 750 °C in Helium

Heliumzugabe mit 70 cm³ min⁻¹, daraus ergibt sich bei einer Pyrolysedauer von 60 min, wie in 8.2.13.4.1 dargelegt, eine Verweildauer von circa 25 s in der Pyrolysezone.

Während der Pyrolyse war ein weißer Dampf im Pyrolyserohr sichtbar, es bildeten sich kaum Ruß- aber dünne Kohlenstoffablagerungen. In der Kühlfalle kondensierte eine braun-schwarze Flüssigkeit, das Toluol in den Waschflaschen verfärbte sich nicht. H₂S konnte im Pyrolysegas und in der NaOH-Absorptionslösung nachgewiesen werden. 15.8 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine signifikante Massezunahme der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde nicht festgestellt. Nach der Extraktion wurde eine orange-rote Lösung erhalten, die auf 50 ml Volumen eingeeengt wurde. Davon wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum und eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.40: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 750 °C in He.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.847	Spuren		CS ₂ (?)
10.067	Spuren		Benzol (27) (?)
10.766	80.01	-	Thiophen (16)
36.864	1.25	6.26	Benzo[b]thiophen (17)
43.403	4.64	23.21	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
43.540	0.47	2.37	3-Phenylthiophen bzw. Isomer
43.990	10.04	50.21	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
44.665	3.59	17.95	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 100.00 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) sowie ohne Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**).

Tab. 8.41: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 750 °C in He.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
134	25 %	Benzo[b]thiophen (17) (C ₈ H ₆ S)
166	100 %	2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer (C ₈ H ₆ S ₂)
184	17 %	Dibenzothiophen (18)/Naphtho[1,2-b]thiophen (58) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S)
216	70 %	Thianthren (62) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₂)
248	82 %	2,3':2',3"-Terthiophen (55) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₃)

8.2.13.5.1 Pyrolyse bei 800 °C in Argon

Argonzugabe: 62 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 60 min; Argonvolumen: 3720 cm³; Argonvolumen bei 800 °C: 14621 cm³; Thiophenvolumen bei 800 °C: 26420 cm³; Gesamtvolumen: 41041 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 684 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Während der Pyrolyse war ein gelb-brauner Dampf im Pyrolyserohr sichtbar, es bildeten sich keine Ruß- aber deutliche Kohlenstoffablagerungen. In der Kühlfalle kondensierten eine schwarz-braune Flüssigkeit und feine Rußpartikel, das Toluol in den Waschflaschen verfärbte sich braun. H₂S konnte im Pyrolysegas und in der NaOH-Absorptionslösung deutlich nachgewiesen werden. 13.3 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 0.1 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt. Nach der Extraktion wurde eine sehr dunkel-rote bis schwarze Lösung erhalten, die auf 50 ml Volumen eingengt wurde. Davon wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum und eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.42: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 800 °C in Ar.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.882	0.40	0.86	CS ₂ (?)
10.129	Spuren		Benzol (27)
10.802	53.36	-	Thiophen (16)
36.921	7.31	15.67	Benzo[b]thiophen (17)
43.463	10.98	23.54	2,2'-Dithiophen bzw. Isomer
43.572	Spuren		3-Phenylthiophen bzw. Isomer
44.060	18.50	39.67	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
44.713	7.39	15.85	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
53.738	0.92	1.97	Dibenzothiophen (18) (?)
53.900	Spuren		Thieno[3,2-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomer
57.695	0.43	0.93	Thianthren (62) bzw. Isomer
63.724	Spuren		2,2':4',2''-Terthiophen bzw. Isomer
64.312	0.71	1.51	2,2':4',2''-Terthiophen bzw. Isomer
69.024	Spuren		Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (56) bzw. Iso- mer (?)

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 100.00 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) sowie ohne Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**).

Tab. 8.43: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 800 °C in Ar.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
166	16 %	2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer (C ₈ H ₆ S)
184	18 %	Dibenzothiophen (18) (C ₁₂ H ₈ S)
216	94 %	Thianthren (62) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₂)
246	54 %	Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (56) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₆ S ₃)
248	45 %	2,3':2',3''-Terthiophen (55) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₃)
258	8 %	Triphenyleno[1,1a,1b,2-b,c,d]thiophen (66) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₈ S ₂)

8.2.13.5.2 Pyrolyse bei 800 °C in Helium

Heliumzugabe mit 62 cm³ min⁻¹, daraus ergibt sich bei einer Pyrolysedauer von 60 min, wie in 8.2.13.5.1 dargelegt, eine Verweildauer von circa 25 s in der Pyrolysezone.

Beobachtungen wie unter 8.2.13.5.1. Rußablagerungen waren erkennbar. 12.8 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine signifikante Massezunahme der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde nicht festgestellt.

Tab. 8.44: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 800 °C in He.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.839	0.49	0.80	CS ₂ (?)
10.054	Spuren		Benzol (27) (?)
10.730	38.25	-	Thiophen (16)
36.517	0.40	0.65	Naphthalin (2)
36.894	10.83	17.53	Benzo[b]thiophen (17)
37.382	Spuren		Thieno[2,3-b]thiophen bzw. Isomer
43.431	13.06	21.14	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
43.534	Spuren		3-Phenylthiophen bzw. Isomer
43.857	Spuren		3-Phenylthiophen bzw. Isomer
44.029	21.17	34.28	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
44.682	8.72	14.13	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
53.354	Spuren		Benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophen/Thieno[3,2-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomer
53.565	0.35	0.57	?
53.703	1.26	2.04	Dibenzothiophen (18) (?)
53.865	Spuren		Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (59)/Thieno[3,2-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomer
57.661	0.83	1.35	Thianthren (62) bzw. Isomer
57.891	Spuren		Thianthren (62) (?) bzw. Isomer
58.200	0.42	0.68	Thianthren (62) bzw. Isomer
58.934	Spuren		Thianthren (62) bzw. Isomer
59.506	1.49	2.42	Thianthren (62) bzw. Isomer
63.705	0.70	1.13	2,2':5',2"-Terthiophen bzw. Isomer
64.273	1.14	1.85	2,2':4',2"-Terthiophen bzw. Isomer
64.362	Spuren		2,2':4',2"-Terthiophen bzw. Isomer
64.949	Spuren		2,2':4',2"-Terthiophen bzw. Isomer
68.997	0.89	1.43	Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b"]trithiophen (56) bzw. Isomer (?)

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 99.60 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) und ohne Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) bei 99.65 Flächen-%.

Tab. 8.45: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 800 °C in He.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
166	33 %	2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer (C ₈ H ₆ S)
184	23 %	Dibenzothiophen (18) (C ₁₂ H ₈ S)
190	17 %	Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (59)/Thieno[3,2-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomere (C ₁₀ H ₆ S ₂)
216	100 %	Thianthren (62) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₂)
246	45 %	Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b"]trithiophen (56) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₆ S ₃)
248	79 %	2,3':2',3"-Terthiophen (55) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₃)

Die übrigen Signale lassen sich nicht eindeutig zuordnen.

8.2.13.6.1 Pyrolyse bei 850 °C in Argon

Argonzugabe: 54 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 60 min; Argonvolumen: 3240 cm³; Argonvolumen bei 850 °C: 13328 cm³; Thiophenvolumen bei 850 °C: 27651 cm³; Gesamtvolumen: 40978 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 683 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Während der Pyrolyse war ein braun-grauer Dampf im Pyrolyserohr sichtbar, es bildeten sich deutliche Ruß- und Kohlenstoffablagerungen. In der Kühlfalle kondensierten eine schwarze Flüssigkeit sowie Rußpartikel, das Toluol in den Waschflaschen verfärbte sich schwarz. H₂S konnte im Pyrolysegas und in der NaOH-Absorbtionslösung deutlich nachgewiesen werden. 10.9 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 0.3 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt. Nach der Extraktion wurde eine sehr dunkel-rote bis schwarze Lösung erhalten, die auf 50 ml Volumen eingeeengt wurde. Davon wurde ein Direktinlaß-Massenspektrum und eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.46: GC-MS-Auswertung des Pyrolyсата der Thiophenpyrolyse bei 850 °C in Ar.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.884	3.98	5.97	CS ₂ (?)
10.116	1.04	1.56	Benzol (27)
10.500	33.35	-	Thiophen (16)
36.581	1.60	2.41	Naphthalin (2)
36.700	25.57	38.37	Benzo[b]thiophen (17)
37.287	Spuren		Thieno[3,2-b]thiophen bzw. Isomer
37.441	Spuren		Thieno[3,2-b]thiophen bzw. Isomer
43.469	5.73	8.59	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
43.604	1.41	2.11	3-Phenylthiophen bzw. Isomer
43.913	0.81	1.22	3-Phenylthiophen bzw. Isomer
44.050	9.01	13.51	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
44.718	3.93	5.90	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
45.362	Spuren		Acenaphthylen (48)
53.425	0.50	0.75	Thieno[3,2-b][1]benzothiophen bzw. Isomer
53.618	Spuren		Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen bzw. Isomer
53.768	5.11	7.67	Dibenzothiophen (18)
53.936	0.90	1.35	Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen bzw. Isomer
54.404	Spuren		Anthracen (31)
54.483	1.48	2.22	Dibenzothiophen (18)/Naphtho[1,2-b]thiophen (58) bzw. Isomer
54.690	Spuren		Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen bzw. Isomer

55.220	Spuren		Dibenzothiophen (18)/Naphtho[1,2-b]thiophen (58) bzw. Isomer
57.725	0.90	1.13	Thianthren (62) bzw. Isomer
58.264	0.52	0.77	Thianthren (62) bzw. Isomer
59.002	0.52	0.77	Thianthren (62) bzw. Isomer
59.463	0.79	1.18	Thianthren (62) bzw. Isomer
59.622	1.27	1.91	Thianthren (62) bzw. Isomer
60.901	Spuren		Fluoranthren (33)
61.929	Spuren		Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
62.386	Spuren		Pyren
63.756	Spuren		2,3':2',3''-Terthiophen (55) bzw. Isomer (?)
64.332	Spuren		2,2':4',2''-Terthiophen bzw. Isomer
68.389	Spuren		Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (56) bzw. Isomer (?)
69.097	1.60	2.39	Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (56) bzw. Isomer (?)
69.452	Spuren		[1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophen bzw. Isomer

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 97.36 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) und ohne Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) bei 96.03 Flächen-%.

Tab. 8.47: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 850 °C in Ar.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
166	20 %	2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer (C ₈ H ₆ S ₂)
184	73 %	Dibenzothiophen (18)/Naphtho[1,2-b]thiophen (58) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S)
190	46 %	Thieno[3,2-b][1]benzothiophen (60)/Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (59) bzw. Isomere (C ₁₀ H ₆ S ₂)
216	100 %	Thianthren (62) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₂)
246	45 %	Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (56) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₆ S ₃)
248	25 %	von 2,3':2',3''-Terthiophen (55) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₃)
258	13 %	Triphenyleno[1,1a,1b,2-b,c,d]thiophen (66) bzw. Isomer (C ₁₈ H ₁₀ S)

8.2.13.6.2 Pyrolyse bei 850 °C in Helium

Heliumzugabe mit 54 cm³ min⁻¹, daraus ergibt sich bei einer Pyrolysedauer von 60 min, wie in 8.2.13.6.1 dargelegt, eine Verweildauer von circa 25 s in der Pyrolysezone.

Beobachtungen wie unter 8.2.13.6.1. 10.3 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 0.8 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt.

Tab. 8.48: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 850 °C in He.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.837	5.38	6.56	CS ₂
10.096	0.88	1.08	Benzol (27)
10.696	18.08	-	Thiophen (16)
36.534	2.63	3.21	Naphthalin (2)
36.948	31.62	38.59	Benzo[b]thiophen (17)
37.239	Spuren		Thieno[3,2-b]thiophen bzw. Isomer
37.407	0.47	0.57	Thieno[3,2-b]thiophen bzw. Isomer
43.426	4.65	5.67	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
43.561	1.65	2.01	2-Phenylthiophen bzw. Isomer
43.871	1.02	1.24	3-Phenylthiophen bzw. Isomer
44.009	7.33	8.95	2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer
44.676	3.18	3.89	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
45.317	Spuren		Acenaphthylen (48)
53.380	0.67	0.82	Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (59)/Thieno[2,3-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomere
53.589	0.65	0.79	Benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophen/Thieno[2,3-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomere
53.735	7.01	8.56	Dibenzothiophen (18)
53.896	1.30	1.59	Benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen/Thieno[2,3-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomere
54.364	Spuren		Anthracen (31)
54.442	2.39	2.92	Dibenzothiophen (18)/Naphtho[1,2-b]thiophen (58) bzw. Isomer
54.657	0.67	0.82	Benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen/Thieno[3,2-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomere
55.182	1.10	1.34	Dibenzothiophen (18)/Naphtho[1,2-b]thiophen (58) bzw. Isomere
57.681	0.99	1.21	Thianthren (62) bzw. Isomer
58.045	0.43	0.52	Thianthren (62) bzw. Isomer
58.219	0.57	0.70	Thianthren (62) bzw. Isomer
58.957	0.71	0.87	Thianthren (62) bzw. Isomer
58.423	2.17	2.65	Thianthren (62) bzw. Isomer
59.827	0.89	1.09	Thianthren (62) bzw. Isomer
60.876	0.51	0.62	Fluoranthren (33)
63.312	Spuren		Pyren
63.699	Spuren		2,2':4',2''-Terthiophen bzw. Isomer
64.268	Spuren		2,2':5',2''-Terthiophen bzw. Isomer
69.030	2.07	2.52	Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (56) bzw. Isomer (?)
69.401	0.98	1.20	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (?)

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 95.98 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) und ohne Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) bei 95.09 Flächen-%.

Tab. 8.49: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 850 °C in He.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
134	25 %	Benzo[b]thiophen (17) (C ₈ H ₆ S)
166	39 %	2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer (C ₈ H ₆ S ₂)
184	100 %	Dibenzothiophen (18)/Naphtho[1,2-b]thiophen (58) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S)
190	52 %	Thieno[3,2-b][1]benzothiophen (60)/Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (59) bzw. Isomere (C ₁₀ H ₆ S ₂)
216	91 %	Thianthren (62) bzw. Isomere (C ₁₂ H ₈ S ₂)
240	34 %	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S ₂)
246	35 %	Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (56) bzw. Isomere (C ₁₂ H ₆ S ₃)
248	15 %	2,3':2',3''-Terthiophen (55) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₃)
258	14 %	Triphenyleno[1,1a,1b,2-b,c,d]thiophen (66) bzw. Isomere (C ₁₈ H ₁₀ S)

8.2.13.7.1 Pyrolyse bei 900 °C in Argon

Argonzugabe: 47 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 60 min; Argonvolumen: 2820 cm³; Argonvolumen bei 900 °C: 12117 cm³; Thiophenvolumen bei 900 °C: 28883 cm³; Gesamtvolumen: 41000 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 683 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Während der Pyrolyse war ein schwarzer Dampf im Pyrolyserohr sichtbar, es bildeten sich deutliche Ruß- und Kohlenstoffablagerungen. Eine intensive Gasentwicklung war zu beobachten. In der Kühlfalle kondensierten eine teerige Flüssigkeit sowie Rußpartikel, das Toluol in den Waschflaschen verfärbte sich braun. H₂S konnte im Pyrolysegas und in der NaOH-Absorbionslösung deutlich nachgewiesen werden. 7.9 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 0.6 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt. Nach der Extraktion wurde eine sehr dunkel-rote bis schwarze Lösung erhalten, die auf 50 ml Volumen eingengt wurde. Davon wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum und eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.50: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 900 °C in Ar.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.877	24.09	27.44	CS ₂
10.145	3.94	4.48	Benzol (27)
10.722	12.22	-	Thiophen (16)
36.570	9.05	10.31	Naphthalin (2)
36.570	28.63	32.62	Benzo[b]thiophen (17)
42.668	Spuren		Biphenyl (74)
43.432	Spuren		2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer
43.586	0.82	0.93	3-Phenylthiophen bzw. Isomer
43.879	Spuren		3-Phenylthiophen bzw. Isomer
44.011	1.22	1.39	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer

44.696	Spuren		2,3-Dithiophen bzw. Isomer
45.354	Spuren		Acenaphthylen (48)
53.408	Spuren		Benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophen/Thieno[2,3-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomere
53.618	Spuren		Benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophen/Thieno[2,3-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomere
53.755	10.71	12.20	Dibenzothiophen (18)
53.922	0.78	0.88	Benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophen/Thieno[2,3-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomere
54.402	4.16	4.73	Phenanthren (38)
54.475	Spuren		Dibenzothiophen (18)/Naphtho[1,2-b]thiophen (58) bzw. Isomer
54.670	Spuren		Anthracen (31), Spektrum verunreinigt
55.209	Spuren		Dibenzothiophen (18)/Naphtho[1,2-b]thiophen (58) bzw. Isomer
60.909	1.68	1.91	Fluoranthren (33)
61.951	1.53	1.74	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
62.386	1.19	1.36	Pyren
62.794	Spuren		Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
69.138	Spuren		Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen bzw. Isomer
69.441	Spuren		[1]Benzothieno[4,5-b][1]benzothiophen bzw. Isomer

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 79.98 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) und ohne Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) bei 77.21 Flächen-%.

Tab. 8.51: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 900 °C in Ar.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
134	33 %	Benzo[b]thiophen (17) (C ₈ H ₆ S)
152	15 %	Acenaphthylen (48) (C ₁₂ H ₈)
166	12 %	2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer (C ₈ H ₆ S ₂)
184	100 %	Dibenzothiophen (18)/Naphtho[1,2-b]thiophen (58) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S)
190	25 %	Thieno[3,2-b][1]benzothiophen (60)/Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (59) bzw. Isomere (C ₁₀ H ₆ S ₂)
202	46 %	Fluoranthren (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
208	43 %	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S)
216	100 %	Thianthren (62) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₂)
234	53 %	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S)
240	46 %	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S ₂)
258	55 %	Triphenyleno[1,1a,1b,2-b,c,d]thiophen (66) bzw. Isomer (C ₁₈ H ₁₀ S)

8.2.13.7.2 Pyrolyse bei 900 °C in Helium

Heliumzugabe mit $47 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, daraus ergibt sich bei einer Pyrolysedauer von 60 min, wie in 8.2.13.7.1 dargelegt, eine Verweildauer von circa 25 s in der Pyrolysezone.

Beobachtung wie unter 8.1.13.7.1. 7.6 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, die Masse der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche nahm um 1.1 g zu.

Tab. 8.52: GC-MS-Auswertung des Pyrolyсата der Thiophenpyrolyse bei 900 °C in He.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.841	23.60	27.08	CS ₂
10.083	4.79	5.50	Benzol (27)
10.663	12.86	-	Thiophen (16)
36.519	10.36	11.89	Naphthalin (2)
36.892	25.04	28.74	Benzo[b]thiophen (17)
42.605	Spuren		Biphenyl (74)
43.389	0.70	0.81	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
43.534	0.73	0.84	3-Phenylthiophen bzw. Isomer
43.829	Spuren		3-Phenylthiophen bzw. Isomer
43.958	1.31	1.51	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
44.645	Spuren		3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
45.303	0.83	0.95	Acenaphthylen (48)
53.686	10.08	11.57	Dibenzothiophen (18)
53.842	Spuren		Benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen/Thieno[3,2-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomere
54.346	4.34	4.98	Anthracen (31)
60.849	1.96	2.25	Fluoranthren (33)
61.877	1.92	2.21	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
62.320	1.46	1.67	Pyren
69.046	Spuren		Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer
69.345	Spuren		[1]Benzothieno[4,5-b][1]benzothiophen bzw. Isomer

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 76.26 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) und ohne Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) bei 72.76 Flächen-%.

Tab. 8.53: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolyсата der Thiophenpyrolyse bei 900 °C in He.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
178	42 %	Anthracen (31)/Phenanthren (38) (C ₁₄ H ₁₀)
184	100 %	Dibenzothiophen (18) (C ₁₂ H ₈ S)
190	38 %	Thieno[3,2-b][1]benzothiophen (60)/Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (59) bzw. Isomere (C ₁₀ H ₆ S ₂)

202	94 %	Fluoranthren (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
208	81 %	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S)
216	45 %	Thianthren (62) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₂)
234	82 %	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S)
240	65 %	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S ₂)
258	63 %	Triphenyleno[1,1a,1b,2-b,c,d]thiophen (66) bzw. Isomer (C ₁₈ H ₁₀ S)

Die übrigen Signale lassen sich nicht eindeutig interpretieren.

8.2.13.8.1 Pyrolyse bei 950 °C in Argon

Argonzugabe: 41 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 60 min; Argonvolumen: 2460 cm³; Argonvolumen bei 950 °C: 11020 cm³; Thiophenvolumen bei 950 °C: 30114 cm³; Gesamtvolumen: 41134 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 686 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Während der Pyrolyse war ein schwarzer Dampf im Pyrolyserohr sichtbar, es bildeten sich deutliche Ruß- und Kohlenstoffablagerungen. In der Kühlfalle war keine Flüssigkeit, sondern nur Rußpartikel vorhanden. Das Toluol in den Waschflaschen verfärbte sich schwarz. H₂S konnte im Pyrolysegas und in der NaOH-Absorbtionslösung deutlich nachgewiesen werden. 3.2 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 0.2 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt. Nach der Extraktion wurde eine sehr dunkel-rote bis schwarze Lösung erhalten, die auf 50 ml Volumen eingengt wurde. Davon wurde ein Direktinlaß-Massenspektrum und eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.54: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 950 °C in Ar.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.786	33.80	35.12	CS ₂
10.152	5.00	5.19	Benzol (27)
10.729	3.75	-	Thiophen (16)
36.575	15.02	15.60	Naphthalin (2)
36.927	16.89	17.55	Benzo[b]thiophen (17)
43.434	Spuren		3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
44.020	2.74	2.84	2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer
44.698	Spuren		3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
45.356	Spuren		Acenaphthylen (48)
53.751	9.61	9.98	Dibenzothiophen (18)
54.398	4.76	4.95	Anthracen (31)
60.919	2.93	3.04	Fluoranthren (33)
61.953	2.93	3.00	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
62.937	2.63	2.73	Pyren
62.781	Spuren		Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
69.142	Spuren		Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 66.73 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) und ohne Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) bei 65.49 Flächen-%.

Tab. 8.55: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 950 °C in Ar.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
134	33 %	Benzothiophen (C ₈ H ₆ S)
178	32 %	Phenanthren (38)/Anthracen (31) (C ₁₄ H ₁₀)
184	39 %	Dibenzothiophen (18) (C ₁₂ H ₈ S)
202	92 %	Fluoranthren (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
208	73 %	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S)
216	20 %	Thianthren (62) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₂)
234	66 %	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S)
240	40 %	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S ₂)
252	70 %	Naphthalindimer wie Perylen (6) (C ₂₀ H ₁₂)
258	100 %	Triphenyleno[1,1a,1b,2-b,c,d]thiophen (66) bzw. Isomer (C ₁₈ H ₁₀ S)

8.2.13.8.2 Pyrolyse bei 950 °C in Helium

Heliumzugabe mit 41 cm³ min⁻¹, daraus ergibt sich bei einer Pyrolysedauer von 60 min, wie in 8.2.13.8.1 dargelegt, eine Verweildauer von circa 25 s in der Pyrolysezone.

Beobachtung wie unter 8.2.13.8.1. 8.0 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 1.0 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt.

Tab. 8.56: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 950 °C in He.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.834	35.14	36.73	CS ₂
10.070	7.31	7.64	Benzol (27)
10.648	4.33	-	Thiophen (16)
36.509	15.47	16.18	Naphthalin (2)
36.859	13.79	14.42	Benzo[b]thiophen (17)
42.603	Spuren		Biphenyl (74)
43.377	Spuren		3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
43.523	Spuren		Phenylthiophen (?)
43.936	Spuren		3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
45.298	1.17	1.22	Acenaphthylen (48)
53.680	9.09	9.50	Dibenzothiophen (18)
54.335	4.52	4.72	Anthracen (31)

60.840	3.05	3.19	Fluoranthren (33)
61.869	3.17	3.32	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
62.311	2.95	3.08	Pyren
69.012	Spuren		Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 65.53 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) und ohne Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) bei 63.97 Flächen-%.

Tab. 8.57: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 950 °C in He.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
178	45 %	Phenanthren (38)/Anthracen (31) (C ₁₄ H ₁₀)
184	88 %	Dibenzothiophen (18) (C ₁₂ H ₈ S)
202	100 %	Fluoranthren (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
208	77 %	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S)
216	15 %	Thianthren (62) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₂)
234	40 %	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S)
240	22 %	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S ₂)
252	25 %	Naphthalindimer wie Perylen (6) (C ₂₀ H ₁₂)
258	33 %	Triphenyleno[1,1a,1b,2-b,c,d]thiophen (66) bzw. Isomer (C ₁₈ H ₁₀ S)

Die übrigen Signale lassen sich nicht eindeutig interpretieren.

8.2.13.9.1 Pyrolyse bei 1000 °C in Argon

Argonzugabe: 35 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 60 min; Argonvolumen: 2100 cm³; Argonvolumen bei 1000 °C: 9792 cm³; Thiophenvolumen bei 1000 °C: 31345 cm³; Gesamtvolumen: 41137 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 686 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Beobachtung wie unter 8.2.13.8.1. 6.0 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 0.8 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt.

Tab. 8.58: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 1000 °C in Ar.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.861	57.43	nur	CS ₂
10.125	7.42	in	Benzol (27)
10.673	Spuren	Spuren	Thiophen (16)
36.565	9.77	vorhanden	Naphthalin (2)
36.911	5.14		Benzo[b]thiophen (17)

43.442	1.02	2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer
44.011	2.32	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
44.688	Spuren	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
45.346	Spuren	Acenaphthylen (48)
53.735	6.30	Dibenzothiophen (18)
54.395	2.43	Anthracen (31)
60.903	2.22	Fluoranthen (33)
61.935	2.88	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
62.378	3.06	Pyren
62.764	Spuren	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
69.041	Spuren	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) (?) bzw. Isomer

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 75.10 Flächen-%.

Tab. 8.59: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 1000 °C in Ar.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
178	39 %	Phenanthren (38)/Anthracen (31) (C ₁₄ H ₁₀)
184	79 %	Dibenzothiophen (18) (C ₁₂ H ₈ S)
202	100 %	Fluoranthen (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
208	80%	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S)
216	53 %	Thianthren (62) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₂)
234	47 %	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S)
240	49 %	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S ₂)
252	41 %	Naphthalindimer wie Perylen (6) (C ₂₀ H ₁₂)
258	60 %	Triphenyleno[1,1a,1b,2-b,c,d]thiophen (66) bzw. Isomer (C ₁₈ H ₁₀ S)
266	44 %	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomere (C ₁₆ H ₁₀ S ₂)

8.2.13.9.2 Pyrolyse bei 1000 °C in Helium

Heliumzugabe mit 35 cm³ min⁻¹, daraus ergibt sich bei einer Pyrolysedauer von 60 min, wie in 8.2.13.9.1 dargelegt, eine Verweildauer von circa 25 s in der Pyrolysezone.

Beobachtung wie unter 8.2.13.8.1. 6.0 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 1.1 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt.

Tab. 8.60: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 1000 °C in He.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.826	63.03	Thiophen	CS ₂
10.069	6.69	nur	Benzol (27)
10.618	Spuren	in	Thiophen (16) (?)
36.507	7.23	Spuren	Naphthalin (2)

160

36.885	4.38	vorhanden	Benzo[b]thiophen (17)
42.618	Spuren		Biphenyl (74)
43.386	1.81		3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
43.525	Spuren		Phenylthiophen (?)
43.956	3.70		3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
44.627	Spuren		3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
45.289	Spuren		Acenaphthylen (48)
53.678	4.77		Dibenzothiophen (18)
54.340	1.97		Anthracen (31)
60.845	1.65		Fluoranthren (33)
61.874	2.03		Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
62.317	2.74		Pyren

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 79.72 %.

Tab. 8.61: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 1000 °C in He.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
178	15 %	Phenanthren (38)/Anthracen (31) (C ₁₄ H ₁₀)
184	25 %	Dibenzothiophen (18) (C ₁₂ H ₈ S)
202	100 %	Fluoranthren (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
208	75%	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S)
216	54 %	Thianthren (62) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₂)
234	32 %	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S)
240	30 %	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S ₂)
246	28 %	Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (56) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₆ S ₃)
248	35 %	2,3':2',3''-Terthiophen (55) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₃)
258	28 %	Triphenyleno[1,1a,1b,2-b,c,d]thiophen (66) bzw. Isomer (C ₁₈ H ₁₀ S)

Die übrigen Signale lassen sich nicht eindeutig interpretieren.

8.2.13.10.1 Pyrolyse bei 1050 °C in Argon

Argonzugabe: 29 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 60 min; Argonvolumen: 1740 cm³; Argonvolumen bei 1050 °C: 8432 cm³; Thiophenvolumen bei 1050 °C: 32576 cm³; Gesamtvolumen: 41005 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 684 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Beobachtung wie unter 8.2.13.8.1. 7.4 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 1.0 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt. Nach der Extraktion wurde eine dunkel-rote Lösung erhalten.

Tab. 8.62: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 1050 °C in Ar.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.865	45.55	46.34	CS ₂
10.132	3.71	3.78	Benzol (27)
10.712	1.71	-	Thiophen (16)
36.552	4.66	4.74	Naphthalin (2)
36.905	9.25	9.41	Benzo[b]thiophen (17)
43.421	5.46	5.55	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
43.576	1.58	1.61	2-Phenylthiophen bzw. Isomer
43.882	Spuren		Phenylthiophen (?)
44.011	11.18	11.38	2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer
44.686	4.06	4.13	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
45.343	Spuren		Acenaphthylen (48)
53.727	5.23	5.32	Dibenzothiophen (18)
53.898	Spuren		Benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophen/Thieno[2,3-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomere
54.388	2.46	2.51	Anthracen (31)
54.451	Spuren		Dibenzothiophen (18)/Naphtho[1,2-b]thiophen (58) bzw. Isomer
57.702	Spuren		Thianthren (62) bzw. Isomer
60.898	1.28	1.30	Fluoranthren (33)
61.928	1.45	1.47	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
62.372	2.41	2.46	Pyren
62.781	Spuren		Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
69.049	Spuren		Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (?)

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 85.48 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) und ohne Berücksichtigung unumgesetzten Thiophens (**16**) bei 85.21 Flächen-%.

Tab. 8.63: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 1050 °C in Ar.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
178	30 %	Phenanthren (38)/Anthracen (31) (C ₁₄ H ₁₀)
184	42 %	Dibenzothiophen (18)/Naphtho[1,2-b]thiophen (58) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S)
190	41 %	Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (59)/Thieno[3,2-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomere (C ₁₀ H ₆ S ₂)
202	78 %	Fluoranthren (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
208	63 %	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S)
216	78 %	Thianthren (62) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₂)
234	70 %	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S)
240	81 %	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S ₂)
252	56 %	Naphthalindimer wie Perylen (6) (C ₂₀ H ₁₂)
258	100 %	Triphenyleno[1,1a,1b,2-b,c,d]thiophen (66) bzw. Isomer (C ₁₈ H ₁₀ S)

266	81 %	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomere (C ₁₆ H ₁₀ S ₂)
380	90 %	Trimer von Naphthalin (2) (C ₃₀ H ₂₀)

8.2.13.10.2 Pyrolyse bei 1050 °C in Helium

Heliumzugabe mit 29 cm³ min⁻¹, daraus ergibt sich bei einer Pyrolysedauer von 60 min, wie in 8.2.13.10.1 dargelegt, eine Verweildauer von circa 25 s in der Pyrolysezone.

Beobachtung wie unter 8.2.13.8.1. 8.0 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 1.2 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt. Nach der Extraktion wurde eine dunkel-rote Lösung erhalten.

Tab. 8.64: GC-MS-Auswertung des Pyrolyсата der Thiophenpyrolyse bei 1050 °C in He.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.826	61.96	Thiophen	CS ₂
10.055	4.51	nur	Benzol (27)
10.621	Spuren	in	Thiophen (16) (?)
36.487	4.59	Spuren	Naphthalin (2)
36.837	6.85	vorhanden	Benzo[b]thiophen (17)
43.373	3.30		3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
43.505	Spuren		Phenylthiophen (?)
43.812	Spuren		Phenylthiophen (?)
43.945	6.98		3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
44.634	2.42		3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
45.280	Spuren		Acenaphthylen (48)
53.682	4.57		Dibenzothiophen (18)
54.341	2.44		Anthracen (31)
60.828	Spuren		Fluoranthen (33)
61.843	Spuren		Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
62.328	2.38		Pyren
68.968	Spuren		Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (56) bzw. Isomer (?)

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 86.08 Flächen-%.

Tab. 8.65: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolyсата der Thiophenpyrolyse bei 1050 °C in He.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
178	28 %	Phenanthren (38)/Anthracen (31) (C ₁₄ H ₁₀)
184	53 %	Dibenzothiophen (18)/Naphtho[1,2-b]thiophen (58) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S)
190	35 %	Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (59)/Thieno[3,2-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomere (C ₁₀ H ₆ S ₂)

202	98 %	Fluoranthren (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
208	74%	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S)
216	100 %	Thianthren (62) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₂)
234	60 %	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S)
240	65 %	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S ₂)
246	50 %	Benzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trithiophen (56) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₆ S ₃)
248	53 %	2,3':2',3''-Terthiophen (55) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₃)
258	48 %	Triphenyleno[1,1a,1b,2-b,c,d]thiophen (66) bzw. Isomer (C ₁₈ H ₁₀ S)
380	33 %	Trimer von Naphthalin (2) (C ₃₀ H ₂₀)

Die übrigen Signale lassen sich nicht eindeutig interpretieren.

Die Signalverhältnisse im Direkteinlaß-Massenspektrum lassen sich nach der GC-MS-Analyse nicht widerspruchsfrei erklären. Thianthren (m/z = 216) wird in der GC-MS-Analyse nicht detektiert, ist aber im Direkteinlaß-Spektrum Basispeak und somit intensiver als Signale anderer Verbindungen, die in der GC-MS-Analyse detektiert werden.

8.2.13.11.1 Pyrolyse bei 1100 °C in Argon

Argonzugabe: 24 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 60 min; Argonvolumen: 1440 cm³; Argonvolumen bei 1100 °C: 7242 cm³; Thiophenvolumen bei 1100 °C: 33807 cm³; Gesamtvolumen: 41094 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 684 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Beobachtung wie unter 8.2.13.8.1. 7.4 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 1.3 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt. Nach der Extraktion wurde eine dunkel-rote Lösung erhalten.

Tab. 8.66: GC-MS-Auswertung des Pyrolyсата der Thiophenpyrolyse bei 1100 °C in Ar.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.869	57.74	Thiophen (16)	CS ₂
10.127	Spuren	wurde	Benzol (27)
10.699	Spuren	in	Thiophen (16) (?)
36.560	3.68	Spuren	Naphthalin (2)
36.909	9.33	nachgewie- sen	Benzo[b]thiophen (17)
43.439	4.29		3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
43.585	1.87		3-Phenylthiophen bzw. Isomer
43.877	Spuren		3-Phenylthiophen bzw. Isomer
44.012	8.24		3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
44.692	3.44		3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
45.352	Spuren		Acenaphthylen (48)

53.722	6.77	Dibenzothiophen (18)
53.906	Spuren	Benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophen/Thieno[3,2-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomere
54.392	4.64	Anthracen (31)
57.697	Spuren	Thianthren (62) bzw. Isomer
60.895	Spuren	Fluoranthren (33)
62.370	Spuren	Pyren

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 91.68 Flächen-%.

Tab. 8.67: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 1100 °C in Ar.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
166	38 %	2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer (C ₈ H ₆ S)
178	38 %	Phenanthren (38)/Anthracen (31) (C ₁₄ H ₁₀)
184	30 %	Dibenzothiophen (18)/Naphtho[1,2-b]thiophen (58) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S)
190	53 %	Benzo[1,2-b:3,4-b']dithiophen (59)/Thieno[3,2-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomere (C ₁₀ H ₆ S ₂)
202	40 %	Fluoranthren (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
216	27 %	Thianthren (62) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₂)
234	44 %	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S)
240	46 %	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S ₂)
252	53 %	Naphthalindimer wie Perylen (6) (C ₂₀ H ₁₂)
258	100 %	Triphenyleno[1,1a,1b,2-b,c,d]thiophen (66) bzw. Isomer (C ₁₈ H ₁₀ S)
266	63 %	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomere (C ₁₆ H ₁₀ S ₂)
380	85 %	Trimer von Naphthalin (2) (C ₃₀ H ₂₀)

8.2.13.11.2 Pyrolyse bei 1100 °C in Helium

Heliumzugabe mit 24 cm³ min⁻¹, daraus ergibt sich bei einer Pyrolysedauer von 60 min, wie in 8.2.13.11.1 dargelegt, eine Verweildauer von circa 25 s in der Pyrolysezone.

Beobachtung wie unter 8.2.13.8.1. 8.4 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 1.6 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt. Nach der Extraktion wurde eine rote Lösung erhalten.

Tab. 8.68: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 1100 °C in He.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.831	95.97	Thiophen	CS ₂ (?)
10.065	Spuren	nur	Benzol (27)
10.670	Spuren	in	Thiophen (16) (?)

36.510	2.47	Spuren	Naphthalin (2)
36.857	5.05	vorhanden	Benzo[b]thiophen (17)
43.388	3.34		3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
43.533	Spuren		2-Phenylthiophen bzw. Isomer
43.809	Spuren		Phenylthiophen (?)
43.958	6.42		2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer
44.646	2.45		2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer (?)
45.243	Spuren		Acenaphthylen (48) (?)
53.684	4.30		Dibenzothiophen (18)
54.325	Spuren		Anthracen (31)
60.799	Spuren		Fluoranthren (33)
61.832	Spuren		Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
62.284	Spuren		Pyren

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 97.53 Flächen-%.

Tab. 8.69: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Thiophenpyrolyse bei 1100 °C in He.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
166	28 %	2,3'-Dithiophen (54) bzw. Isomer (C ₈ H ₆ S ₂)
184	36 %	Dibenzothiophen (18) (C ₁₂ H ₈ S)
202	63 %	Fluoranthren (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
208	50 %	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S)
216	68 %	Thianthren (62) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S ₂)
234	72 %	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S)
240	85 %	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S ₂)
258	100 %	Triphenyleno[1,1a,1b,2-b,c,d]thiophen (66) bzw. Isomer (C ₁₈ H ₁₀ S)
266	87 %	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomere (C ₁₆ H ₁₀ S ₂)
380	40 %	Trimer von Naphthalin (2) (C ₃₀ H ₂₀)

Die übrigen Signale lassen sich nicht eindeutig interpretieren.

8.2.14 Fluß-Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (**17**) in einem Temperaturbereich zwischen 500 und 1100 °C

Die durch GC-MS-Analyse bestimmte Reinheit des eingesetzten Benzo[b]thiophens (**17**) betrug 99.68 Flächen-%. Mit einem Anteil von 0.32 Flächen-% wurde Naphthalin (**2**) sowie in Spuren Isomere von Thienothiophen und Isomere von Methylbenzo[b]thiophen nachgewiesen.

Fluß-Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (**17**) bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen im Inertgas Argon. Die Pyrolysen wurden unter den in 8.2.13 beschriebenen standardisierten Bedingungen durch-

geführt. Es wurden jeweils 20.1 g (150 mmol), auf ca. 40 °C erwärmtes Benzo[b]thiophen (**17**) pyrolysiert.

Die Bildung von H₂S als kleinem Pyrolysespaltprodukt wurde, wie unter 8.2.13 beschrieben, nachgewiesen. Der Nachweis von H₂S oder Sulfid-Ionen in der NaOH-Absorptionslösung erfolgte ebenfalls wie unter 8.2.13 beschrieben.

Hinweise auf elementaren Schwefel wurden unter keinen Bedingungen in den Direkteinlaßmassenspektren gefunden.

8.2.14.1 Pyrolyse bei 500 °C

Argonzugabe: 130 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 30 min; Argonvolumen: 3900 cm³; Argonvolumen bei 500 °C: 11043 cm³; Benzo[b]thiophenvolumen bei 500 °C: 9517 cm³; Gesamtvolumen: 20560 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 685 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Während der Pyrolyse war ein weißer Rauch im Pyrolyserohr sichtbar, es bildeten sich keine Ruß- oder Kohlenstoffablagerungen. In der Kühlfalle kristallisierte eine weiß-gelbe Substanz, das Toluol in den Waschflaschen verfärbte sich nicht. H₂S konnte nicht im Pyrolysegas nachgewiesen werden. 16.0 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde nicht festgestellt. Auf eine Extraktion wurde hier verzichtet, da die Pyrolyseprodukte vollständig in Toluol löslich waren. Statt dessen wurde die Pyrolyseapparatur mit dem Toluol aus den Waschflaschen ausgewaschen und dieses auf 50 ml Volumen eingengt. Davon wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum und eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.70: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 500 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
23.060	Spuren		Styrol
36.500	0.35	63.62	Naphthalin (2)
37.231	99.35	-	Benzo[b]thiophen (17)
37.369	Spuren		Thieno[3,2-b]thiophen bzw. Isomer
37.466	Spuren		Thieno[3,2-b]thiophen bzw. Isomer
39.977	Spuren		3-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
40.222	0.30	46.38	3-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
40.495	Spuren		3-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
40.694	Spuren		3-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer

Tab. 8.71: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 500 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
134	100 %	Benzo[b]thiophen (17) (C ₈ H ₆ S)
184	40 %	Dibenzothiophen (18) (C ₁₂ H ₈ S)
266	8 %	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S ₂)

8.2.14.2 Pyrolyse bei 600 °C

Argonzugabe: 100 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 30 min; Argonvolumen: 3000 cm³; Argonvolumen bei 600 °C: 9593 cm³; Benzo[b]thiophenvolumen bei 600 °C: 10748 cm³; Gesamtvolumen: 20341 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 685 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Während der Pyrolyse war ein weißer Rauch im Pyrolyserohr sichtbar, es bildeten sich keine Ruß- oder Kohlenstoffablagerungen. In der Kühlfalle kristallisierte eine weiß-gelbe Substanz, das Toluol in den Waschflaschen verfärbte sich nicht. H₂S konnte im Pyrolysegas in Spuren, in der NaOH-Absorptionslösung deutlicher, nachgewiesen werden. 19.3 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 0.1 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt. Auf eine Extraktion wurde hier verzichtet, da die Pyrolyseprodukte vollständig in Toluol löslich waren. Statt dessen wurde die Pyrolyseapparatur mit dem Toluol aus den Waschflaschen ausgewaschen und dieses auf 50 ml Volumen eingengt. Davon wurde ein Direktinlaß-Massenspektrum und eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.72: GC-MS-Auswertung des Pyrolyсата der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 600 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
23.494	0.19	15.85	Styrol
36.485	0.41	34.58	Naphthalin (2)
37.332	98.82	-	Benzo[b]thiophen (17)
37.530	Spuren		Thieno[3,2-b]thiophen bzw. Isomer
39.963	Spuren		5-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
40.203	0.40	34.24	2-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
40.495	Spuren		3-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
40.690	0.18	15.33	3-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
68.935	- Spuren		3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomere
80.105			

Tab. 8.73: Auswertung des Direktinlaß-Massenspektrums des Pyrolyсата der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 600 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
134	74 %	Benzo[b]thiophen (17) (C ₈ H ₆ S)
266	100 %	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S ₂)

8.2.14.3 Pyrolyse bei 700 °C

Argonzugabe: 80 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 30 min; Argonvolumen: 2400 cm³; Argonvolumen bei 700 °C: 8554 cm³; Benzo[b]thiophenvolumen bei 700 °C: 11979 cm³; Gesamtvolumen: 20533 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 684 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Während der Pyrolyse war ein weißer Rauch im Pyrolyserohr sichtbar, es bildeten sich keine Ruß- oder Kohlenstoffablagerungen. In der Kühlfalle kristallisierte eine gelblich-braune Substanz, das Toluol in den Waschflaschen verfärbte sich nicht. H₂S konnte im Pyrolysegas in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. 14.5 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde nicht festgestellt. Auf eine Extraktion wurde hier verzichtet, da die Pyrolyseprodukte vollständig in Toluol löslich waren. Statt dessen wurde die Pyrolyseapparatur mit dem Toluol aus den Waschflaschen ausgewaschen und dieses auf 50 ml Volumen eingengt. Davon wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum und eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.74: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 700 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
36.521	0.36	9.05	Naphthalin (2)
37.243	96.02	-	Benzo[b]thiophen (17)
37.485	Spuren		Thieno[3,2-b]thiophen
39.994	Spuren		2-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
40.236	0.26	6.53	4-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
40.540	Spuren		3-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
40.727	0.18	4.41	5-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
69.107	0.28	7.11	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
69.840	0.38	9.52	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
73.937	0.69	17.34	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
74.484	0.32	7.94	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
74.714	0.39	9.82	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
75.844	0.38	9.64	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
79.677	0.33	8.23	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
79.844	0.41	10.41	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 99.64 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Benzo[b]thiophens (**17**) sowie bei 90.95 Flächen-% ohne Berücksichtigung unumgesetzten Benzo[b]thiophens (**17**).

Tab. 8.75: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 700 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
134	30 %	Benzo[b]thiophen (17) (C ₈ H ₆ S)
266	100 %	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S ₂)
398	8 %	3,3':2',3''-Ter(benzo[b]thiophen) (69) bzw. Isomer (C ₂₄ H ₁₄ S ₃)

8.2.14.4 Pyrolyse bei 750 °C

Argonzugabe: 70 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 30 min; Argonvolumen: 2100 cm³; Argonvolumen bei 750 °C: 7870 cm³; Benzo[b]thiophenvolumen bei 750 °C: 12595 cm³; Gesamtvolumen: 20465 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 682 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Während der Pyrolyse war ein gelber Rauch im Pyrolyserohr sichtbar, es bildeten sich keine Ruß- aber dünne Kohlenstoffablagerungen. In der Kühlfalle kristallisierte eine braune Substanz, das Toluol in der ersten Waschflaschen verfärbte sich gelblich. Eine leichte Gasentwicklung wurde beobachtet. H₂S konnte im Pyrolysegas und in der NaOH-Absorptionslösung nachgewiesen werden. 14.0 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde nicht festgestellt. Auf eine Extraktion wurde hier verzichtet, da die Pyrolyseprodukte vollständig in Toluol löslich waren. Statt dessen wurde die Pyrolyseapparatur mit dem Toluol aus den Waschflaschen ausgewaschen und dieses auf 50 ml Volumen eingeeengt. Davon wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum und eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.76: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 750 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
36.522	0.38	1.52	Naphthalin (2)
37.364	74.76	-	Benzo[b]thiophen (17)
37.567	Spuren		Thieno[3,2-b]thiophen bzw. Isomer
37.853	0.27	1.05	Benzo[c]thiophen (71) (?)
40.007	0.07	0.28	4-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
40.237	0.19	0.75	5-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
40.539	0.08	0.31	5-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
40.730	0.17	0.66	2-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
56.743	0.06	0.26	2-Phenylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
58.636	0.09	0.37	3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer (?)
58.831	0.18	0.67	3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer
69.138	1.73	6.87	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
69.282	0.43	1.70	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
69.902	2.23	8.86	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
70.401	0.41	1.64	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
70.609	Spuren		Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer
70.845	0.13	0.52	Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen bzw. Isomer

74.036	4.16	16.43	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
74.586	2.01	7.96	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
74.823	1.96	7.78	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
75.145	1.27	5.04	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
75.943	2.20	8.70	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
78.064	0.87	3.45	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
79.323	1.89	7.49	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
79.851	2.34	9.29	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
80.024	2.12	8.40	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 99.62 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Benzo[b]thiophens (**17**) sowie bei 98.48 Flächen-% ohne Berücksichtigung unumgesetzten Benzo[b]thiophens (**17**).

Tab. 8.77: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 750 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
134	20 %	Benzo[b]thiophen (17) (C ₈ H ₆ S)
266	100 %	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S ₂)
398	11 %	3,3':2',3''-Ter(benzo[b]thiophen) (69) bzw. Isomer (C ₂₄ H ₁₄ S ₃)
530	3 %	Tetra(benzo[b]thiophen) (C ₃₂ H ₁₈ S ₄)
663	< 0.5 %	Penta(benzo[b]thiophen) (C ₄₀ H ₂₃ S ₅)

8.2.14.5 Pyrolyse bei 800 °C

Argonzugabe: 62 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 30 min; Argonvolumen: 1860 cm³; Argonvolumen bei 800 °C: 7311 cm³; Benzo[b]thiophenvolumen bei 800 °C: 13210 cm³; Gesamtvolumen: 20521 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 684 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Während der Pyrolyse war ein grau-brauner Rauch im Pyrolyserohr sichtbar, es bildeten sich Ruß- und deutliche Kohlenstoffablagerungen. In der Kühlfalle kondensierten eine schwarze, viskose, teerartige Masse, das Toluol in der ersten Waschflasche verfärbte sich gelb. H₂S konnte im Pyrolysegas und in der NaOH-Absorptionslösung nachgewiesen werden. 18.0 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 0.1 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt. Nach der Extraktion wurde eine sehr dunkel-rote Lösung erhalten, die auf 50 ml Volumen eingengt wurde. Davon wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum und eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.78: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 800 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.787	Spuren		CS ₂ (?)
10.044	0.11	0.26	Benzol (27)
36.540	0.45	1.07	Naphthalin (2)
37.251	57.78	-	Benzo[b]thiophen
37.489	Spuren		Thieno[3,2-b]thiophen bzw. Isomer
37.822	0.15	-	Benzo[c]thiophen (71) (?)
40.023	0.09	0.22	2-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
40.262	0.08	0.18	5-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
40.558	0.11	0.27	4-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
40.765	Spuren		3-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
53.365	Spuren		Thieno[3,2-b][1]benzothiophen (60)/Benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophen bzw. Isomere
53.589	Spuren		Benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophen/Thieno[3,2-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomere
53.889	0.14	0.33	Dibenzothiophen (18)
54.368	0.11	0.25	Phenanthren (38)
56.475	0.11	0.26	3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer (?)
56.578	0.12	0.29	3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer (?)
56.775	0.15	0.35	3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer (?)
58.669	0.31	0.75	3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer (?)
58.865	0.38	0.89	2-Phenylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
60.880	0.19	0.46	Pyren
63.734	0.09	0.21	?
67.192	0.11	0.25	[1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophen bzw. Isomer
69.199	3.17	7.54	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
69.353	0.72	1.72	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
69.983	3.41	8.11	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
70.480	0.70	1.66	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
70.711	0.91	2.16	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer
70.925	0.69	1.65	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer
72.129	0.41	0.99	Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen bzw. Isomer
72.466	0.43	1.01	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer
74.132	5.83	13.86	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer
74.677	2.92	6.93	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer
74.906	2.24	5.34	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer
75.243	1.99	4.73	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer
76.042	3.08	7.33	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer
78.173	1.60	3.81	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer
79.462	3.42	8.13	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer
79.998	3.70	8.79	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer
80.166	2.98	7.08	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer
92.602	0.74	1.73	Phenanthro[3,3a,4-b:5,5a,6-b']dithiophen (68) bzw. Isomer (?)
93.115	0.58	1.39	Phenanthro[3,3a,4-b:5,5a,6-b']dithiophen (68) bzw. Isomer (?)

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 99.14 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Benzo[b]thiophens (**17**) sowie bei 97.96 Flächen-% ohne Berücksichtigung unumgesetzten Benzo[b]thiophens (**17**).

Tab. 8.79: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 800 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
134	100 %	Benzo[b]thiophen (17) (C ₈ H ₆ S)
210	12 %	3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₁₀ S)
234	19 %	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S)
264	29 %	Phenanthro[3,3a,4-b:5,5a,6-b']dithiophen (68) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₈ S ₂)
266	73 %	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S ₂)
396	40 %	Benzo[1,2-b:3,4-b',6,5-b'']tri(benzo[b]thiophen) (70) bzw. Isomer (C ₂₄ H ₁₂ S ₃)
398	43 %	3,3':2',3''-Ter(benzo[b]thiophen) (69) bzw. Isomer (C ₂₄ H ₁₄ S ₃)
530	12 %	Tetra(benzo[b]thiophen) (C ₃₂ H ₁₈ S ₄)
662	< 0.5 %	Penta(benzo[b]thiophen) (C ₄₀ H ₂₂ S ₅)
728	< 0.5 %	möglicherweise C ₅₈ S
794	< 0.5 %	M ⁺ -Signal Hexa(benzo[b]thiophen) (C ₄₈ H ₂₆ S ₆)

Die Analyse des Isotopenmusters des C₅₈S zugeordneten Signals ergab folgende Intensitäten bezogen auf m/z = 728 (100%): m/z = 729 (35 %), m/z = 730 (42 %) und m/z = 731 (39 %). Dieses Isotopenmuster entspricht nicht den theoretischen Erwartungen für C₅₈S (Tabelle 5.1).

8.2.14.6 Pyrolyse bei 850 °C

Argonzugabe: 54 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 30 min; Argonvolumen: 1620 cm³; Argonvolumen bei 850 °C: 6664 cm³; Benzo[b]thiophenvolumen bei 850 °C: 13825 cm³; Gesamtvolumen: 20489 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 683 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Während der Pyrolyse war ein schwarzer Rauch im Pyrolyserohr sichtbar, es bildeten sich deutliche Ruß- und Kohlenstoffablagerungen. In der Kühlfalle kondensierten eine schwarze, teerartige Masse sowie ein teerartiger "Lack" an den Wandungen. Das Toluol in der ersten Waschflasche verfärbte sich schwarz, das in der zweiten gelblich. H₂S konnte im Pyrolysegas und in der NaOH-Absorptionslösung deutlich nachgewiesen werden. 17.7 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 0.4 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt. Nach der Extraktion wurde eine sehr dunkel-rote Lösung erhalten, die auf 50 ml Volumen eingeeengt wurde. Davon wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum und eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.80: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 850 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.798	0.29	0.68	CS ₂ (?)
10.015	0.41	0.96	Benzol (27)
36.500	0.99	2.30	Naphthalin (2)
37.146	56.69	-	Benzo[b]thiophen (17)
37.766	0.23	-	Benzo[c]thiophen (71)
39.982	0.15	0.35	2-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
40.221	0.10	0.23	3-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
40.516	0.22	0.50	2-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
40.687	Spuren		5-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
40.727	0.13	0.30	3-Methylbenzo[b]thiophen bzw. Isomer
48.949	0.15	0.34	Fluoren (39)
53.339	0.14	0.32	Thieno[3,2-b][1]benzothiophen (60)/Benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophen bzw. Isomere
53.668	0.85	1.97	Dibenzothiophen (18)
53.855	0.64	1.49	Benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophen/Thieno[3,2-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomere
54.332	0.87	2.01	Phenanthren (38)
54.615	0.34	0.78	Anthracen (31)
55.372	0.18	0.43	Benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophen/Thieno[3,2-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomere
56.440	0.18	0.43	3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer
56.544	0.27	0.64	3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer (?)
56.740	0.30	0.70	3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer (?)
58.638	0.81	1.88	3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer (?)
58.834	0.75	1.74	3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer
60.843	0.79	1.83	Fluoranthren (33)
61.413	0.21	0.49	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
61.870	0.34	0.80	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
62.311	0.29	0.66	Pyren
63.690	0.22	0.52	?
64.112	0.20	0.46	?
65.020	0.32	0.74	?
67.143	0.50	1.17	[1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophen bzw. Isomer
68.750	0.13	0.30	[1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophen bzw. Isomer
68.917	Spuren		[1]Benzothieno[4,5-b][1]benzothiophen bzw. Isomer
69.116	4.22	9.79	Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen bzw. Isomer
69.401	1.75	4.06	[1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophen bzw. Isomer
69.839	2.52	5.84	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer
70.428	0.34	0.79	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
70.668	2.40	5.57	Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen bzw. Isomer
70.881	1.56	3.63	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer
71.340	0.69	1.61	[1]Benzothieno[4,5-b][1]benzothiophen bzw. Isomer
71.645	0.27	0.62	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer
72.072	0.87	2.03	Benzo[b]naphtho[1,2-d]thiophen bzw. Isomer
72.296	0.53	1.22	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer
72.409	0.57	1.31	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer
73.990	2.78	6.44	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)

74.530	1.40	3.25	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
74.754	1.04	2.41	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
75.102	1.10	2.55	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
75.885	1.49	3.46	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
78.036	0.91	2.12	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
79.285	1.95	4.53	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
79.754	1.60	3.72	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
79.942	1.76	4.08	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
92.505	1.58	3.67	Phenanthro[3,3a,4-b:5,5a,6-b']dithiophen (68) bzw. Isomer (?)
93.003	0.98	2.28	Phenanthro[3,3a,4-b:5,5a,6-b']dithiophen (68) bzw. Isomer (?)

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 96.16 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Benzo[b]thiophens (**17**) und ohne Berücksichtigung unumgesetzten Benzo[b]thiophens (**17**) bei 91.12 Flächen-%.

Tab. 8.81: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 850 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
134	58 %	Benzo[b]thiophen (17) (C ₈ H ₆ S)
210	23 %	3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₁₀ S)
234	100 %	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S)
240	42 %	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S ₂)
264	33 %	Phenanthro[3,3a,4-b:5,5a,6-b']dithiophen (68) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₈ S ₂)
266	97 %	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S ₂)
396	18 %	Benzo[1,2-b:3,4-b':6,5-b'']tri(benzo[b]thiophen) (70) bzw. Isomer (C ₂₄ H ₁₂ S ₃)
398	7 %	3,3':2',3''-Ter(benzo[b]thiophen) (69) bzw. Isomer (C ₂₄ H ₁₄ S ₃)

8.2.14.7 Pyrolyse bei 900 °C

Argonzugabe: 47 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 30 min; Argonvolumen: 1410 cm³; Argonvolumen bei 900 °C: 6059 cm³; Benzo[b]thiophenvolumen bei 900 °C: 14442 cm³; Gesamtvolumen: 20501 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 683 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Während der Pyrolyse war ein schwarzer Rauch im Pyrolyserohr sichtbar, es bildeten sich deutliche Ruß- und Kohlenstoffablagerungen. Eine intensive Gasentwicklung war zu beobachten. In der Kühlfalle kondensierten eine teerige Flüssigkeit sowie Rußpartikel, ein teerartiger Lack setzte sich an den Wandungen ab. Das Toluol in beiden Waschflaschen verfärbte sich durch Ruß schwarz. H₂S konnte im Pyrolysegas und in der NaOH-Absorptionslösung deutlich nachgewiesen werden. 12.7 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 0.6 g der mit

NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt. Nach der Extraktion wurde eine sehr dunkel-rote bis schwarze Lösung erhalten, die auf 50 ml Volumen eingengt wurde. Davon wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum und eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.82: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 900 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.800	1.15	2.63	CS ₂
10.013	1.65	3.78	Benzol (27)
36.487	2.76	6.30	Naphthalin (2)
37.010	56.02	-	Benzo[b]thiophen (17)
37.726	0.22	-	Benzo[c]thiophen (71)
42.594	0.44	1.00	Biphenyl (74)
48.943	0.51	1.18	Fluoren (39)
53.331	Spuren		Thieno[3,2-b][1]benzothiophen/Benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophen bzw. Isomer
53.529	Spuren		Benzo[1,2-b:4,3-b']dithiophen/Thieno[2,3-b][1]benzothiophen (60) bzw. Isomere
53.674	3.53	8.06	Dibenzothiophen (18)
53.850	0.77	1.76	Benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophen/Thieno[3,2-b][1]benzothiophen bzw. Isomere
54.341	3.77	8.60	Anthracen (31)
54.609	0.78	1.78	Phenanthren (38)
55.358	Spuren		Benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophen/Thieno[3,2-b][1]benzothiophen bzw. Isomere
55.450	Spuren		Benzo[1,2-b:5,4-b']dithiophen/Thieno[3,2-b][1]benzothiophen bzw. Isomere
56.436	Spuren		3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer (?)
56.540	0.53	1.20	3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer (?)
56.736	0.32	0.73	3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer (?)
58.238	Spuren		2-Phenylnaphthalin bzw. Isomer
58.631	0.91	2.08	3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer (?)
58.826	0.82	1.88	3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer
60.842	2.22	5.07	Fluoranthen (33)
61.408	0.37	0.85	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
61.875	2.04	4.67	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
62.307	0.87	1.98	Pyren
67.135	0.68	1.54	[1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophen bzw. Isomer
68.930	0.93	2.14	[1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophen bzw. Isomer
69.089	4.15	9.49	Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen bzw. Isomer
69.380	2.47	5.63	[1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophen bzw. Isomer
69.800	1.24	2.84	Benzo[b]naphtho[1,2-d]thiophen bzw. Isomer
70.630	2.70	6.17	Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen bzw. Isomer
70.832	1.45	3.30	Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen bzw. Isomer
71.287	1.16	2.66	[1]Benzothieno[3,2-b][1]benzothiophen bzw. Isomer
71.634	Spuren		Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen bzw. Isomer
72.040	0.66	1.52	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer
72.266	0.90	2.05	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer
72.386	Spuren		Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer

73.915	0.58	1.31	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
74.453	0.29	0.66	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
74.754	1.04	2.41	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
75.810	0.31	0.72	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
79.806	0.37	0.85	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)
85.286	0.46	1.06	Benzo[k]fluoranthen (4) bzw. Isomer
92.385	1.31	3.00	Phenanthro[3,3a,4-b:5,5a,6-b']dithiophen (68) bzw. Isomer (?)
92.879	0.66	1.51	Phenanthro[3,3a,4-b:5,5a,6-b']dithiophen (68) bzw. Isomer (?)

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 86.54 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Benzo[b]thiophens (**17**) und ohne Berücksichtigung unumgesetzten Benzo[b]thiophens (**17**) bei 69.25 Flächen-%.

Tab. 8.83: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 900 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
134	18 %	Benzo[b]thiophen (17) (C ₈ H ₆ S)
178	45 %	Phenanthren (38)/Anthracen (31) (C ₁₄ H ₁₀)
202	36 %	Pyren/Fluoranthen (33) (C ₁₆ H ₁₀)
210	30 %	3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₁₀ S)
234	100 %	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S)
240	56 %	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S ₂)
264	44 %	Phenanthro[3,3a,4-b:5,5a,6-b']dithiophen (68) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₈ S ₂)
266	37 %	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S ₂)
394	32 %	Ter(benzo[b]thiophen) nach 2 H ₂ -Abspaltung (C ₂₄ H ₁₀ S ₃)
396	25 %	Benzo[1,2-b:3,4-b':6,5-b'']tri(benzo[b]thiophen) (70) bzw. Isomer (C ₂₄ H ₁₂ S ₃)
398	7 %	3,3':2',3''-Ter(benzo[b]thiophen) (69) bzw. Isomer (C ₂₄ H ₁₄ S ₃)

Neben den aufgeführten Signalen sind noch weitere nicht zuzuordnende Signale vorhanden.

8.2.14.8 Pyrolyse bei 950 °C

Argonzugabe: 41 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 30 min; Argonvolumen: 1230 cm³; Argonvolumen bei 950 °C: 5510 cm³; Benzo[b]thiophenvolumen bei 950 °C: 15097 cm³; Gesamtvolumen: 20567 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 686 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Während der Pyrolyse war ein schwarzer Rauch im Pyrolyserohr sichtbar, es bildeten sich deutliche Ruß- und Kohlenstoffablagerungen. Eine sehr intensive Gasentwicklung war zu beobachten. In der Kühlfalle war keine Flüssigkeit, sondern nur Rußpartikel hatten sich abgelagert. Das Toluol in den

Waschflaschen verfärbte sich durch Ruß schwarz. H₂S konnte im Pyrolysegas und in der NaOH-Absorptionslösung deutlich nachgewiesen werden. 11.3 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 0.5 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt. Nach der Extraktion wurde eine sehr dunkel-rote Lösung erhalten, die auf 50 ml Volumen eingengt wurde. Davon wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum und eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Tab. 8.84: GC-MS-Auswertung des Pyrolyсата der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 950 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.775	3.07	5.35	CS ₂ (?)
9.976	5.74	9.99	Benzol (27)
36.462	6.91	12.02	Naphthalin (2)
36.860	42.50	-	Benzo[b]thiophen (17)
42.576	1.59	2.77	Biphenyl (74)
48.926	0.62	1.07	Fluoren (39)
53.653	10.56	18.36	Dibenzothiophen (18)
54.312	8.08	14.06	Phenanthren (38)
54.588	0.93	1.61	Anthracen (31)
60.815	4.25	7.40	Fluoranthen (33)
61.849	5.82	10.13	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
62.282	1.75	3.04	Pyren
69.011	3.85	6.69	Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen bzw. Isomer
69.308	1.37	2.38	[1]Benzothieno[4,5-b][1]benzothiophen bzw. Isomer
70.588	1.28	2.23	Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen bzw. Isomer
85.221	1.68	2.90	Benzo[k]fluoranthen (4) bzw. Isomer

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 68.45 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Benzo[b]thiophens (**17**) und ohne Berücksichtigung unumgesetzten Benzo[b]thiophens (**17**) bei 45.14 Flächen-%.

Tab. 8.85: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolyсата der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 950 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
134	67 %	Benzo[b]thiophen (17) (C ₈ H ₆ S)
178	62 %	Phenanthren (38)/Anthracen (31) (C ₁₄ H ₁₀)
184	58 %	Dibenzothiophen (18) (C ₁₂ H ₈ S)
202	97 %	Pyren/Fluoranthen (33) (C ₁₆ H ₁₀)
208	100 %	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S)
210	25 %	3-Phenylbenzo[b]thiophen (63) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₁₀ S)
234	99 %	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S)
240	56 %	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S ₂)
252	58 %	Benzo[k]fluoranthen (4) bzw. Isomer (C ₂₀ H ₁₂)

264	34 %	Phenanthro[3,3a,4-b:5,5a,6-b']dithiophen (68) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₈ S ₂)
266	38 %	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S ₂)

Neben den aufgeführten Signalen sind noch weitere strukturell nicht zuzuordnende vorhanden.

8.2.14.9 Pyrolyse bei 1000 °C

Argonzugabe: 35 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 30 min; Argonvolumen: 1050 cm³; Argonvolumen bei 1000 °C: 4896 cm³; Benzo[b]thiophenvolumen bei 1000 °C: 15673 cm³; Gesamtvolumen: 20569 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 686 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Beobachtung wie unter 8.2.14.8. 12.4 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 0.6 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt.

Tab. 8.86: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 1000 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.758	19.85	23.78	CS ₂
9.975	15.61	18.70	Benzol (27)
36.452	8.44	10.11	Naphthalin (2)
36.804	16.52	-	Benzo[b]thiophen (17)
42.579	2.03	2.43	Biphenyl (74)
48.926	0.62	1.07	Fluoren (39)
53.641	16.18	19.38	Dibenzothiophen (18)
54.303	5.42	6.48	Phenanthren (38)
60.811	4.97	5.96	Fluoranthen (33)
61.841	7.69	9.22	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
62.282	3.29	3.94	Pyren

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 58.62 Flächen-% bei Berücksichtigung unumgesetzten Benzo[b]thiophens (**17**) und ohne Berücksichtigung unumgesetzten Benzo[b]thiophens (**17**) bei 51.31 Flächen-%.

Tab. 8.87: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 1000 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
178	25 %	Phenanthren (38)/Anthracen (31) (C ₁₄ H ₁₀)
184	45 %	Dibenzothiophen (18) (C ₁₂ H ₈ S)
202	86 %	Pyren/Fluoranthen (33) (C ₁₆ H ₁₀)
208	80 %	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S)
234	48 %	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S)

240	15 %	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S ₂)
252	59 %	Benzo[k]fluoranthen (4) bzw. Isomer (C ₂₀ H ₁₂)
264	30 %	Phenanthro[3,3a,4-b:5,5a,6-b']dithiophen (68) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₈ S ₂)
266	100 %	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S ₂)
398	15 %	3,3':2',3"-Ter(benzo[b]thiophen) (69) bzw. Isomer (C ₂₄ H ₁₄ S ₃)
530	10 %	Tetra(benzo[b]thiophen) (C ₃₂ H ₁₈ S ₄)

Neben den aufgeführten Signalen sind noch weitere strukturell nicht zuzuordnende vorhanden.

8.2.14.10 Pyrolyse bei 1050 °C

Argonzugabe: 29 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 30 min; Argonvolumen: 870 cm³; Argonvolumen bei 10500 °C: 4216 cm³; Benzo[b]thiophenvolumen bei 1050 °C: 16288 cm³; Gesamtvolumen: 20504 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 684 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Beobachtung wie unter 8.2.14.8. 12.8 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 0.6 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt.

Tab. 8.88: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 1050 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.779	Spuren		CS ₂ (?)
9.958	Spuren		Benzol (27) (?)
36.495	Spuren		Naphthalin (2) (?)
36.850	Spuren	-	Benzo[b]thiophen (17) (?)
53.614	Spuren		Dibenzothiophen (18)
61.867	Spuren		Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
62.310	Spuren		Pyren (?)

Da neben dem nicht berücksichtigten Signal von Toluol keine weiteren integriert wurden, kann über den Anteil schwefelhaltiger Pyrolyseprodukte keine Aussage gemacht werden.

Tab. 8.89: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 1050 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
178	12 %	Phenanthren (38)/Anthracen (31) (C ₁₄ H ₁₀)
184	18 %	Dibenzothiophen (18) (C ₁₂ H ₈ S)
202	100 %	Pyren/Fluoranthen (33) (C ₁₆ H ₁₀)
208	71 %	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S)
234	22 %	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S)
240	10 %	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S ₂)

180

252	13 %	Benzo[k]fluoranthen (4) bzw. Isomer (C ₂₀ H ₁₂)
264	15 %	Phenanthro[3,3a,4-b:5,5a,6-b']dithiophen (68) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₈ S ₂)
266	46 %	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S ₂)
398	13 %	3,3':2',3''-Ter(benzo[b]thiophen) (69) bzw. Isomer (C ₂₄ H ₁₄ S ₃)
530	8 %	Tetra(benzo[b]thiophen) (C ₃₂ H ₁₈ S ₄)

Neben den aufgeführten Signalen sind noch weitere strukturell nicht zuzuordnende vorhanden.

8.2.14.11 Pyrolyse bei 1100 °C

Argonzugabe: 24 cm³ min⁻¹; Pyrolysedauer: 30 min; Argonvolumen: 720 cm³; Argonvolumen bei 1100 °C: 3712 cm³; Benzo[b]thiophenvolumen bei 1100 °C: 16904 cm³; Gesamtvolumen: 20616 cm³; Strömungsgeschwindigkeit: 687 cm³ min⁻¹; Verweildauer: ca. 25 s.

Beobachtung wie unter 8.2.14.8. 13.5 g an Pyrolysat wurden in der Pyrolyseapparatur aufgefangen, eine Massezunahme um 0.8 g der mit NaOH-Lösung gefüllten Waschflasche wurde festgestellt.

Tab. 8.90: GC-MS-Auswertung des Pyrolyсата der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 1100 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
5.809	Spuren		CS ₂ (?)
10.018	24.65	69.97	Benzol (27)
36.495	Spuren		Naphthalin (2)
36.822	64.62	-	Benzo[b]thiophen (17)
53.620	Spuren		Dibenzothiophen (18)
54.303	Spuren		Anthracen (31)
60.807	Spuren		Fluoranthen (33)
61.834	Spuren		Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
62.305	10.73	30.33	Pyren
79.591	Spuren		3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (?)

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 64.62 Flächen-% unter Berücksichtigung unumgesetzten Benzo[b]thiophens (**17**) sowie bei 0.00 Flächen-% ohne Berücksichtigung unumgesetzten Benzo[b]thiophens (**17**).

Tab. 8.91: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolyсата der Benzo[b]thiophenpyrolyse bei 1100 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
202	22 %	Pyren/Fluoranthen (33) (C ₁₆ H ₁₀)
208	13 %	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S)
234	35 %	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S)

240	14 %	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S ₂)
264	24 %	Phenanthro[3,3a,4-b:5,5a,6-b']dithiophen (68) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₈ S ₂)
266	100 %	3,3'-Di(benzo[b]thiophen) (67) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S ₂)
398	13 %	3,3':2',3''-Ter(benzo[b]thiophen) (69) bzw. Isomer (C ₂₄ H ₁₄ S ₃)
530	8 %	Tetra(benzo[b]thiophen) (C ₃₂ H ₁₈ S ₄)

Neben den aufgeführten Signalen sind noch weitere strukturell nicht zuzuordnende vorhanden.

8.2.15 Fluß-Pyrolyse von Dibenzothiophen (18)

Das verwendete Dibenzothiophen (**18**) wies nach GC-MS-Analyse eine Reinheit 99.4 % auf. Verunreinigung: Biphenyl (**74**) 0.6 %, in Spuren bzw. nicht integriert ein Dimeres von Dibenzothiophen (**18**).

Fluß-Pyrolyse von 10.2 g (55 mmol) Dibenzothiophen (**18**). Die Zugabe des Dibenzothiophens (**18**) erfolgte durch Sublimation aus Keramikschiffchen in das Pyrolyserohr innerhalb von 45 min. Die Keramikschiffchen befanden sich im Anfangsteil des Pyrolyserohres.

Intensive Gas- und Rußentwicklung konnte beobachtet werden. Kohlenstoff- und Rußablagerungen bildeten sich im Pyrolyserohr. Die Lösung in den Waschflaschen war nach der Pyrolyse bräunlich-schwarz gefärbt. In der Kühlfalle waren viskose, braun-schwarze Ablagerungen zu finden. Nach der Beendigung der Extraktion war die Toluollösung intensiv-rot gefärbt. Bei der Pyrolyse von Dibenzothiophen (**18**) schienen weniger extrahierbare Produkte entstanden zu sein als bei der Pyrolyse von Benzo[b]thiophen (**17**). Die Lösung wurde stark eingengt und ein Direktinlaß-Massenspektrum sowie eine GC-MS-Analyse angefertigt.

Der qualitative Nachweis leichtflüchtiger Pyrolyseprodukte wie H₂S erfolgte naßchemisch wie in Kapitel 8.2.13 angeben. Der Nachweis war positiv.

Tab. 8.92: GC-MS-Auswertung des Pyrolysats der Dibenzothiophenpyrolyse bei 900 °C.

Zeit [min]	Flächen-%	Flächen-% ohne Edukt	Zuordnung
11.036	0.5	2.9	Benzol (27)
43.165	0.4	2.2	Biphenyl (74)
54.571	83.3	-	Dibenzothiophen (18)
68.542	0.3	1.8	4-Phenyldibenzothiophen (65) bzw. Isomer (?)
72.176	0.3	1.9	Triphenylen (75)
72.919	1.4	8.4	4-Phenyldibenzothiophen (65) bzw. Isomer (?)
76.635	1.4	8.6	4-Phenyldibenzothiophen (65) bzw. Isomer (?)
77.526	1.5	8.9	4-Phenyldibenzothiophen (65) bzw. Isomer (?)
90.006	2.1	12.3	Triphenyleno[1,1a,1b,2-b,c,d]thiophen (66) bzw. Isomer (?)

108.660	2.4	14.1	Benzo[2,1-b:3,4-b']bis[1]benzothiophen bzw. Isomer
110.465	5.2	31.1	Benzo[1,2-b:3,4-b']bis[1]benzothiophen bzw. Isomer
114.820	1.3	7.8	Benzo[1,2-b:4,5-b']bis[1]benzothiophen (76) bzw. Isomer

Nach der GC-MS-Analyse lag der Anteil schwefelhaltiger Verbindungen bei 98.9 Flächen-% mit Berücksichtigung unumgesetzten Dibenzothiophens (**18**) und bei 93.0 Flächen-% ohne Berücksichtigung unumgesetzten Dibenzothiophens (**18**).

Tab. 8.93: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Pyrolysats der Dibenzothiophenpyrolyse bei 900 °C.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
258	22 %	Triphenyleno[1,1a,1b,2-b,c,d]thiophen (66) bzw. Isomer (C ₁₈ H ₁₀ S)
260	22 %	4-Phenyldibenzothiophen (65) bzw. Isomer (C ₁₈ H ₁₂ S)
290	80 %	Benzo[1,2-b:5,4-b']bis[1]benzothiophen (76) (C ₁₈ H ₁₀ S ₂)
366	100 %	Di(dibenzothiophen) (C ₂₄ H ₁₄ S ₂)
548	23 %	Ter(dibenzothiophen) (C ₃₆ H ₂₀ S ₃)
730	2 %	Tetra(dibenzothiophen) (C ₄₈ H ₂₆ S ₄)
912	< 1 %	Penta(dibenzothiophen) (C ₆₀ H ₃₂ S ₅)

Die Zuordnung der Signale der Trimere bis Pentamere ist nicht gesichert, da die Signale um 2 m/z zu groß sind. Ferner konnten diese Verbindungen nicht in der GC-MS-Analyse nachgewiesen werden. Dieses Direkteinlaß-Massenspektrum war weniger komplex als das der übrigen schwefelhaltigen Pyrolysate.

8.3 Graphitverdampfungen

Die Verdampfung von Graphitelektroden und von mit Heteroatomen dotierten Graphitelektroden wurde nach dem von Krätschmer et al.^[2] erstmals beschriebenen Prinzip durchgeführt. Die Apparatur wurde in Zusammenarbeit mit der Feinmechanischen Werkstatt entworfen und gefertigt (Abbildung 7.1).

Sie besteht aus einem vertikal angeordneten, wassergekühlten Glaszylinder, der durch Edelstahlplatten abgeschlossen wird. Die Abdichtung gegen den Glaszylinder erfolgt durch O-Ringe, der Anpreßdruck wird durch vier Zuganker erzeugt. Die Zuganker sind gegenüber den Edelstahlplatten elektrisch isoliert. An den Edelstahllendplatten befinden sich die Elektrodenhalterungen. Eine Elektrodenhalterung ist vertikal verstellbar, um den Elektrodenabbrand ausgleichen zu können. Die Verstellung wird durch einen durch die obere Edelstahlplatte geführten Kupferstab ermöglicht, dessen Stellung mittels einer Gewindestange reguliert wird. Aufgrund der leichteren Handhabung ist dieser Verstellmechanismus von der oberen Abschlußplatte der Apparatur trennbar. Die Abdichtung erfolgt

jeweils mit O-Ringen. Die andere Elektrodenhalterung ist horizontal verstellbar, um eine Zentrierung der Elektroden zueinander zu ermöglichen. Elektroden mit einem Durchmesser von 4,60, 6,15 und 9,35 mm können in die Halterungen gespannt und verdampft werden. Durch entsprechende Bohrungen in den Abschlußplatten kann die Apparatur in einem statischen oder dynamischem Vakuum betrieben werden.

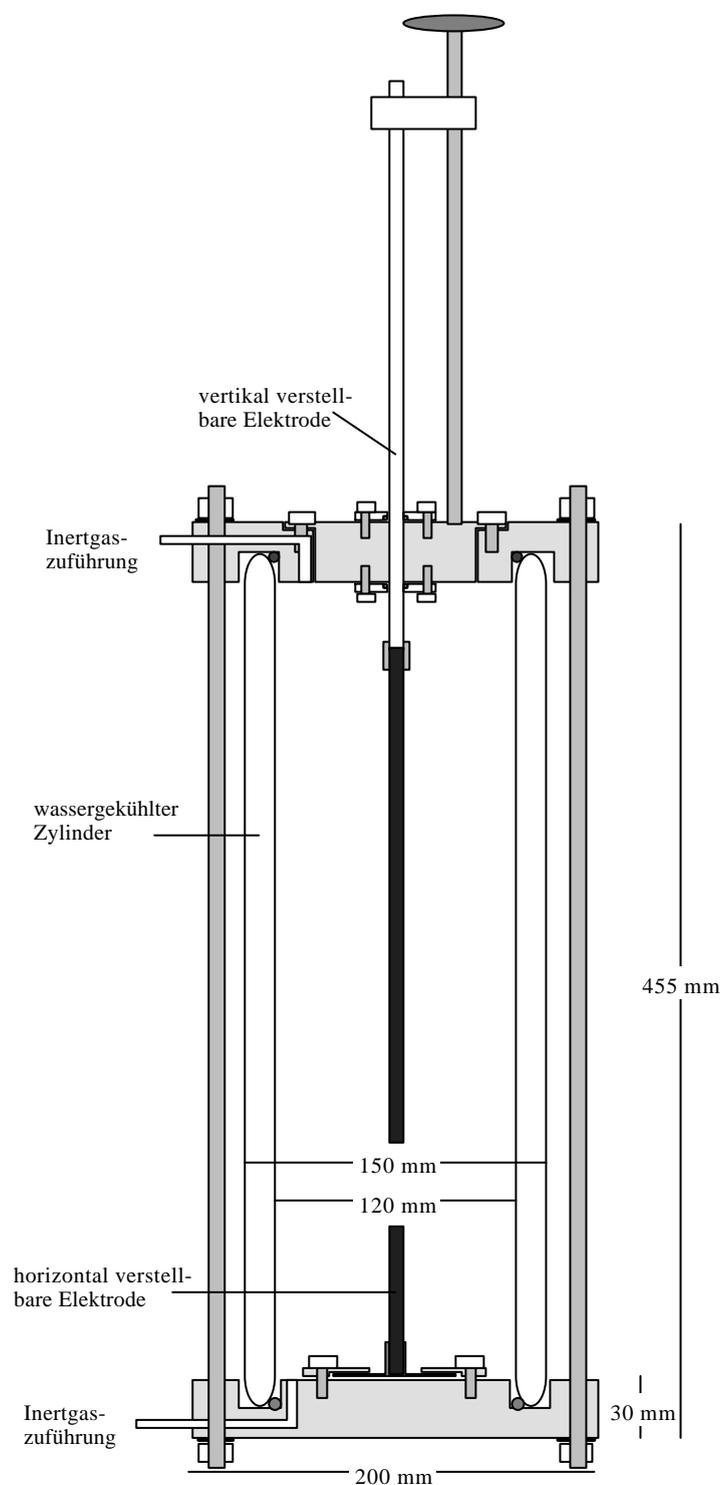


Abb. 7.1: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Graphitverdampfung.

Der Lichtbogen wurde mit einem primärgetakteten Schweißgleichrichter vom Typ POWER-max² der Firma CASTOLIN erzeugt. Die effektive Stromstärke wurde mit einem Zangenamperemeter Typ DM-6057 der Firma CONRAD an einem Schweiß-Kabel abgenommen.

8.3.1 Verdampfung undotierter Elektroden

Die Verdampfung von Graphitelektroden wurde in Anlehnung an die Literatur^[61,62,102] durchgeführt. Dabei und bei allen folgenden Versuchen wurden Ringsdorff Spektralkohlestäbe höchster Reinheit der Firma SGL CARBON - im folgenden als Graphitelektroden bezeichnet - verwendet. Diese hatten einen Durchmesser von 6.15 mm.

Vor Beginn der Verdampfung wurde die Verdampfungsapparatur mehrmals evakuiert und mit dem Inertgas Helium gespült, um Luftbestandteile ausschließen zu können. Zur Verdampfung wurde ein statischer Heliumdruck von 140 hPa eingestellt.

Zur Erzeugung des Lichtbogens wurde Gleichstrom von 90 A Stärke eingesetzt. Bei der Verdampfung wurde Material von der Anode auf die Kathode übertragen, das sich dort als graphitartige Struktur niederschlug. Weiterhin setzte sich ein rußartiger Belag an den Innenflächen der Verdampfungsapparatur ab. Um den verdampfenden Anteil der Anode auszugleichen, wurde sie kontinuierlich vertikal nachreguliert, so daß der Spalt zwischen Anode und Kathode in einem Bereich zwischen 1 und 5 mm lag.

Nach Beendigung der Verdampfung wurde der rußartige Belag in eine Soxhlet-Extraktionshülse überführt und mit Toluol solange extrahiert, bis das Toluol um die Extraktionshülse farblos blieb. Nach Beendigung der Extraktion war die Toluollösung intensiv dunkel weinrot gefärbt. Der Extrakt wurde im Vakuum eingeengt und von der Lösung ein Direkteinlaß-Massenspektrum aufgenommen.

Zur Bestimmung der Ausbeute wurde die Lösung bis zur Trockene eingeengt. Bezogen auf den verdampften Graphit wurden 10.6 % extrahiert. Die Ausbeute bezogen auf den verdampften Graphit konnte nicht exakt bestimmt werden, da Reste an Ruß in der Apparatur verblieben. Der extrahierbare Anteil, bezogen auf den gewonnenen Ruß, lag bei 12.9 %. Lange et al.^[51] geben einen extrahierbaren Anteil von 14.4 bis 14.9 % an, Weston et al.^[102] können 15 % Fullerene aus dem Ruß extrahieren.

Tab. 8.94: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums vom Toluolextrakt des Rußes aus der Verdampfung undotierter Graphitelektroden.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
720	77 %	M ⁺ C ₆₀

360	100 %	$M^{2+} C_{60}$
240	9 %	$M^{3+} C_{60}$
696	4.5 %	$C_{58}^{+} (C_{60} - C_2)$
348	13 %	$C_{58}^{2+} (C_{60} - C_2)$
672	4 %	$C_{56}^{+} (C_{60} - 2 C_2)$
232	2 %	$C_{58}^{3+} (C_{60} - C_2)$
336	9 %	$C_{56}^{2+} (C_{60} - 2 C_2)$
224	2 %	$C_{56}^{3+} (C_{60} - 2 C_2)$
648	2 %	$C_{54}^{+} (C_{60} - 3 C_2)$
324	3 %	$C_{54}^{2+} (C_{60} - 3 C_2)$
216	1 %	$C_{54}^{3+} (C_{60} - 3 C_2)$
624	1 %	$C_{52}^{+} (C_{60} - 4 C_2)$
312	2 %	$C_{52}^{2+} (C_{60} - 4 C_2)$
208	0.5 %	$C_{52}^{3+} (C_{60} - 4 C_2)$
840	27 %	$M^{+} C_{70}$
420	45 %	$M^{2+} C_{70}$
280	5 %	$M^{3+} C_{70}$
816	2 %	$C_{68}^{+} (C_{70} - C_2)$
408	5 %	$C_{68}^{2+} (C_{70} - C_2)$
272	1 %	$C_{68}^{3+} (C_{70} - C_2)$
792	1 %	$C_{66}^{+} (C_{70} - 2 C_2)$
396	2 %	$C_{66}^{2+} (C_{70} - 2 C_2)$
264	1 %	$C_{66}^{3+} (C_{70} - 2 C_2)$
768	0.5 %	$C_{64}^{+} (C_{70} - 3 C_2)$
384	1 %	$C_{64}^{2+} (C_{70} - 3 C_2)$
256	< 0.5 %	$C_{64}^{3+} (C_{70} - 3 C_2)$
372	0.5 %	$C_{62}^{2+} (C_{70} - 4 C_2)$
248	< 0.5 %	$C_{62}^{3+} (C_{70} - 4 C_2)$
912	2 %	$M^{+} C_{76}$
936	1 %	$M^{+} C_{78}$
1008	0.5 %	$M^{+} C_{84}$

Durch eine DC-Analyse ließen sich nur C_{60} und C_{70} nachweisen.

8.3.1.1 Isolierung von C_{60}

Die Isolierung von C_{60} gelang durch eine modifizierte Soxhlet-Extraktion des erhaltenen Rußes über einer Aktivkohle der Firma NORIT N.V. des Typs ELORIT. Nach Abwandlung einer Literaturvor-

schrift^[128] wurden dazu der erhaltene Ruß und das ELORIT in einem 1:3.5 Masse-Verhältnis vermischt und in eine Soxhlet-Extraktionshülse überführt. Diese befand sich wiederum in einer größeren, der Zwischenraum war mit ELORIT angefüllt. Durch Soxhlet-Extraktion mit Toluol wurde nach mehreren h eine magentafarbene Lösung erhalten. Um die übrigen Fullerene aus dem Ruß zu extrahieren, wurde anschließend 1,2-Dichlorbenzol als Lösemittel verwendet. Die zunächst noch Toluol enthaltende Mischfraktion wurde verworfen, und die Extraktion mit 1,2-Dichlorbenzol für 30 h fortgesetzt. Es wurde eine weinrote Lösung erhalten.

Von beiden Fraktionen wurde ein Direkteinlaßspektrum aufgenommen. Demnach bestand die Toluolfraction aus massenspektrometrisch reinem C₆₀, das mit einer Ausbeute von 8.4 % aus dem Ruß extrahiert wurde. Die 1,2-Dichlorbenzolfraction enthielt C₆₀ und C₇₀.

Tab. 8.95: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums von C₆₀.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
720	100 %	M ^{•+} C ₆₀
360	66 %	M ²⁺ C ₆₀
240	8 %	M ^{•3+} C ₆₀
696	4 %	C ₅₈ ^{•+} (C ₆₀ - C ₂)
348	9 %	C ₅₈ ²⁺ (C ₆₀ - C ₂)
232	2 %	C ₅₈ ^{•3+} (C ₆₀ - C ₂)
672	5 %	C ₅₆ ^{•+} (C ₆₀ - 2 C ₂)
336	5 %	C ₅₆ ²⁺ (C ₆₀ - 2 C ₂)
224	2.5 %	C ₅₆ ^{•3+} (C ₆₀ - 2 C ₂)
648	2 %	C ₅₄ ^{•+} (C ₆₀ - 3 C ₂)
324	2 %	C ₅₄ ²⁺ (C ₆₀ - 3 C ₂)
216	2 %	C ₅₄ ^{•3+} (C ₆₀ - 3 C ₂)
624	1 %	C ₅₂ ^{•+} (C ₆₀ - 4 C ₂)
312	1.5 %	C ₅₂ ²⁺ (C ₆₀ - 4 C ₂)
208	1 %	C ₅₂ ^{•3+} (C ₆₀ - 4 C ₂)

Die Analyse des Isotopenmusters des C₆₀ zugeordneten Signals ergab folgende Intensitäten bezogen auf m/z = 720 (100%): 721 (66 %), 722 (27 %), 723 (7 %), 724 (3 %) und 725 (1 %). Dieses Isotopenmuster entspricht nicht ganz den theoretischen Erwartungen (Tabelle 5.1), da die Intensitäten der Signale bei m/z < 721 zwischen 5 und 3 % zu intensiv sind.

Die 1,2-Dichlorbenzolfraction wurde mittels präparativer Säulenchromatographie in Anlehnung an Literaturvorschriften^[129,130] weiter aufgetrennt. Als stationäre Phase wurde ein 1:2-Gemisch aus Norit A (spezielle Aktivkohle) und Kieselgel 60 sowie als mobile Phase Toluol verwendet. Dabei

wurde die Säule mit dem 15. bis 20. Massenanteil Fullerenmisch, bezogen auf eingesetztes Norit A, beladen. Es wurde zunächst eine magentafarbene Fraktion erhalten, die nach massenspektrometrischer Analyse nur C_{60} enthielt. Alle weiteren Fraktionen waren rötlich gefärbt und enthielten nach massenspektrometrischer Analyse C_{60} und C_{70} . Nachdem mit Toluol keine fullerenhaltigen Fraktionen mehr erhalten werden konnten, wurde die Säule mit 1,2-Dichlorbenzol gespült und dadurch an die Aktivkohle adsorbierte Fullerene wiedergewonnen. Die erhaltenen Mischfraktionen wurden bis zur Trockene eingeengt und erneut chromatographiert. Nach mehrmaliger Wiederholung war auch die erste Fraktion rötlich gefärbt, so daß eine weitere Anreicherung mit C_{70} nicht sinnvoll war. Alle bei der letzten Chromatographie erhaltenen Fraktionen wurden vereinigt und eingeengt.

Tab. 8.96: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des angereicherten C_{70} .

m/z	relative Intensität	Zuordnung
720	27 %	$M^{•+} C_{60}$
360	29 %	$M^{2+} C_{60}$
840	72 %	$M^{•+} C_{70}$
420	100 %	$M^{2+} C_{70}$

Gegenüber dem in 8.3.1 beschriebenen Rohextrakt konnte C_{70} stark angereichert, jedoch nicht rein isoliert werden.

8.3.2 Verdampfung in borhaltiger Atmosphäre

8.3.2.1 Verdampfung von mit Bor dotierten Graphitelektroden

Mit elementarem Bor dotierte Graphitelektroden wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften^[43,50,51] in einem statischen Vakuum im Inertgas Helium verdampft. Der Druck betrug 140 hPa, der Lichtbogen wurde unter Verwendung von Gleichstrom von 80 A erzeugt. Die dotierte Graphitelektrode war als Anode geschaltet, um das Bor verdampfen zu können.

Um eine Dotierung mit Bor zu erreichen, wurde die Graphitelektrode sternförmig aufgefräst und in die entstandenen Vertiefungen eine Graphit-Bor-Mischung mit einem Masse-Verhältnis von einem Anteil Graphit zu zwei Anteilen Bor gepreßt. Unter Beibehaltung des Preßdruckes wurde die Elektrode für 4 h auf 400 °C erhitzt. In Abhängigkeit von der Frästiefe sowie der Anzahl der Vertiefungen konnten durch dieses Verfahren Graphitelektroden mit einem Bor-Gehalt von 0,9, 2,2 und 3,5 Massen-% hergestellt werden. Diese Massenanteile entsprechen einem atomaren Kohlenstoff-Bor-Verhältnis von 100:1, 40:1 und 25:1.

Nach der Verdampfung wurde der erhaltene schwarze rußartige Belag mit 1,2-Dichlorbenzol in einer Soxhlet-Extraktion solange extrahiert, bis die Lösung um die Extraktionshülse farblos war. Die braun-rote Lösung wurde eingengt und davon ein Direkteinlaß-Massenspektrum sowie eine DC-Analyse angefertigt. Nach Trocknung im Hochvakuum konnte der extrahierbare Anteil bestimmt werden. Es wurde jeweils eine Elementaranalyse vom Ruß wie auch vom Extrakt angefertigt.

Aufgrund der möglichen Instabilität von Borfullerenen wurde eine Verdampfung nach Literaturangaben^[42] abgewandelt. Die Anode besaß einen Bor-Gehalt von 1.8 Massen-%, was einem atomaren Kohlenstoff-Bor-Verhältnis von 50:1 entspricht. Die Stromstärke wurde auf 70 A reduziert. Als Lösemittel bei der Extraktion wurde Schwefelkohlenstoff verwendet. Im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten wurde die Isolierung des rußartigen Belages sowie die Extraktion unter Argon-Atmosphäre durchgeführt.

8.3.2.1.1 Anode mit einem atomaren Kohlenstoff-Bor-Verhältnis von 100:1

2.79 g Ruß wurden erhalten, aus dem 0.20 g mit 1,2-Dichlorbenzol extrahierbar waren. Dies entspricht einem extrahierbaren Anteil von 7.2 %.

Die Elementaranalyse des rußartigen Belages ergibt bei einem Kohlenstoffanteil von 88.95 %, einem Stickstoffanteil von 0.63 % und einem Wasserstoffanteil von 0.36 % eine summarische Zusammensetzung von $C_{166}NH_8$. Dabei wurden 89.93 % der Probe erfaßt. Bor konnte in einer qualitativen Flammenprobe nachgewiesen werden. In der Elementaranalyse des schwarzen, kristallinen Extraktes wurde bei einer Erfassung von 94.20 % der Probe ein Kohlenstoffanteil von 93.82 % und ein Wasserstoffanteil von 0.38 % festgestellt, wonach sich eine Zusammensetzung $C_{41}H_2$ ergibt.

Durch eine DC-Analyse ließen sich nur C_{60} und C_{70} nachweisen. Ein dunkler Fleck am Start blieb auf den DC-Platten zurück, welcher möglicherweise aus feinstem Ruß bestand. Dieser wurde nicht von der Extraktionshülse zurückgehalten.

Tab. 8.97: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Extraktes, der bei Verdampfung einer Anode mit einem atomaren Kohlenstoff-Bor-Verhältnis von 100:1 erhalten wurde.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
720	98 %	$M^{+} C_{60}$
360	100 %	$M^{2+} C_{60}$
240	8 %	$M^{3+} C_{60}$
696	3.6 %	$C_{58}^{+} (C_{60} - C_2)$
348	11 %	$C_{58}^{2+} (C_{60} - C_2)$

672	3.1 %	$C_{56}^{\bullet+} (C_{60} - 2 C_2)$
336	8 %	$C_{56}^{2+} (C_{60} - 2 C_2)$
648	1.8 %	$C_{54}^{\bullet+} (C_{60} - 3 C_2)$
324	2.3 %	$C_{54}^{2+} (C_{60} - 3 C_2)$
624	0.9 %	$C_{52}^{\bullet+} (C_{60} - 4 C_2)$
312	1.5 %	$C_{52}^{2+} (C_{60} - 4 C_2)$
840	10 %	$M^{\bullet+} C_{70}$
420	4 %	$M^{2+} C_{70}$
816	< 0.5 %	$C_{68}^{\bullet+} (C_{70} - C_2)$
792	< 0.5 %	$C_{66}^{\bullet+} (C_{70} - 2 C_2)$
768	< 0.5 %	$C_{64}^{\bullet+} (C_{70} - 3 C_2)$

Die angegebenen Signalintensitäten beziehen sich ausschließlich auf Signale von Fullerenen. Die Analyse des Isotopenmusters des C_{60} zugeordneten Signals ergab folgende Intensitäten bezogen auf $m/z = 720$ (100%): 721 (66 %), 722 (25 %), 723 (6 %), 724 (2 %), 725 (1 %) und 726 (<0.5 %). Hinweise auf Borafullerene in Form eines Signals bei $m/z = 719$ fanden sich nicht.

8.3.2.1.2 Anode mit einem atomaren Kohlenstoff-Bor-Verhältnis von 40:1

3.38 g Ruß wurden erhalten, aus dem 0.15 g mit 1,2-Dichlorbenzol extrahierbar waren. Dies entspricht einem extrahierbaren Anteil von 4.4 %.

Die Elementaranalyse des rußartigen Belages ergibt bei einem Kohlenstoffanteil von 90.55 % und einem Wasserstoffanteil von 0.33 % eine summarische Zusammensetzung von $C_{23}H$. Dabei wurden 90.9 % der Probe erfaßt. Bor konnte in einer qualitativen Flammenprobe nachgewiesen werden. Die Elementaranalyse des schwarzen, kristallinen Extraktes ergibt bei einem Kohlenstoffanteil von 95.51 % und einem Wasserstoffanteil von 0.42 % eine summarische Zusammensetzung von $C_{19}H$. 95.92 % der Probe wurden erfaßt.

Durch eine DC-Analyse ließen sich nur C_{60} und C_{70} nachweisen. Es bleibt ein dunkler Fleck am Start auf den DC-Platten zurück, welcher u.U. aus feinstem Ruß besteht. Dieser wurde nicht von der Extraktionshülse zurückgehalten.

Tab. 8.98: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Extraktes, der bei Verdampfung einer Anode mit einem atomaren Kohlenstoff-Bor-Verhältnis von 40:1 erhalten wurde.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
720	95 %	$M^{\bullet+} C_{60}$
360	100 %	$M^{2+} C_{60}$
240	8 %	$M^{\bullet 3+} C_{60}$
696	3.5 %	$C_{58}^{\bullet+} (C_{60} - C_2)$
348	12 %	$C_{58}^{2+} (C_{60} - C_2)$
672	3.5 %	$C_{56}^{\bullet+} (C_{60} - 2 C_2)$
336	8 %	$C_{56}^{2+} (C_{60} - 2 C_2)$
648	1.7 %	$C_{54}^{\bullet+} (C_{60} - 3 C_2)$
324	3 %	$C_{54}^{2+} (C_{60} - 3 C_2)$
624	0.9 %	$C_{52}^{\bullet+} (C_{60} - 4 C_2)$
312	2 %	$C_{52}^{2+} (C_{60} - 4 C_2)$
840	12 %	$M^{\bullet+} C_{70}$
420	15 %	$M^{2+} C_{70}$
816	< 0.5 %	$C_{68}^{\bullet+} (C_{70} - C_2)$
792	< 0.5 %	$C_{66}^{\bullet+} (C_{70} - 2 C_2)$
768	< 0.5 %	$C_{64}^{\bullet+} (C_{70} - 3 C_2)$
912	< 0.1 %	$M^{\bullet+} C_{76}$

Die angegebenen Signalintensitäten beziehen sich ausschließlich auf Signale von Fullerenen. Die Analyse des Isotopenmusters des C_{60} zugeordneten Signals ergab folgende Intensitäten bezogen auf $m/z = 720$ (100%): 721 (66 %), 722 (25 %), 723 (6 %), 724 (2 %), 725 (1 %) und 726 (<0.5 %). Hinweise auf Borafullerene in Form eines Signals bei $m/z = 719$ fanden sich nicht.

8.3.2.1.3 Anode mit einem atomaren Kohlenstoff-Bor-Verhältnis von 25:1

2.24 g Ruß wurden erhalten, aus dem 0.01 g mit 1,2-Dichlorbenzol extrahierbar waren. Dies entspricht einem extrahierbaren Anteil von 0.4 %.

Die Elementaranalyse des rußartigen Belages ergibt bei einem Kohlenstoffanteil von 86.43 % und einem Wasserstoffanteil von 0.50 % eine summarische Zusammensetzung von $C_{29}H_2$. Dabei wurden 86.93 % der Probe erfaßt. Bor konnte in einer qualitativen Flammenprobe deutlich nachgewiesen werden. Die Elementaranalyse des schwarzen Extraktes ergibt bei einem Kohlenstoffanteil von 88.52 % und einem Wasserstoffanteil von 1.89 % eine summarische Zusammensetzung von C_4H . 91.41 % der Probe wurden erfaßt.

Durch eine DC-Analyse ließen sich nur C_{60} und C_{70} nachweisen.

Tab. 8.99: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Extraktes, der bei Verdampfung einer Anode mit einem atomaren Kohlenstoff-Bor-Verhältnis von 25:1 erhalten wurde.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
720	80 %	$M^{\bullet+} C_{60}$
360	100 %	$M^{2+} C_{60}$
240	10 %	$M^{\bullet3+} C_{60}$
696	2.9 %	$C_{58}^{\bullet+} (C_{60} - C_2)$
348	13 %	$C_{58}^{2+} (C_{60} - C_2)$
672	2.9 %	$C_{56}^{\bullet+} (C_{60} - 2 C_2)$
336	9 %	$C_{56}^{2+} (C_{60} - 2 C_2)$
648	1.4 %	$C_{54}^{\bullet+} (C_{60} - 3 C_2)$
324	3.8 %	$C_{54}^{2+} (C_{60} - 3 C_2)$
624	0.7 %	$C_{52}^{\bullet+} (C_{60} - 4 C_2)$
312	2.6 %	$C_{52}^{2+} (C_{60} - 4 C_2)$
840	10 %	$M^{\bullet+} C_{70}$
420	13 %	$M^{2+} C_{70}$
816	< 0.5 %	$C_{68}^{\bullet+} (C_{70} - C_2)$
792	< 0.5 %	$C_{66}^{\bullet+} (C_{70} - 2 C_2)$
768	< 0.5 %	$C_{64}^{\bullet+} (C_{70} - 3 C_2)$

Die angegebenen Signalintensitäten beziehen sich ausschließlich auf Signale von Fullerenen. Die Analyse des Isotopenmusters des C_{60} zugeordneten Signals ergab folgende Intensitäten bezogen auf $m/z = 720$ (100%): 721 (67 %), 722 (31 %), 723 (11 %), 724 (6 %), 725 (3 %), 726 (2 %), 727 (1 %), 728 (<0.5 %) und 729 (<0.5 %). Hinweise auf Borafullerene in Form eines Signals bei $m/z = 719$ fanden sich nicht.

8.3.2.1.4 Anode mit einem atomaren Kohlenstoff-Bor-Verhältnis von 50:1

1.92 g Ruß wurden erhalten, aus dem 0.10 g mit 1,2-Dichlorbenzol extrahierbar waren. Dies entspricht einem extrahierbaren Anteil von 5.2 %.

Die Elementaranalyse des rußartigen Belages ergibt bei einem Kohlenstoffanteil von 87.34 % und einem Wasserstoffanteil von 0.38 % eine summarische Zusammensetzung von $C_{19}H$. Dabei wurden 87.72 % der Probe erfaßt. Bor konnte in einer qualitativen Flammenprobe nachgewiesen werden.

Die Elementaranalyse des schwarzen, kristallinen Extraktes ergibt bei einem Kohlenstoffanteil von 93.78 %, einem Schwefelanteil von 3.69 % und einem Wasserstoffanteil von 0.49 % eine summarische Zusammensetzung von $C_{68}SH_4$. 94.6 % der Probe wurden erfaßt. Der Schwefelanteil müßte aus dem verwendeten Lösemittel CS_2 stammen, Reste konnten anscheinend trotz Trocknung im Hochvakuum nicht entfernt werden.

Durch eine DC-Analyse ließen sich nur C_{60} und C_{70} nachweisen.

Tab. 8.100: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Extraktes, der bei Verdampfung einer Anode mit einem atomaren Kohlenstoff-Bor-Verhältnis von 50:1 erhalten wurde.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
720	97 %	$M^{\bullet+} C_{60}$
360	100 %	$M^{2+} C_{60}$
240	9 %	$M^{\bullet 3+} C_{60}$
696	4.5 %	$C_{58}^{\bullet+} (C_{60} - C_2)$
348	14 %	$C_{58}^{2+} (C_{60} - C_2)$
672	4.5 %	$C_{56}^{\bullet+} (C_{60} - 2 C_2)$
336	9 %	$C_{56}^{2+} (C_{60} - 2 C_2)$
648	2.2 %	$C_{54}^{\bullet+} (C_{60} - 3 C_2)$
324	3.4 %	$C_{54}^{2+} (C_{60} - 3 C_2)$
624	1.1 %	$C_{52}^{\bullet+} (C_{60} - 4 C_2)$
312	3 %	$C_{52}^{2+} (C_{60} - 4 C_2)$
840	15 %	$M^{\bullet+} C_{70}$
420	19 %	$M^{2+} C_{70}$
816	< 0.5 %	$C_{68}^{\bullet+} (C_{70} - C_2)$
792	< 0.5 %	$C_{66}^{\bullet+} (C_{70} - 2 C_2)$
768	< 0.5 %	$C_{64}^{\bullet+} (C_{70} - 3 C_2)$
912	< 0.5 %	$M^{\bullet+} C_{76}$
936	< 0.1 %	$M^{\bullet+} C_{78}$
984	< 0.01 %	$M^{\bullet+} C_{82}$

Die angegebenen Signalintensitäten beziehen sich ausschließlich auf Signale von Fullerenen. Die Analyse des Isotopenmusters des C_{60} zugeordneten Signals ergab folgende Intensitäten bezogen auf $m/z = 720$ (100%): 721 (67 %), 722 (26 %), 723 (7 %), 724 (3 %), 725 (1 %) und 726 (<0.5 %). Hinweise auf Borafullerene in Form eines Signals bei $m/z = 719$ fanden sich nicht.

8.3.2.2 Verdampfung von mit Borcarbid dotierten Graphitelektroden

Mit Borcarbid (B_4C) dotierte Graphitelektroden wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften^[43,50,51] in einem statischen Vakuum im Inertgas Helium verdampft. Der Druck betrug 140 hPa, der Lichtbogen wurde unter Verwendung von Gleichstrom von 80 A erzeugt. Die dotierte Graphitelektrode war als Anode geschaltet, um das Bor verdampfen zu können.

Um eine Dotierung mit Borcarbid zu erreichen, wurde die Graphitelektrode sternförmig aufgefärscht und in die entstandenen Vertiefungen eine Graphit-Borcarbid-Mischung mit einem Masse-Verhältnis von einem Anteil Graphit zu zwei Anteilen Borcarbid gepreßt. Unter Beibehaltung des Preßdruckes wurde die Elektrode für 4 h auf 400 °C erhitzt.

In Abhängigkeit von der Frästiefe sowie der Anzahl der Vertiefungen konnten durch dieses Verfahren Graphitelektroden mit einem Bor-Gehalt von 1,7, 3,2 und 3,6 Massen-% hergestellt werden. Diese Massenanteile entsprechen einem atomaren Kohlenstoff-Bor-Verhältnis von 53:1, 28:1 und 25:1.

Nach der Verdampfung wurde der erhaltene schwarze rußartige Belag mit 1,2-Dichlorbenzol in einer Soxhlet-Extraktion solange extrahiert, bis die Lösung um die Extraktionshülse farblos war. Die braun-rote Lösung wurde eingedunstet und davon ein Direkteinlaß-Massenspektrum sowie eine DC-Analyse angefertigt. Nach Trocknung im Hochvakuum konnte der extrahierbare Anteil bestimmt werden. Es wurde jeweils eine Elementaranalyse vom Ruß wie auch vom Extrakt angefertigt.

8.3.2.2.1 Anode mit einem atomaren Kohlenstoff-Bor-Verhältnis von 53:1

3,19 g Ruß wurden erhalten, aus dem 0,31 g mit 1,2-Dichlorbenzol extrahierbar waren. Dies entspricht einem extrahierbaren Anteil von 9,7 %.

Die Elementaranalyse des rußartigen Belages ergibt bei einem Kohlenstoffanteil von 91,49 % und einem Wasserstoffanteil von 0,16 % eine summarische Zusammensetzung von $C_{47}H$. Dabei wurden 91,65 % der Probe erfaßt. Bor konnte in einer qualitativen Flammenprobe nachgewiesen werden. Die Elementaranalyse des schwarzen, kristallinen Extraktes ergibt bei einem Kohlenstoffanteil von 95,88 % und einem Wasserstoffanteil von 0,26 % eine summarische Zusammensetzung von $C_{31}H$. 96,14 % der Probe wurden erfaßt.

Eine DC-Analyse ließ nur C_{60} und C_{70} erkennen. Es blieb ein dunkler Fleck am Start auf den DC-Platten zurück, welcher möglicherweise aus feinstem Ruß besteht. Dieser wurde nicht von der Extraktionshülse zurückgehalten.

Die Auswertung des Direkteinlaß-Spektrums ergab eine Zuordnung von $m/z = 146$ als M^+ -Signal von 1,2-Dichlorbenzol. Die Signale bei $m/z = 720$ und 840 konnten als M^+ -Signale von C_{60} und C_{70} interpretiert werden. Weiterhin waren Fragmentierungen von C_{60} erkennbar. Hinweise auf Borfullerene in Form eines Signals bei $m/z = 719$ finden sich nicht. Da die Intensität der Signale bei $m/z = 720$ (2 %) bzw. 840 (Spuren) sehr gering im Vergleich zu dem des 1,2-Dichlorbenzol ($m/z = 146$ 100 %) waren, wird auf eine weitere Diskussion verzichtet. Die Analyse des Isotopenmusters des C_{60} zugeordneten Signals ergab folgende Intensitäten bezogen auf $m/z = 720$ (100%): 721 (66 %), 722 (25 %), 723 (6 %) und 724 (1 %)

8.3.2.2.2 Anode mit einem atomaren Kohlenstoff-Bor-Verhältnis von 28:1

3.04 g Ruß wurden erhalten, aus dem 0.10 g mit 1,2-Dichlorbenzol extrahierbar waren. Dies entspricht einem extrahierbaren Anteil von 3.3 %.

Die Elementaranalyse des rußartigen Belages ergibt bei einem Kohlenstoffanteil von 88.97 % und einem Wasserstoffanteil von 0.36 % eine summarische Zusammensetzung von $C_{21}H$. Dabei wurden 89.3 % der Probe erfaßt. Bor konnte in einer qualitativen Flammenprobe nachgewiesen werden. Die Elementaranalyse des schwarzen, kristallinen Extraktes ergibt bei einem Kohlenstoffanteil von 93.71 % und einem Wasserstoffanteil von 0.75 % eine summarische Zusammensetzung von $C_{21}H_2$. 94.5 % der Probe wurden erfaßt.

Eine DC-Analyse ließ nur C_{60} und C_{70} erkennen. Es blieb ein dunkler Fleck am Start auf den DC-Platten zurück, der möglicherweise aus feinstem Ruß bestand. Dieser wurde nicht von der Extraktionshülse zurückgehalten.

Tab. 8.101: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Extraktes, der bei Verdampfung einer Anode mit einem atomaren Kohlenstoff-Bor-Verhältnis von 28:1 erhalten wurde.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
720	88 %	$M^+ C_{60}$
360	100 %	$M^{2+} C_{60}$
240	9 %	$M^{3+} C_{60}$
696	3.5 %	$C_{58}^+ (C_{60} - C_2)$
348	12 %	$C_{58}^{2+} (C_{60} - C_2)$
672	3.5 %	$C_{56}^+ (C_{60} - 2 C_2)$
336	8 %	$C_{56}^{2+} (C_{60} - 2 C_2)$
648	1.6 %	$C_{54}^+ (C_{60} - 3 C_2)$
324	2.7 %	$C_{54}^{2+} (C_{60} - 3 C_2)$

624	0.9 %	$C_{52}^{\bullet+} (C_{60} - 4 C_2)$
312	2 %	$C_{52}^{2+} (C_{60} - 4 C_2)$
840	11 %	$M^{\bullet+} C_{70}$
420	13 %	$M^{2+} C_{70}$
816	< 0.5 %	$C_{68}^{\bullet+} (C_{70} - C_2)$
792	< 0.5 %	$C_{66}^{\bullet+} (C_{70} - 2 C_2)$
768	< 0.5 %	$C_{64}^{\bullet+} (C_{70} - 3 C_2)$

Die angegebenen Signalintensitäten beziehen sich ausschließlich auf Signale von Fullerenen. Die Analyse des Isotopenmusters des C_{60} zugeordneten Signals ergab folgende Intensitäten bezogen auf $m/z = 720$ (100%): 721 (69 %), 722 (28 %), 723 (9 %), 724 (3 %), 725 (1 %), 726 (<0.5 %) und 727 (<0.5 %). Hinweise auf Borafullerene in Form eines Signals bei $m/z = 719$ fanden sich nicht.

8.3.2.2.3 Anode mit einem atomaren Kohlenstoff-Bor-Verhältnis von 25:1

Im Gegensatz zu den übrigen Verdampfungen borcarbidhaltiger Graphitelektroden wurde bei der Extraktion nur eine verdünnte Lösung erhalten.

2.92 g Ruß wurden erhalten, aus dem 0.06 g mit 1,2-Dichlorbenzol extrahierbar waren. Dies entspricht einem extrahierbaren Anteil von 2.1 %.

Die Elementaranalyse des rußartigen Belages ergibt bei einem Kohlenstoffanteil von 85.13 % und einem Wasserstoffanteil von 0.51 % eine summarische Zusammensetzung von $C_{14}H$. Dabei wurden 85.64 % der Probe erfaßt. Bor konnte in einer qualitativen Flammenprobe nachgewiesen werden. Die Elementaranalyse des schwarzen, kristallinen Extraktes ergibt bei einem Kohlenstoffanteil von 90.63 % und einem Wasserstoffanteil von 1.52 % eine summarische Zusammensetzung von C_5H . 92.1 % der Probe wurden erfaßt.

Durch eine DC-Analyse konnten nur C_{60} und C_{70} nachgewiesen werden.

Im Direkteinlaß-Spektrum war bei $m/z = 720$ ein intensitätsschwaches Signal erkennbar, das als $M^{\bullet+}$ -Signal von C_{60} interpretierbar ist. Ein Signal bei $m/z = 840$ war nicht eindeutig erkennbar. Der Anteil an gebildeten Fullerenen war somit gering. Borafullerene der Konstitution $C_{59}B$ waren nicht vorhanden, da deren $M^{\bullet+}$ -Signal bei $m/z = 719$ nicht detektiert wurde. In dem Spektrum waren weitere Signale bei $m/z = 300 - 450$ vorhanden, die wahrscheinlich von Verunreinigungen stammten. Diese könnten sich angereichert haben, da aufgrund des geringen Fullerenanteiles die 1,2-Dichlorbenzollösung stark eingengt wurde. Hierdurch ließe sich auch der hohe Wasserstoffan-

teil in der Elementaranalyse des Extraktes erklären. Eine prozentuale Angabe der Signalintensitäten ist nicht sinnvoll, da der Anteil an Fullerenen gegenüber Verunreinigungen untergeordnet ist.

Die Verdampfungen borcarbidhaltiger Graphitelektroden verliefen wenig befriedigend, da die Fullerenbildung nicht mit dem Borgehalt der Anode korreliert werden kann. Bei geringem wie auch hohem Boranteil in der Anode wurden nur geringe Fullerenanteile nachgewiesen, bei mittlerem Boranteil dagegen ein höherer Fullergehalt. Es könnte sein, daß das Bornitrid während der Verdampfung sich unkontrolliert von der Elektrode lockerte und so nicht der eingesetzte Boranteil zu Verdampfung gelangte. Dies würde in unkontrollierter Weise die Ergebnisse verfälschen.

8.3.2.3 Verdampfung von mit Bornitrid dotierten Graphitelektroden

Mit Bornitrid (BN) dotierte Graphitelektroden wurden in Anlehnung an Literaturvorschriften^[43,50,51] in einem statischen Vakuum im Inertgas Helium verdampft. Der Druck betrug 140 hPa, der Lichtbogen wurde unter Verwendung von Gleichstrom von 80 A erzeugt. Die dotierte Graphitelektrode war als Anode geschaltet, um das Bornitrid verdampfen zu können.

Um eine Dotierung mit Bornitrid zu erreichen, wurde die Graphitelektrode sternförmig aufgefräst und in die entstandenen Vertiefungen eine Graphit-Borcarbid-Mischung mit einem Masse-Verhältnis von einem Anteil Graphit zu zwei Anteilen Bornitrid gepreßt. Unter Beibehaltung des Preßdruckes wurde die Elektrode für 4 h auf 400 °C erhitzt.

Durch dieses Verfahren konnten Graphitelektroden mit einem Bornitrid-Gehalt von 0.9 Massen-% hergestellt werden. Dieser Massenanteil entspricht einem atomaren Kohlenstoff-Bor-Stickstoff-Verhältnis von 230:1:1.

Nach der Verdampfung wurde der erhaltene schwarze rußartige Belag mit 1,2-Dichlorbenzol in einer Soxhlet-Extraktion solange extrahiert, bis die Lösung um die Extraktionshülse farblos war. Die braun-rote Lösung wurde eingengt und davon ein Direkteinlaß-Massenspektrum sowie eine DC-Analyse angefertigt. Nach Trocknung im Hochvakuum konnte der extrahierbare Anteil bestimmt werden. Es wurde jeweils eine Elementaranalyse vom Ruß wie auch vom Extrakt angefertigt.

4.49 g Ruß wurden erhalten, aus dem 0.23 g mit 1,2-Dichlorbenzol extrahierbar waren. Dies entspricht einem extrahierbaren Anteil von 5.1 %.

Die Elementaranalyse des rußartigen Belages ergibt bei einem Kohlenstoffanteil von 89.73 %, einem Stickstoffanteil von 1.85 % und einem Wasserstoffanteil von 0.38 % eine summarische Zusammensetzung von $C_{57}NH_3$. Dabei wurden 92.0 % der Probe erfaßt. Bor konnte in einer qualitativen Flammenprobe nachgewiesen werden. Die Elementaranalyse des schwarzen, kristallinen Extraktes

ergibt bei einem Kohlenstoffanteil von 94.20 % und einem Wasserstoffanteil 0.35 % eine summarische Zusammensetzung von $C_{45}H_2$. 94.55 % der Probe wurden erfaßt.

Durch die DC-Analyse konnten nur C_{60} und C_{70} nachgewiesen werden. Es blieb ein dunkler Fleck am Start auf den DC-Platten zurück, der möglicherweise aus feinstem Ruß besteht. Dieser wurde nicht von der Extraktionshülse zurückgehalten.

Tab. 8.102: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Extraktes, der bei Verdampfung einer Anode mit einem atomaren Kohlenstoff-Bor-Stickstoff-Verhältnis von 230:1:1 erhalten wurde.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
720	99 %	$M^{*+} C_{60}$
360	100 %	$M^{2+} C_{60}$
696	3.6 %	$C_{58}^{*+} (C_{60} - C_2)$
672	3.6 %	$C_{56}^{*+} (C_{60} - 2 C_2)$
648	1.6 %	$C_{54}^{*+} (C_{60} - 3 C_2)$
624	0.9 %	$C_{52}^{*+} (C_{60} - 4 C_2)$
840	5 %	$M^{*+} C_{70}$
420	8 %	$M^{2+} C_{70}$
912	Spuren	$M^{*+} C_{76}$
984	Spuren	$M^{*+} C_{82}$

Die angegebenen Signalintensitäten beziehen sich ausschließlich auf Signale von Fullerenen. Die Analyse des Isotopenmusters des C_{60} zugeordneten Signals ergab folgende Intensitäten bezogen auf $m/z = 720$ (100%): 721 (66 %), 722 (24 %), 723 (7 %), 724 (1 %) und 725 (<0.5 %). Signale von Heterofullerenen der Konstitution $C_{60-X-Y}B_XN_Y$ werden nicht detektiert. Ein $C_{58}BN$ hätte ein M^{*+} -Signal bei $m/z = 721$. Dieses läge innerhalb des Isotopenmusters von C_{60} , das hier dem theoretisch erwarteten für C_{60} entspricht (Tabelle 5.1). Wäre $C_{58}BN$ auch in einem geringen Anteil entstanden, müßte das Signal bei $m/z = 721$, das der nominalen Masse von $C_{58}BN$ entspricht, intensiver werden.

8.3.3 Verdampfung in schwefelhaltiger Atmosphäre

8.3.3.1 Verdampfung unter Thiophenzugabe zum Inertgas

In Anlehnung an die Literatur^[41] durchgeführte Graphitverdampfungen unter Thiophenzugabe zum Inertgas Helium. Die Versuche wurden in einem dynamischen Vakuum mit einem Helium-Fluß von $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ bei einem Druck von 140 hPa und einer Stromstärke von 90 A durchgeführt. Dazu

wurde durch eine mit Thiophen (**16**) gefüllte Gaswaschflasche das Inertgas in den Reaktor geleitet. Der Thiophengehalt des Inertgases wurde durch Erhitzen oder Kühlen der Waschflasche reguliert. Im Gegensatz zur Literaturvorschrift^[41] wurde die Waschflasche nicht bis zur Siedetemperatur des Thiophens (**16**) bei Normaldruck erhitzt, sondern nur bis zur Siedetemperatur bei 140 hPa auf ungefähr 35 °C.

Bei der Verdampfung fiel auf, daß der Lichtbogen sehr instabil war, und die Graphitelektroden wesentlich schneller verdampften als bei gleicher Stromstärke in einer reinen Heliumatmosphäre. Ein rußartiger Belag setzte sich schnell an den Reaktorinnenwänden ab. Material von der Anode ging auf die Kathode über. Der Spalt zwischen beiden Elektroden wurde in einem Bereich von 1 mm durch die Nachregulierung der vertikalen Stellung der Anode gehalten.

Nach Beendigung der Verdampfung wurde der rußartige Belag von den Reaktorwänden abgeschabt und die löslichen Bestandteile in einer Soxhlet-Extraktion mit Toluol extrahiert. Der erhaltene Toluol-extrakt wies bei allen durchgeführten Experimenten eine bräunlich-rote Färbung auf. Von den eingengten Extrakten wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum aufgenommen. Der Extrakt, der bei hoher Thiophenkonzentration im Inertgas erhalten wurde, wurde zusätzlich durch eine GC-MS-Analyse untersucht.

Tab. 8.103: GC-MS-Auswertung-Analyse des Extraktes, der bei hoher Thiophenkonzentration im Inertgas bei der Graphitverdampfung erhalten wurde.

Zeit [min]	Flächen-%	Zuordnung
36.774	9.5	Naphthalin (2)
37.095	11.9	Benzo[b]thiophen (17)
43.599	2.9	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
43.785	6.9	3-Phenylthiophen bzw. Isomer
44.037	1.4	2-Phenylthiophen bzw. Isomer
44.163	2.7	3,3'-Dithiophen bzw. Isomer
44.261	1.7	Phenylthiophen mit H ₂ -Abspaltung (?)
45.522	19.4	Acenaphthylen (48)
46.568	2.7	Phenylthiophen mit H ₂ -Abspaltung (?)
53.882	7.3	Dibenzothiophen (18)
54.527	7.8	Phenanthren (38)
54.810	1.6	Anthracen (31) andere Verbindung im Spektrum
55.338	1.7	Dibenzothiophen (18)/Naphtho[1,2-b]thiophen (58) bzw. Isomer
61.027	5.6	Fluoranthen (33)
61.597	3.2	M ⁺ : m/z = 202, Isomer der Formel C ₁₆ H ₁₀ , bspw. Benzo[d]acenaphthylen
62.059	3.3	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)
62.507	6.9	Pyren
62.918	3.6	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (?)

In Spuren wurde Benzo[ghi]fluoranthen (**83**) nachgewiesen.

Tab. 8.104: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Extraktes, der bei hoher Thiophenkonzentration im Inertgas bei der Graphitverdampfung erhalten wurde.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
152	23 %	Acenaphthylen (48) (C ₁₂ H ₈)
178	37 %	Anthracen (31)/Phenanthren (38) (C ₁₄ H ₁₀)
184	52 %	Dibenzothiophen (18)/Naphtho[1,2-b]thiophen (58) bzw. Isomer (C ₁₂ H ₈ S)
202	100 %	Fluoranthen (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
208	97 %	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S)
234	22 %	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S)
240	17 %	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S ₂)
258	25 %	Triphenyleno[1,1a,1b,2-b,c,d]thiophen (66) bzw. Isomer (C ₁₈ H ₁₀ S)

Eine Zuordnung der übrigen Signale wäre aufgrund fehlender Daten aus der GC-MS-Analyse zu spekulativ. Signale überhalb eines m/z-Wertes von 476 wurden nicht detektiert. Im Massenspektrum zeigten sich keine Signale, die auf Fullerene und Thiafullerene bei m/z = 728 (C₅₈S) oder 740 (C₅₉S) zurückgehen könnten. Das Spektrum wies eine große Ähnlichkeit mit dem Massenspektrum auf, das bei Messung des Thiophenpyrolysates erhalten und in 4.4.1 sowie 8.2.13 diskutiert wurde.

Im Massenspektrum des Extraktes, erhalten bei einer mittleren Thiophenkonzentration, zeigten sich keine Signale, die auf Fullerene oder Thiafullerene hinweisen. Es glich dem Spektrum, das bei hoher Thiophenkonzentration im Inertgas erhalten wurde.

Tab. 8.105: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Extraktes, der bei mittlerer Thiophenkonzentration im Inertgas bei der Graphitverdampfung erhalten wurde.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
202	93 %	Fluoranthen (33)/Pyren (C ₁₆ H ₁₀)
208	100 %	Fluoreno[1,9a,9-b,c]thiophen (64) bzw. Isomers (C ₁₄ H ₈ S)
234	47 %	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (73) bzw. Isomer (C ₁₆ H ₁₀ S)
240	62 %	[1]Benzothieno[2,3-b][1]benzothiophen (61) bzw. Isomer (C ₁₄ H ₈ S ₂)
258	53 %	Triphenyleno[1,1a,1b,2-b,c,d]thiophen (66) bzw. Isomer (C ₁₈ H ₁₀ S)

Oberhalb eines m/z-Wertes von 300 waren nur Signale äußerst geringer Intensität vorhanden. Signale von Thiafullerenen bei m/z = 728 (C₅₈S) oder 740 (C₅₉S) fanden sich nicht.

Im Massenspektrum des Extraktes, erhalten bei einer geringen Thiophenkonzentration, zeigten sich im Bereich oberhalb eines m/z-Wertes von 150 nur sehr intensitätsschwache Signale. Es waren keine Signale erkennbar, die auf eine Anellierung von Thiopheneinheiten oder dessen Fragmenten hinweisen. Es hat sich in Spuren C₆₀ gebildet, da dessen M⁺-Signal bei m/z = 720 (0.5 %) vorhanden ist. Signale von Thiafullerenen bei m/z = 728 (C₅₈S) oder 740 (C₅₉S) fanden sich nicht

8.3.3.2 Verdampfung von mit Schwefel dotierten Graphitelektroden

Um die Graphitelektroden mit Schwefel zu dotieren, wurden diese zwecks Oberflächenvergrößerung aufgeschlitzt und zusammen mit 0.75 g Schwefel in einer Glasampulle abgeschmolzen. Die Ampulle wurde für vier Stunden auf 500 °C erhitzt. In Abhängigkeit von der Oberflächenvergrößerung konnten auf diese Weise Graphitelektroden mit unterschiedlichem Schwefelgehalt hergestellt werden. Der Schwefelgehalt wurde durch eine Elementaranalyse bestimmt.

Geringer Schwefelgehalt: C 97.35 %; S 0.42 %; atomares Kohlenstoff-Schwefel-Verhältnis 618:1

Mittlerer Schwefelgehalt: C 96.88 %; S 1.84 %; atomares Kohlenstoff-Schwefel-Verhältnis 140:1

Hoher Schwefelgehalt: C 95.88 %; S 2.65 %; atomares Kohlenstoff-Schwefel-Verhältnis 193:2

Diese wurden in einem statischen Vakuum bei einem Druck von 140 hPa verdampft. Dabei waren die mit Schwefel dotierten Elektroden als Anode gepolt. Es floß jeweils ein Strom von 90 A. Bei der Verdampfung konnte zunächst ein Ausdampfen von Schwefel beobachtet werden, der sich als gelber Niederschlag an den Reaktorwänden absetzte. Nach kurzer Zeit folgte amorpher Kohlenstoff als schwarz-grauer Belag. Material von der Anode ging auf die Kathode über. Der Spalt zwischen beiden Elektroden wurde in einem Bereich von 1 mm durch Nachregulierung der vertikalen Stellung der Anode gehalten. Nach Beendigung der Verdampfung wurde der Belag von den Reaktorwänden abgeschabt und die löslichen Bestandteile in einer Soxhlet-Extraktion mit 1,2-Dichlorbenzol extrahiert. Auf die Ergebnisse aus den Verdampfungen wird in folgenden Unterkapiteln eingegangen.

8.3.3.2.1 Anode mit einem atomaren Kohlenstoff-Schwefel-Verhältnis von 618:1

Die Elementaranalyse des Anodenmaterials ergibt bei einer Erfassung von 97.77 % ein Kohlenstoffanteil von 97.35 % und einen Schwefelanteil von 0.42 %, woraus sich ein atomares Kohlenstoff-Schwefel-Verhältnis von 618:1 errechnen ließ.

3.86 g Belag wurden in eine Extraktionshülse überführt. Die Elementaranalyse des Belages ergibt bei einer Erfassung von 98.35 % der Probe einen Kohlenstoffanteil von 92.87 % und einen Schwefelanteil von 5.48 %, woraus sich eine summarische Zusammensetzung von $C_{45}S$ errechnen ließ. Nach der Extraktion wurde eine intensiv-rote Lösung erhalten. Die Lösung wurde im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz eingeengt. 0.50 g einer schwarzen Substanz wurden erhalten. Dies entspricht einem extrahierbaren Anteil von 13.0 %. In einer Elementaranalyse wurden 95.98 % der Probe erfaßt, ein Kohlenstoffanteil von 92.46 %, ein Wasserstoffanteil von 0.31 % sowie ein Schwefelanteil von 3.21 % wurde festgestellt, woraus sich summarisch eine Zusammensetzung von $C_{77}SH_3$ ergibt. Von der 1,2-Dichlorbenzollösung des Extraktes wurde ein Direkt-einlaß-Massenspektrum angefertigt.

Tab. 8.106: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Extraktes, der bei Verdampfung einer Anode mit einem atomaren Kohlenstoff-Schwefel-Verhältnis von 618:1 erhalten wurde.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
256	10 %	$M^{\bullet+} S_8$
224	1%	$S_7^+ (S_8 - S)$
192	10 %	$S_6^+ (S_8 - 2 S)$
720	95 %	$M^{\bullet+} C_{60}$
360	100 %	$M^{2+} C_{60}$
240	10 %	$M^{\bullet3+} C_{60}$
696	4.3 %	$C_{58}^{\bullet+} (C_{60} - C_2)$
672	4.3 %	$C_{56}^{\bullet+} (C_{60} - 2 C_2)$
648	1.7 %	$C_{54}^{\bullet+} (C_{60} - 3 C_2)$
624	0.9 %	$C_{52}^{\bullet+} (C_{60} - 4 C_2)$
840	4.6 %	$M^{\bullet+} C_{70}$
420	8 %	$M^{2+} C_{70}$
912	< 0.5 %	$M^{\bullet+} C_{76}$
936	< 0.5 %	$M^{\bullet+} C_{78}$
984	< 0.5 %	$M^{\bullet+} C_{82}$

Die Analyse des Isotopenmusters des C_{60} zugeordneten Signals ergab folgende Intensitäten bezogen auf $m/z = 720$ (100%): 721 (64 %), 722 (22 %), 723 (6 %) und 724 (1 %). Hinweise auf Thiafullerene in Form eines Signals bei $m/z = 728$ ($C_{58}S$) oder 740 ($C_{59}S$) wurden nicht detektiert. Die prozentualen Angaben der Signalintensitäten beziehen sich ausschließlich auf Signale von Fullerenen.

Durch die DC-Analyse konnten nur C_{60} und C_{70} nachgewiesen werden.

8.3.3.2.2 Anode mit einem atomaren Kohlenstoff-Schwefel-Verhältnis von 140:1

Die Elementaranalyse des Anodenmaterials ergibt bei einer Erfassung von 98.72 % ein Kohlenstoffanteil von 96.88 % und einen Schwefelanteil von 1.84 %, woraus sich ein atomares Kohlenstoff-Schwefel-Verhältnis von 140:1 errechnen ließ.

2.23 g Belag wurden in eine Extraktionshülse überführt. Die Elementaranalyse des Belags ergibt bei einer Erfassung von 99.15 % der Probe einen Kohlenstoffanteil von 89.22 %, einen Schwefelanteil von 7.99 %, einen Stickstoffanteil von 1.87 % und einen Wasserstoffanteil von 0.09 %, wonach sich

eine summarische Zusammensetzung von $C_{175}N_3S_6H$ (bezüglich Kohlenstoff und Schwefel ein atomares Verhältnis von 29 zu 1) errechnen ließ.

Nach der Extraktion wurde eine intensiv rote Lösung erhalten. Die Lösung wurde im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz eingengt. 0.14 g einer schwarzen Substanz wurden erhalten. Dies entspricht einem extrahierbaren Anteil von 6.3 %. In einer Elementaranalyse wurden 97.14 % der Probe erfaßt, ein Kohlenstoffanteil von 83.41 %, ein Schwefelanteil von 13.02 %, ein Stickstoffanteil von 0.19 % und ein Wasserstoffanteil von 0.53% wurde bestimmt, woraus sich summarisch eine Formel $C_{526}NS_{31}H_{40}$ (bezüglich Kohlenstoff und Schwefel ein atomares Verhältnis von 17 zu 1) ergibt. Von der 1,2-Dichlorbenzollösung des Extraktes wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum angefertigt.

Tab. 8.107: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Extraktes, der bei Verdampfung einer Anode mit einem atomaren Kohlenstoff-Schwefel-Verhältnis von 140:1 erhalten wurde.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
256	65 %	$M^{+} S_8$
224	30%	$S_7^{+} (S_8 - S)$
192	45 %	$S_6^{+} (S_8 - 2 S)$
720	92 %	$M^{+} C_{60}$
360	100 %	$M^{2+} C_{60}$
696	4.2 %	$C_{58}^{+} (C_{60} - C_2)$
672	4.2 %	$C_{56}^{+} (C_{60} - 2 C_2)$
648	1.7 %	$C_{54}^{+} (C_{60} - 3 C_2)$
624	0.8 %	$C_{52}^{+} (C_{60} - 4 C_2)$
840	3 %	$M^{+} C_{70}$
420	4.3 %	$M^{2+} C_{70}$

Die prozentualen Angaben der Signalintensitäten beziehen sich ausschließlich auf Signale von Fullerenen. Die Analyse des Isotopenmusters des C_{60} zugeordneten Signals ergab folgende Intensitäten bezogen auf $m/z = 720$ (100%): 721 (68 %), 722 (24 %), 723 (6 %) und 724 (2 %). Hinweise auf Thiafullerene in Form eines Signals bei $m/z = 728$ ($C_{58}S$) oder 740 ($C_{59}S$) fanden sich nicht.

Durch eine DC-Analyse ließen sich nur C_{60} und C_{70} nachweisen.

8.3.3.2.3 Anode mit einem atomaren Kohlenstoff-Schwefel-Verhältnis von 193:2

Die Elementaranalyse des Anodenmaterials ergibt bei einer Erfassung von 98.53 % ein Kohlenstoffanteil von 95.88 % und einen Schwefelanteil von 2.65 %, woraus sich ein atomares Kohlenstoff-Schwefel-Verhältnis von 193:2 errechnen ließ.

3.03 g Belag wurden in eine Extraktionshülse überführt. Die Elementaranalyse des Belags ergibt bei einer Erfassung von 98.43 % der Probe einen Kohlenstoffanteil von 94.32 %, einen Schwefelanteil von 2.70 % sowie einen Stickstoffanteil von 1.41 %, wonach sich eine summarische Zusammensetzung von $C_{93}SN$ errechnen ließ.

Nach der Extraktion wurde eine intensiv-rote Lösung erhalten. Die Lösung wurde im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz eingengt. 0.32 g einer schwarzen Substanz wurden erhalten. Dies entspricht einem extrahierbaren Anteil von 10.6 %. In einer Elementaranalyse wurden 95.84 % der Probe bei einem Kohlenstoffanteil von 93.09 %, einem Schwefelanteil von 2.40 % und einem Wasserstoffanteil von 0.35 % erfaßt, wonach sich summarisch eine Zusammensetzung von $C_{104}SH_5$ ergibt. Von der 1,2-Dichlorbenzollösung des Extraktes wurde ein Direkteinlaß-Massenspektrum angefertigt.

Tab. 8.108: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Extraktes, der bei Verdampfung einer Anode mit einem atomaren Kohlenstoff-Schwefel-Verhältnis von 193:2 erhalten wurde.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
256	40 %	M^+ -Signal S_8
224	5 %	M^+ -Signal S_7 ($S_8 - S$)
192	40 %	M^+ -Signal S_6 ($S_8 - 2 S$)
720	94 %	M^+ -Signal C_{60}
360	100 %	M^{2+} -Signal C_{60}
240	10 %	M^{3+} -Signal C_{60}
696	3.8 %	M^+ -Signal C_{58} ($C_{60} - C_2$)
672	3.8 %	M^+ -Signal C_{56} ($C_{60} - 2 C_2$)
648	1.7 %	M^+ -Signal C_{54} ($C_{60} - 3 C_2$)
624	0.9 %	M^+ -Signal C_{52} ($C_{60} - 4 C_2$)
840	3 %	M^+ -Signal von C_{70}
420	4 %	M^{2+} -Signal C_{70}
912	< 0.5 %	M^+ -Signal C_{76}
936	< 0.5 %	M^+ -Signal C_{78}

Die prozentualen Angaben der Signalintensitäten beziehen sich ausschließlich auf Signale von Fullerenen. Die Analyse des Isotopenmusters des C_{60} zugeordneten Signals ergab folgende Intensitäten bezogen auf $m/z = 720$ (100%): 719 (<0.5 %), 721 (66 %), 722 (21 %), 723 (5 %) und $m/z = 724$ (1 %). Hinweise auf Thiafullerene in Form eines Signals bei $m/z = 728$ ($C_{58}S$) oder 740 ($C_{59}S$) fanden sich nicht.

Durch eine DC-Analyse ließen sich nur C_{60} und C_{70} nachweisen.

8.3.4 Verdampfung in stickstoffhaltiger Atmosphäre

8.3.4.1 Verdampfung unter Pyrrolzugabe zum Inertgas

In Anlehnung an die Literatur^[45,46] durchgeführte Graphitverdampfungen unter Pyrrolzugabe zum Inertgas Helium. Die Versuche wurden in einem dynamischen Vakuum mit einem Helium-Fluß von $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ bei einem Druck von 140 hPa und einer Stromstärke von 90 A durchgeführt. Dazu wurde durch eine mit Pyrrol (7) gefüllte Gaswaschflasche das Inertgas in den Reaktor geleitet. Der Pyrrolgehalt des Inertgases wurde durch Erhitzen oder Kühlen der Waschflasche reguliert. Im Gegensatz zur Literaturvorschrift^[45,46] wurde die Waschflasche nicht bis zur Siedetemperatur des Pyrrols (7) bei Normaldruck erhitzt, sondern nur bis zur Siedetemperatur bei 140 hPa auf ungefähr $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bei der Verdampfung fiel auf, daß der Lichtbogen sehr instabil war, und die Graphitelektroden wesentlich schneller verdampften als bei gleicher Stromstärke in reiner Heliumatmosphäre. Ein rußartiger Belag setzte sich schnell an den Reaktorinnenwänden ab. Material von der Anode ging auf die Kathode über. Der Spalt zwischen beiden Elektroden wurde in einem Bereich von 1 mm durch die Nachregulierung der vertikalen Stellung der Anode gehalten.

Nach Beendigung der Verdampfung wurde der rußartige Belag von den Reaktorwänden abgeschabt und die löslichen Bestandteile in einer Soxhlet-Extraktion mit Toluol extrahiert. Der erhaltene Toluol-extrakt wies bei allen durchgeführten Experimenten eine bräunlich-rote Färbung auf. Von den stark eingedampften Extrakten wurde ein Direktinlaß-Massenspektrum aufgenommen. Der Extrakt, der bei hoher Pyrrolkonzentration im Inertgas erhalten wurde, wurde zusätzlich durch eine GC-MS-Analyse und durch DC-Analyse untersucht.

Eine DC-Analyse ließ mehrere Komponenten schwach erkennen, von denen zwei (C_{60} und C_{70}) getrennt waren. Die übrigen Komponenten waren nicht sauber aufgetrennt.

In der GC-MS-Analyse wurden keine Signale außer dem des Lösemittels Toluol detektiert.

Im Direkteinlaß-Spektrum zeigten sich Signale in einem Bereich von $m/z = 150$ bis $m/z = 400$ mit dem intensivsten Signal bei $m/z = 301$. Diese Signale konnten strukturell nicht zugeordnet werden, sind jedoch typisch für höhere PAK, wobei zahlreiche Signale bei ungeraden m/z -Werten auf Stickstoff enthaltende Verbindungen schließen lassen. Bei $m/z = 720$ war ein Signal in sehr geringer Intensität vorhanden, das C_{60} zugeordnet werden konnte. Bei $m/z = 840$ wurde das M^+ -Signal von C_{70} detektiert, allerdings ohne Isotopenmuster. Die Analyse des Isotopenmusters des C_{60} zugeordneten Signals ergab folgende Intensitäten bezogen auf $m/z = 720$ (100%): 721 (57 %), 722 (19 %) und 723 (3 %). Diese Intensitäten lassen nicht auf das Vorhandensein von Azafullerenen schließen (Tabelle 5.1).

Die Verringerung des Pyrrolgehaltes im Inertgas Helium bewirkte eine Erhöhung des Fullerenanteils im Toluolextrakt. So konnten im Massenspektrum des Toluolextraktes keine Signale von PAK detektiert werden, dagegen das M^+ - und M^{2+} -Signal von C_{60} . Die Analyse des Isotopenmusters des C_{60} zugeordneten Signals ergab folgende Intensitäten bezogen auf $m/z = 720$ (100%): 721 (62 %), 722 (7 %), 723 (3 %), 724 (7 %) und 726 (1 %). Dieses Isotopenmuster ließ nicht auf das Vorhandensein von Azafullerenen schließen.

8.3.4.2 Verdampfung im Inertgas Stickstoff

Undotierte Graphitelektroden wurden in Anlehnung an Literaturvorgaben^[47,48] in einem statischen Vakuum im Inertgas Stickstoff verdampft. Der Druck betrug 200 hPa, der Lichtbogen wurde unter Gleichstrom von 90 A erzeugt.

Nach der Verdampfung wurde der erhaltene schwarze rußartige Belag mit 1,2-Dichlorbenzol in einer Soxhlet-Extraktion solange extrahiert, bis die Lösung um die Extraktionshülse farblos war. Die pastell-orange Lösung wurde eingeeengt und davon ein Direkteinlaß-Massenspektrum sowie eine DC-Analyse angefertigt. Nach Trocknung im Hochvakuum konnte der extrahierbare Anteil bestimmt werden. Es wurde jeweils eine Elementaranalyse vom Ruß wie auch vom Extrakt angefertigt.

2.13 g Ruß wurden erhalten, aus dem 0.02 g mit 1,2-Dichlorbenzol extrahierbar waren. Dies entspricht einem extrahierbaren Anteil von 0.9 %.

Die Elementaranalyse des rußartigen Belages ergibt bei einem Kohlenstoffanteil von 92.81 % und einem Stickstoffgehalt von 4.05 % eine summarische Zusammensetzung von $C_{27}N$. Dabei wurden 96.86 % der Probe erfaßt. Die Elementaranalyse des schwarzen, kristallinen Extraktes ergibt bei einem Kohlenstoffgehalt von 78.99 %, einem Stickstoffgehalt von 2.90 % und einem Wasserstoffgehalt von 4.57 % eine summarische Zusammensetzung von $C_{32}NH_{22}$. 86.5 % der Probe wurden erfaßt. Dieser hohe Wasserstoffanteil sowie die geringe Erfassung der Probe legten die Vermutung

nahe, daß durch das starke Einengen der Probe sich Verunreinigungen aus dem Lösemittel akkumulierten.

Durch eine DC-Analyse konnten nur C_{60} und C_{70} nachgewiesen werden.

Tab. 8.109: Auswertung des Direkteinlaß-Massenspektrums des Extraktes, der bei Verdampfung von Graphitelektroden in Stickstoffatmosphäre erhalten wurde.

m/z	relative Intensität	Zuordnung
720	65 %	$M^{*+} C_{60}$
360	100 %	$M^{2+} C_{60}$
696	2.4 %	$C_{58}^{*+} (C_{60} - C_2)$
672	2.4 %	$C_{56}^{*+} (C_{60} - 2 C_2)$
648	1.5 %	$C_{54}^{*+} (C_{60} - 3 C_2)$
624	< 0.5 %	$C_{52}^{*+} (C_{60} - 4 C_2)$
840	1.8 %	$M^{*+} C_{70}$

Die Angabe der Signalintensitäten bezieht sich ausschließlich auf Signale von Fullerenen. Die Analyse des Isotopenmusters des C_{60} zugeordneten Signals ergab folgende Intensitäten bezogen auf $m/z = 720$ (100%): 721 (69 %), 722 (28 %), 723 (8 %), 724 (5 %), 725 (2 %), 726 (1 %), 727 (0.5 %) und 728 (<0.5 %).

Weitere Verdampfungen bei einem Inertgasdruck von 140, 260 und 390 hPa wurden durchgeführt. Der erhaltene rußartige Belag wurde mit Toluol soxhlet-extrahiert, der Extrakt eingengt und davon ein Direkteinlaß-Massenspektrum angefertigt. Neben Signalen von strukturell nicht zugeordneten Verunreinigungen wurde bis auf sehr intensitätsschwache Einzelsignale nur Signale von den Fullerenen C_{60} und C_{70} gefunden. Das Einzelsignal bei $m/z = 764$ könnte ein M^{*+} -Signal von $C_{59}N_4$ darstellen. In dieser Struktur wäre ein Stickstoffatom substituiert, die übrigen drei lägen addiert vor. Das Einzelsignal bei $m/z = 792$ könnte ein M^{*+} -Signal von $C_{59}N_6$ darstellen, in dem ein Stickstoff substituiert vorliegt, die übrigen lägen addiert vor. Dieses Signal kann aber als ein M^{*+} -Signal von C_{66} interpretiert werden, einer Struktur, die durch Fragmentierung von C_{70} gebildet wird.

9 Literatur

- [1] U.E. Wiersum, *Polycyclic Aromat. Compd.* **1996**, *11*, 291-300.
- [2] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos und R.D. Huffman, *Nature* **1990**, *374*, 354-357.
- [3] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos und D.R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 167-170.
- [4] J.B. Howard, J.T. McKinnon, Y. Makarovsky, A.L. Lafleur und M.E. Johnson, *Nature* **1991**, *352*, 139-141.
- [5] J.B. Howard, A.L. Lafleur, Y. Makarovsky, S. Mitra, C.J. Pope und T.K. Yadav, *Carbon* **1992**, *30*, 1183-1201.
- [6] K.-H. Homann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2572-2590; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2434-2451.
- [7] R. Taylor, G.J. Langley, H.W. Kroto und D.R.M. Walton, *Nature* **1993**, *366*, 728-731.
- [8] C. Crowley, R. Taylor, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, P. Cheng und L.T. Scott, *Synthetic Metals* **1996**, *77*, 17-22.
- [9] J. Osterodt, A. Zett und F. Vögtle, *Tetrah.* **1996**, *52*, 4949-4962.
- [10] M. Zander, *Polycyclische Aromaten*, B.G Teubner Stuttgart, Stuttgart **1995**.
- [11] G.M. Badger, *Pyrolysis of Hydrocarbons*, Interscience Publishers, New York **1965**.
- [12] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, VCH, Weinheim **1987**.
- [13] A.R. Katritzky, M. Karelson und N. Malhotra, *Heterocycles* **1991**, *32*, 127-161.
- [14] P.J. Garrat, *Aromaticity*, John Wiley & Sons, New York **1986**.
- [15] T.L. Gilchrist, *Heterocyclenchemie*, VCH, Weinheim **1995**.
- [16] P.W. Fowler und D.E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Oxford University Press, Oxford **1995**.
- [17] J.C. Hummelen, B. Knight, J. Pavlovich, R. González und F. Wudl, *Science* **1995**, *269*, 1554-1556.
- [18] J.C. Hummelen und F. Wudl, *Science* **1996**, *271*, 1833-1835.
- [19] J.C. Hummelen, C. Bellavia-Lund und F. Wudl, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *199*, 94-134.
- [20] K.-K. Majid, R. Gonzalez, R.G. Hicks, G. Srdanov, V.I. Srdanov, T.G. Collins, J.C. Hummelen, C. Bellavia-Lund, J. Pavlovich, F. Wudl und K. Holczer, *Nature* **1996**, *383*, 147-150.
- [21] I. Lamparth, B. Nuber, G. Schick, A. Skiebe, T. Grösser und A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2473-2476; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2257-2259.
- [22] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl und R.E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
- [23] W. Krätschmer und K. Fostiropoulos, *Phys. i. u. Z.* **1992**, *23*, 105-110.

- [24] P. Härtwich und H. Eickenbusch, *Perspektiven der praktischen Anwendung der Fullere*ne, in *Von Fuller bis zu Fullerenen*, Hrsg. W. Krätschmer, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig **1996**.
- [25] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1994**.
- [26] T. Guo, C. Jin und R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4948-4950.
- [27] J.F. Christian, Z. Wan und S.L. Anderson, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10597-10600.
- [28] T. Pradeep, V. Vijayakrishnan, A.K. Santra und C.N.R. Rao, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10564-10565.
- [29] T. Houser, M. McCarville und T. Biftu, *Int. J. Chem. Kinet.* **1980**, *12*, 555-568.
- [30] T. Houser, M. Hull, R. Alvay und T. Biftu, *Int. J. Chem. Kinet.* **1980**, *12*, 569-574.
- [31] J.M. Patterson, A. Tsamasfyros und W.T. Smith, *J. Heterocycl. Chem.* **1968**, *5*, 727-729.
- [32] A.E. Axworthy, V.H. Dayan und G.B. Martin, *Fuel* **1978**, *57*, 29-35.
- [33] J.M. Patterson, C.H. Issidorides, E.P. Papadopoulos und W.T. Smith, *Tetrah. Lett.* **1970**, *15*, 1247-1250.
- [34] C.D. Hurd und J.I. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4519-4524.
- [35] C.D. Hurd, R.V. Levetan und A.R. Macon, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4515-4519.
- [36] C.F. Cullis und A.C. Norris, *Carbon* **1972**, *10*, 525-537.
- [37] J. Aitken, T. Heeps und W. Steedman, *Fuel* **1968**, *47*, 353-537.
- [38] O.S.L. Bruinsma, P.J.J. Tromp, N. De Sauvage, J.J. Henry und J.A. Moulijn, *Fuel* **1988**, *67*, 334-340.
- [39] R.F.C. Brown, *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry*, Academic Press, New York **1980**.
- [40] P. George, C.W. Bock und M. Trachtmann, *J. Chem. Edu.* **1984**, *61*, 225-227.
- [41] S. Glenis, S. Cooke, X. Chen und M. M. Labes, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 123-127.
- [42] B. Cao, X. Zhou, Z. Shi, Z. Gu, H. Xiao und J. Wang, *Fullerene Sci. Technol.* **1998**, *6*, 639-648.
- [43] H.J. Muhr, R. Nesper, B. Schnyder und R. Kötz, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 399-405.
- [44] K. Antonova, P. Byshevski, G. Zhizhin, J. Piechota und M. Marhevka, *Microchim. Acta* **1997**, *14*, 271-273.
- [45] S. Glenis, S. Cooke, X. Chen und M.M. Labes, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1850-1853.
- [46] S. Glenis, A. J. Nelson und M. M. Labes, *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 5404-5407.
- [47] R. Yu, M. Zhan, D. Cheng, S. Yang, Z. Liu und L. Zheng, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1818-1819.
- [48] C.N.R. Rao, T. Pradeep, R. Seshadri und A. Govindaraj, *Ind. J. Chem.* **1992**, *31*, F27-F31.

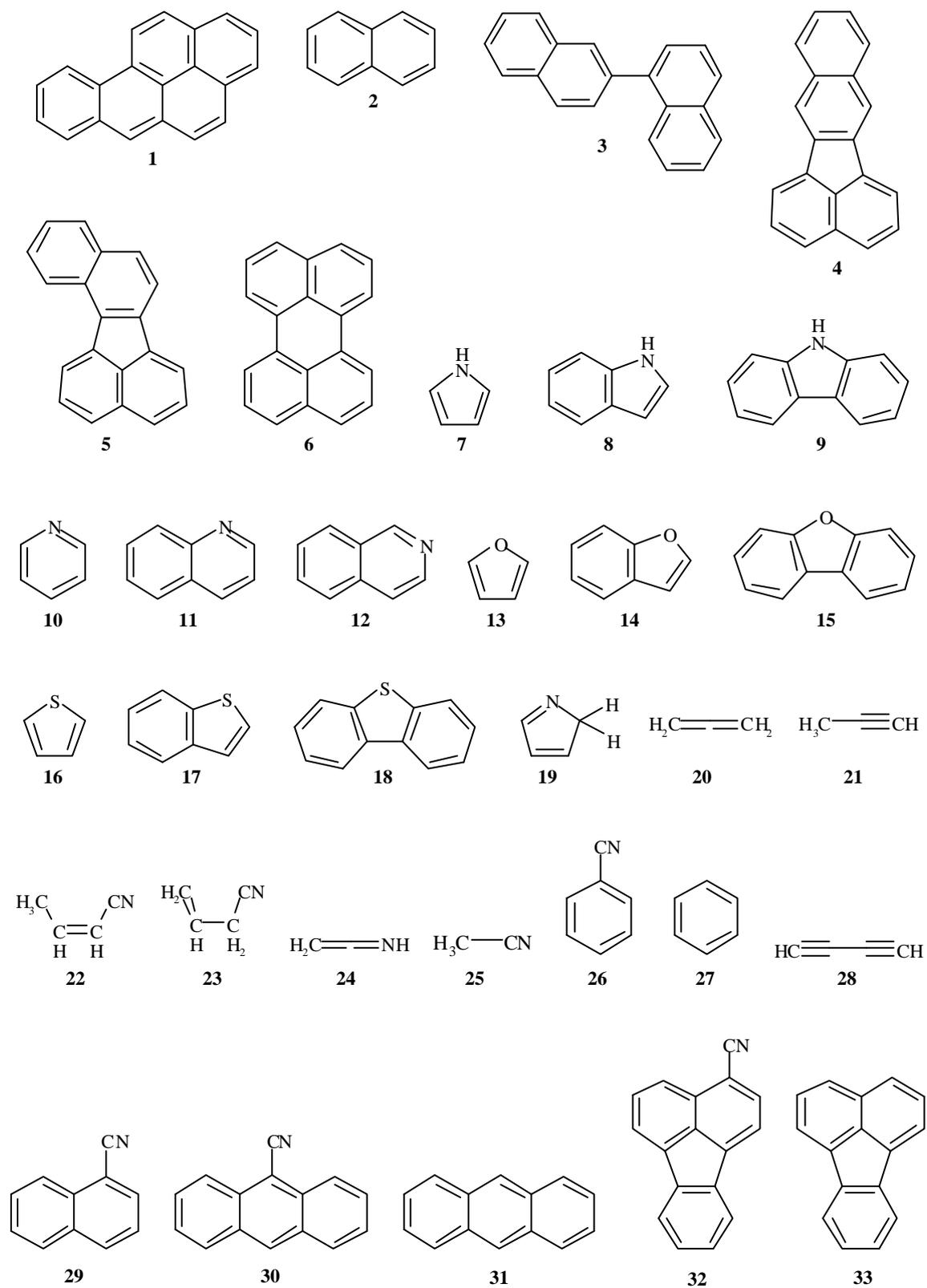
- [49] T. Kimura, T. Sugai, H. Shinohara, T. Goto, K. Tohji und I. Matsuoka, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 246, 571-576.
- [50] K. Tohji, A. Paul, R. Malhotra, D.C. Lorents und R.S. Ruoff, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17785-17788.
- [51] H. Lange, A. Huczko, P. Byszewski, E. Mizera und H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 289, 174-180.
- [52] J.R. Heath, Q. Zhang, S.C. O'Brien, R.F. Curl, H.W. Kroto und R.E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 109, 359-363.
- [53] T. Grösser und A. Hirsch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1390-1392; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1340-1342.
- [54] Z. Chen, K. Ma, Y. Pan, X. Zhao, A. Tang und J. Feng, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, 94, 2269-2276.
- [55] Z. Slanina, M.-L. Sun und S.-L. Lee, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, 334, 229-233.
- [56] Z. Slanina und S.-L. Lee, *Fullerene Sci. Technol.* **1994**, 2, 459-469.
- [57] A. Lifshitz, M. Bidani und S. Bidani, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 5373-5377.
- [58] H. Bock und B. Solouki, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 425-442; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 427-444.
- [59] R.E. Haufler, J. Conceicao, L.P.F. Chibante, Y. Chai, N.E. Byrne, S. Flanagan, M.M. Haley, S.C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W.E. Billups, M.A. Ciufolini, R.H. Hauge, J.L. Margrave, L.J. Wilson, R.F. Curl und R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8634-8636.
- [60] T. Belz, J. Find, D. Herein, N. Pfänder, T. Rühle, H. Werner, M. Wohlers und R. Schlögl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1997**, 101, 712-725.
- [61] W.A. Scrivens und J.M. Tour, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6932-6936.
- [62] A. Huczko, H. Lange und P. Byszewski, *Fullerene Sci. Technol.* **1996**, 4, 385-397.
- [63] S.E. Stein, *IR and Mass Spectra*, in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Hrsg. W.G. Mallard und P.J. Linstrom, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (<http://webbook.nist.gov>) **1998**.
- [64] C.D. Hurd, A.R. Macon, J.I. Simon und R.V. Levetan, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4509-4515.
- [65] A. Lifshitz, C. Tamburu und A. Suslensky, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5802-5808.
- [66] J.C. Mackie, M.B. Colcket, P.F. Nelson und M. Esler, *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, 23, 733-760.
- [67] G.B. Bacskay, M. Martoprowiro und J.C. Mackie, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 290, 391-398.
- [68] A. Laskin und A. Lifshitz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 7787-7801.
- [69] N.R. Hore und D.K. Russel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 1998,2, 269-275.
- [70] J.C. Mackie, M.B. Colcket und P.F. Nelson, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 4099-4106.

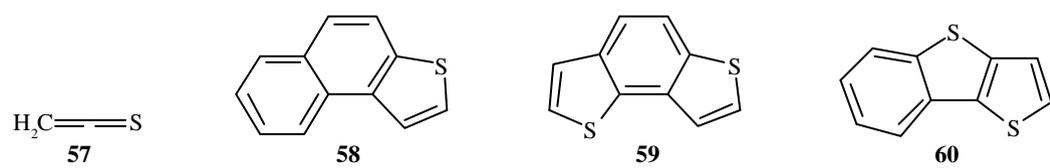
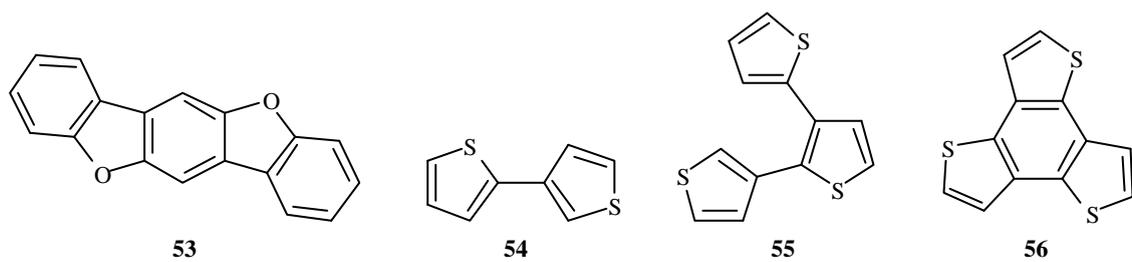
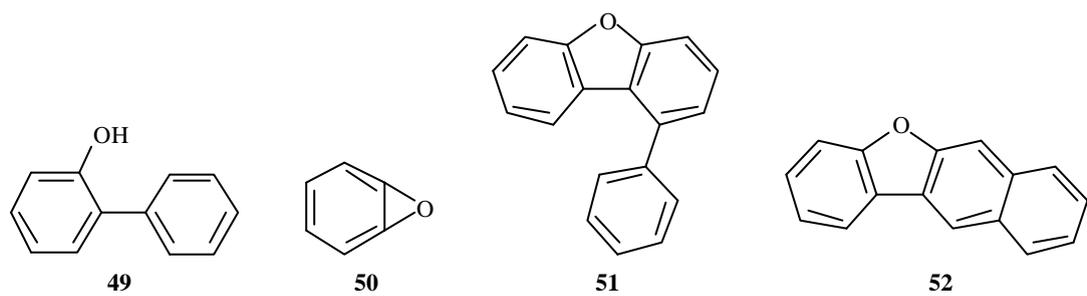
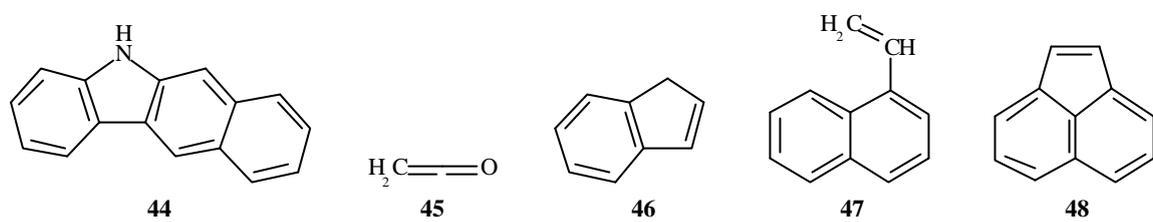
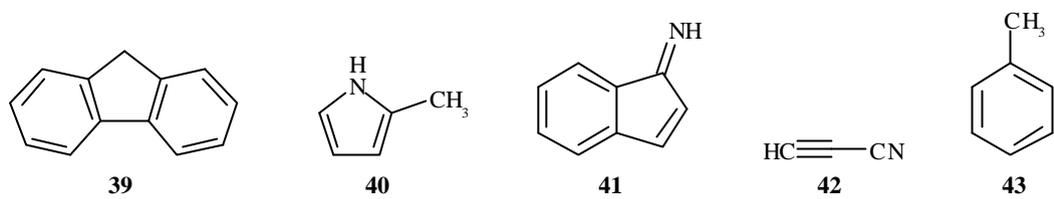
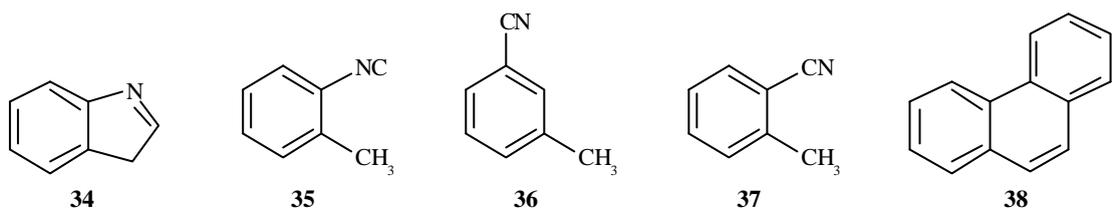
- [71] A. Laskin und A. Lifshitz, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 928-946.
- [72] P.P. Organ und J. C. Mackie, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **1991**, *87*, 815-823.
- [73] D. Fulle, A. Dib, J.H. Kiefer, Q. Zhang, J. Yao und R.D. Kern, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7480-7486.
- [74] J. Heiss, K.-P. Zeller und B. Zeeh, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3255-3266.
- [75] C.S. Barnes und J.L. Occolowitz, *Aus. J. Chem.* **1964**, *17*, 975-986.
- [76] H. Suhr und P. Henne, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, *149*, 441-446.
- [77] Q.N. Porter, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 103-116.
- [78] P. Rademacher, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1998**, *72*, 361-412.
- [79] W.P. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1990**.
- [80] V.I. Minkin, M.N. Glukhovtsev und B.Y. Simkin, *Aromaticity and antiaromaticity: electronic and structural aspects*, John Wiley & Sons, Inc., New York **1994**.
- [81] L. Pauling und J. Sherman, *J. Chem. Phys.* **1933**, *1*, 606-611.
- [82] D.W. Scott, W.T. Berg, I.A. Hossenlopp, W.N. Hubbard, J.F. Messerly, S.S. Todd, D.R. Douslin, J.P. McCullough und G. Waddington, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 2263-2270.
- [83] H. Zimmermann und H. Geisenfelder, *Z. Elektrochem.* **1961**, *65*, 368-371.
- [84] W.D. Good, *J. Chem. Eng. Data* **1972**, *17*, 28-31.
- [85] P. Jiménez, M.V. Roux und C. Turrión, *J. Chem. Thermodynamics* **1990**, *22*, 721-726.
- [86] W.N. Hubbard, Frow. F.R. und G. Waddington, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 1326-1328.
- [87] W.V. Steele, D.G. Archer, R.D. Chirico, W.B. Collier, I.A. Hossenlopp, A. Nguyen, N.K. Smith und B.E. Gammon, *J. Chem. Thermodynamics* **1988**, *20*, 1233-1264.
- [88] G.B. Guthrie, D.W. Scott, W.N. Hubbard, C. Katz, J.P. McCullough, M.E. Gross, K.D. Williamson und G. Waddington, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4662-4669.
- [89] W.V. Steele und R.D. Chirico, *Thermodynamics and the Hydrogenation of 2,3-Benzofuran*, IIT Research Institute NI, Bartlesville, OK 74005 **1990**.
- [90] R. Sabbah, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1991**, *128*, 350.
- [91] W.N. Hubbard, D.W. Scott, F.R. Frow und G. Waddington, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5855-5858.
- [92] R. Sabbah, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1979**, *9*, 434-437.
- [93] A.R. Katritzky, *Handbook of heterocyclic chemistry*, Pergamon Press Ltd., Oxford **1985**.
- [94] H. Lettau, *Chemie der Heterocyclen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig **1980**.
- [95] K.F. Lang, H. Buffleb und J. Kalowy, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2888-2893.
- [96] K. Takano, M. Mihashi und T. Hirano, *Fullerene Sci. Technol.* **1998**, *6*, 283-299.
- [97] Th. Baum, S. Löffler, Ph. Löffler, P. Weilmünster und K.-H. Hohmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 841-857.

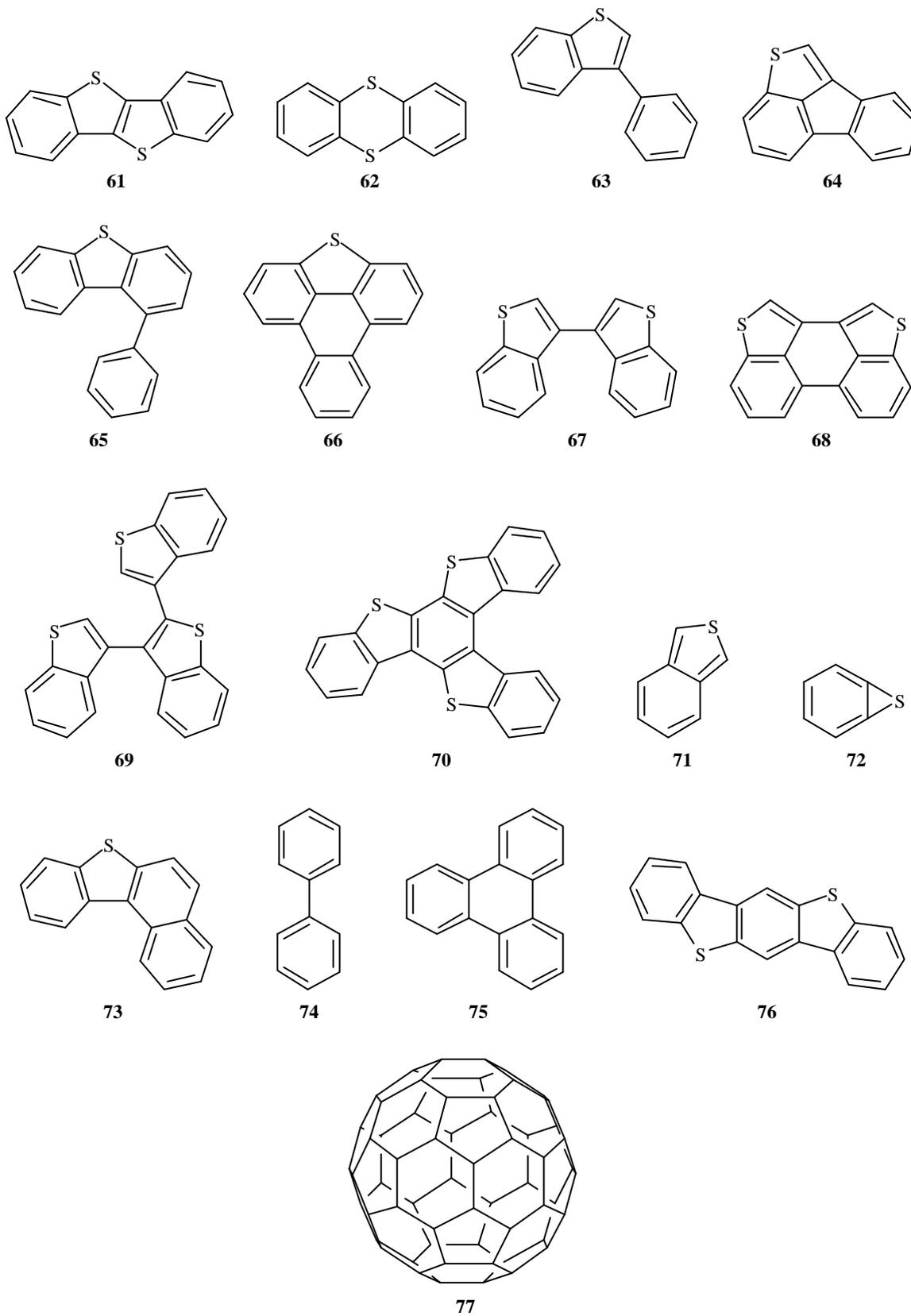
- [98] H. Hintenberger, J. Franzen und K.D. Schuy, *Z. Naturforsch.* **1963**, 18A, 1236-1237.
- [99] E.A. Rohlfing, D.M. Cox und A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3322-3330.
- [100] R. Taylor, J.P. Hare, A.K. Abdul-Sada und A.W. Kroto, *J. Chem. Soc.* **1990**, 190, 1423-1425.
- [101] F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R.L. Wetten, R. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K.C. Khemani und A. Koch, *Science* **1991**, 252, 548-551.
- [102] A. Weston und M. Murthy, *Carbon* **1996**, 34, 1267-1274.
- [103] H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1475-1478; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1412-1415.
- [104] J. Baggott, *Perfect Symmetry: The Accidental Discovery of Buckminsterfullerene*, Oxford University Press, Oxford, New York, Tokyo **1994**.
- [105] G. Helden, G.N. Gotts und M.T. Browsers, *Nature* **1993**, 363, 60-63.
- [106] S. Maruyama und Y. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 286, 343-349.
- [107] A.J. Stone und D.J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 128, 501-503.
- [108] J.W. Mintmire, *Science* **1996**, 272, 45-46.
- [109] B.R. Eggen, M.I. Heggie, G. Jungnickel, C.D. Latham, R. Jones und P.R. Briddon, *Science* **1996**, 272, 87-89.
- [110] E. Osawa, Z. Slanina, K. Honda und X. Zhao, *Fullerene Sci. Technol.* **1998**, 6, 259-270.
- [111] A. Fonseca, K. Hernadi, J.B. Nagy, Ph. Lambin und A.A. Lucas, *Synthetic Metals* **1996**, 77, 235-242.
- [112] S. Seraphin, D. Zhou und J. Jiao, *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 2097-2104.
- [113] P. Nikolaev, A. Thess, T. Guo, D.T. Colbert und R.E. Smalley, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 31-34.
- [114] M. Broyer, A. Goeres, M. Pellarin, E. Sedlmayr, J.L. Vialle und L. Wöste, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 198, 128-134.
- [115] *MOPAC 93.00* J.J.P. Stewart,
- [116] W. Andreoni, F. Gygi und M. Parrinello, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 190, 159-162.
- [117] N. Kurita, K. Kobayashi, H. Kumahora, K. Tago und K. Ozawa, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 198, 95-99.
- [118] R.C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 243-249.
- [119] T.G. Schmalz, W.A. Seitz, D.J. Klein und G.E. Hite, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1113-1127.
- [120] A. Hirsch, *Die Chemie der Fullerene*, in *Von Fuller bis zu Fullerenen*, Hrsg. W. Krätschmer, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig **1996**.
- [121] S. Wang, F. Chen, Y. Fann, M. Kashani, M. Malaty und S.A. Jansen, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 6801-6807.

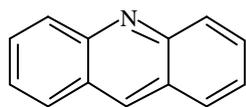
- [122] H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich und C.S. Foote, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 69-70; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 63-64.
- [123] *Gaussian 94* (Revision E.2), M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez und J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh CA, 1995
- [124] K. Wallenfels und K. Friedrich, *Tetrah. Lett.* **1963**, *19*, 1223-1227.
- [125] M.J.S Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy und J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902-3909.
- [126] J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 209-220.
- [127] R. Sustmann und W. Sicking, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1323-1330.
- [128] K. Chatterjee, D.H. Parker, P. Wurz, K.R. Lykke, D.M. Gruen und L.M. Stock, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3253-3254.
- [129] W.A. Scrivens, P.V. Bedworth und J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7917-7919.
- [130] W.A. Scrivens, A.M. Cassel, B.L. North und J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6939-6940.

Anhang A Übersicht über nummerierte Verbindungen

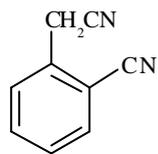




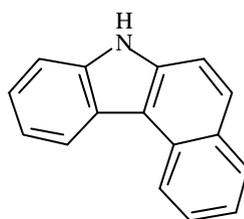




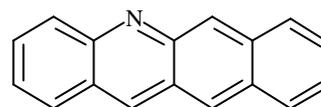
78



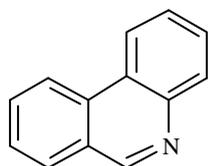
79



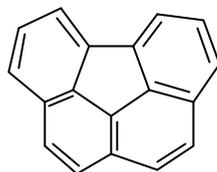
80



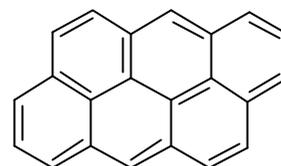
81



82



83



84

Anhang B Verwendete Abkürzungen

AM1	AUSTIN MODEL 1
EI	ELEKTRONENSTOß IONISATION
FD	FIELD DESORPTION; FELD-DESORPTION
GC	GAS-CHROMATOGRAPHIE
IPR	ISOLATED PENTAGON RULE
LD	LASER-DESORPTION
MNDO	MODIFIED NEGLECT OF DIFFERENTIAL OVERLAP
MS	MASSEN-SPEKTROMETRIE
NMR	NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE
PAK	POLYCYCLISCHER AROMATISCHER KOHLENWASSERSTOFF
PM3	PARAMETRIC METHOD 3
RHF	RESTRICTED HARTREE FOCK
SCF	SELF CONSISTANT FIELD
TOF	TIME OF FLIGHT; Flugzeit
UHF	UNRESTRICTED HARTREE FOCK
XPS	X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY; Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie

Lebenslauf

Name: Jens Karl Winkler
Geburtsdatum: 10. Februar 1971
Geburtsort: Mülheim an der Ruhr
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1977 - 1981 Grundsule in Mülheim an der Ruhr
1981 - 1990 Otto-Pankok-Gymnasium in Mülheim an der Ruhr, Abschluß: allgemeine Hochschulreife

Ersatzdienst:

1989 - 1997 Ableistung des Ersatzdienstes bei der Johanniter-Unfall-Hilfe e.V.
seit 1997 Ehrenamtlicher Helfer bei der Johanniter-Unfall-Hilfe e.V.

Hochschulausbildung:

Okt. 1990 - Jun. 1996 Lehramtsstudium an der Universität GH Essen für die Sekundarstufen I und II mit den Fächern Chemie und Biologie, Abschluß: 1. Staatsexamen
Sep. 1996 - Sep. 1999 Promotion an der Universität GH Essen im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. P. Rademacher

Förderung:

1993 - 1995 Stipendium der Kurt Hansen-Stiftung
1995 Examensstipendium der STIFTUNG STIPENDIEN-FONDS des Verbandes der Chemischen Industrie e. V.