

## Isolierung und strukturelle Charakterisierung des endohedralem Fullerens $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78}$ \*\*

Marilyn M. Olmstead, Ana de Bettencourt-Dias, James C. Duchamp, Steven Stevenson, Daniela Marciu, Harry C. Dorn\* und Alan L. Balch\*

Fullerene mit Metallatomen im Inneren des Kohlenstoffatomgerüsts sind schon seit den Anfängen der Fullerencchemie bekannt.<sup>[1]</sup> Bis heute sind jedoch nur geringe Fortschritte in der Untersuchung ihrer chemischen, physikalischen und strukturellen Eigenschaften gemacht worden, da die Ausbeuten in der Synthese der endohedralem Fullerene niedrig sind. Setzt man bei der üblichen Synthese nach der Krätschmer-Huffman-Methode für die Bogenentladung Graphitstäbe, die mit dreiwertigen Metalloxiden dotiert sind, in einer dynamischen Helium/Stickstoff-Atmosphäre ein, so werden die endohedralem Fullerene in höherer Ausbeute erhalten. Ein Beispiel hierfür ist die Herstellung von  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ , welches eine planare  $\text{Sc}_3\text{N}$ -Einheit innerhalb eines  $I_h$ -symmetrischen Käfigs aufweist.<sup>[2, 3]</sup> Verwendet man mit Scandium(III)-oxid dotierte Graphitstäbe so entsteht in diesem Trimetallnitrid-Templat(TNT)-Prozess nicht nur  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ , sondern es werden auch zwei neuartige endohedrale Fullerene –  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{68}$ , in dem der Kohlenstoffkäfig der Regel der isolierten Pentagone nicht folgt,<sup>[4]</sup> und  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78}$  – in den relativen Ausbeuten 8:1:1 gebildet; dabei ist die Menge an  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78}$  größer als die jedes anderen konventionellen Metallofulleren wie z.B.  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$ . Die drei Isomere wurden in einem dreistufigen HPLC-Verfahren isoliert.<sup>[5]</sup> In Abbildung 1 sind ihre Massenspektren dargestellt sowie Farbfotos ihrer Lösungen in Kohlenstoffdisulfid, die zeigen, dass die Verbindungen mit unterschiedlichen Käfigen unterschiedliche Farben haben. Das UV/Vis-Absorptionsspektrum des an der Luft stabilen Fullerens  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78}$  in Kohlenstoffdisulfid ist in Abbildung 2 dargestellt. Es zeigt deutliche Maxima bei 460 und 623 nm mit Schultern zu höheren Wellenlängen. Im Folgenden berichten wir über die strukturelle Charakterisierung von  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78}$ . Endohedrale Fullerene mit einem  $\text{C}_{78}$ -Käfig sind ungewöhnlich, und unseres Wissen sind bis heute

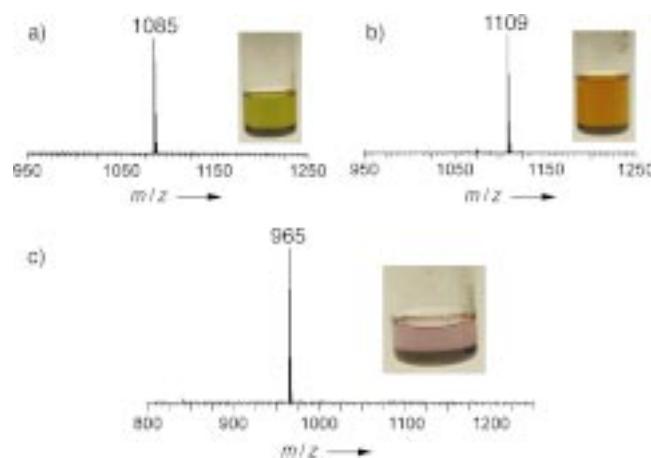


Abbildung 1. Massenspektren der reinen Verbindungen  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78}$  (a),  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$  (b) und  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{68}$  (c). Die Fotos zeigen die farbigen Kohlenstoffdisulfidlösungen der jeweiligen Verbindung.

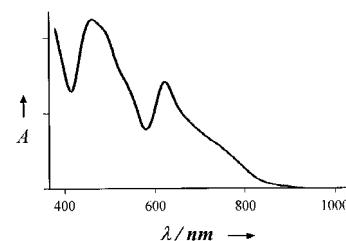


Abbildung 2. Das UV/Vis-Spektrum von  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78}$  in Kohlenstoffdisulfid.

keine Verbindungen dieser Substanzklasse in nennenswerten Mengen isoliert worden.

Der leere  $\text{C}_{78}$ -Käfig kommt in Form von fünf Isomeren mit den Symmetrien  $D_3$  (78:1),  $C_{2v}$  (78:2),  $C_{2v}$  (78:3) (zwei Isomere),  $D_{3h}$  (78:4) und  $D_{3h}'$  (78:5) (zwei Isomere) vor, die alle die Regel der isolierten Pentagone befolgen.<sup>[6]</sup> Von diesen fünf Isomeren sind bis heute drei isoliert worden,<sup>[7-9]</sup> bei denen es sich den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zufolge um das  $D_{3h}$ -, das  $C_{2v}$ - und das  $C_{2v}'$ -Isomer handelt. Die relativen Ausbeuten der drei Isomere hängen stark vom Heliumpartialdruck während der Synthese ab.<sup>[10]</sup> Theoretischen Rechnungen zufolge steigt die potentielle Energie der fünf Isomere in der Reihe  $C_{2v}$ (78:3) <  $C_{2v}$ (78:2) <  $D_3$ (78:1) <  $D_{3h}$ (78:4) <  $D_{3h}'$ (78:5).<sup>[11, 12]</sup> Die drei stabilsten Isomere sind somit isoliert und identifiziert worden, die beiden höherenergetischen,  $D_{3h}$ -symmetrischen wurden bis heute nicht in Rußproben gefunden, die nach den üblichen zur Herstellung von Fullererenen verwendeten Methoden erhalten wurden.

Schwarze Kristalle von  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78} \cdot [\text{Co}(\text{oep})] \cdot 1.5 \text{C}_6\text{H}_6 \cdot 0.3 \text{CHCl}_3$  **1** ( $\text{oep}$  = Octaethylporphyrin) wurden durch langsames Ineinanderdiffundieren von Lösungen von  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78}$  in Benzol und  $[\text{Co}^{II}(\text{oep})]$  in Chloroform erhalten.<sup>[13]</sup> Abbildung 3 zeigt eine Ansicht der Komponenten dieser Verbindung. Das Fullerene befindet sich in der Vertiefung, die vom Cobaltporphyrin und seinen acht Ethylgruppen gebildet wird. Die Nichtfullerenkomponenten weisen keine Strukturbesonderheiten auf.

Die Fullerenkompone ist fehlgeordnet, was zufriedenstellend modelliert werden konnte. Der  $\text{C}_{78}$ -Käfig, welcher als starre Gruppe mit  $D_{3h}$ (78:5)-Geometrie und idealen Koordinaten behandelt wurde (in der die zentralen [6,6]-Bindun-

[\*] Prof. Dr. A. L. Balch, Dr. M. M. Olmstead,

Dr. A. de Bettencourt-Dias

Department of Chemistry

University of California, Davis

Davis, CA 95616 (USA)

Fax: (+1) 530-752-8995

E-mail: albalch@ucdavis.edu

Prof. Dr. H. C. Dorn, Dr. J. C. Duchamp, Dr. S. Stevenson,<sup>[+]</sup>

Dr. D. Marciu<sup>[+]</sup>

Department of Chemistry

Virginia Polytechnic Institute and State University

Blacksburg, VA 24061 (USA)

Fax: (+1) 540-231-5953

E-mail: hdorn@chemserver.chem.vt.edu

[+] Neue Adresse:

Luna Nanomaterials

2851 Commerce Street, Blacksburg, VA 24060 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation (CHE 9610507 und CHE 0070291 an A.L.B.), von LUNA Innovations (H.C.D.) und von der Gulbenkian-Stiftung (Postdoc-Stipendium an A.D.B.-D.) unterstützt.

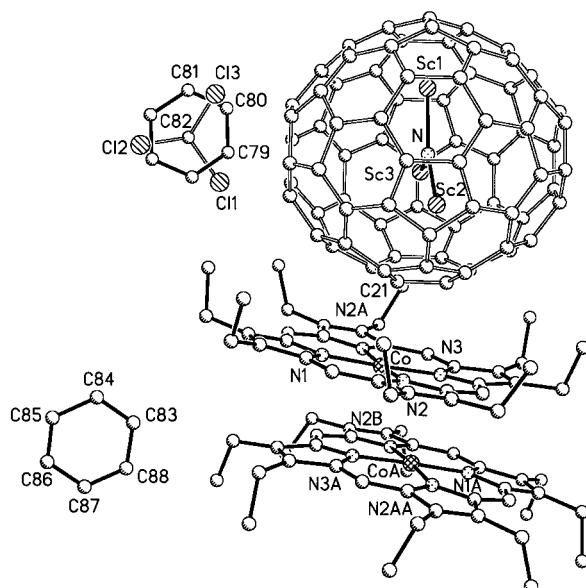


Abbildung 3. Eine Ansicht der Struktur von **1**, die die relative Orientierung aller Komponenten zeigt. Nur die Hauptform (Besetzungsfaktor 0.25) des  $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78}$ -Moleküls ist dargestellt. In einem Bereich, der partiell von 0.5 Benzol- und 0.3 Chloroformmolekülen besetzt ist (oben links), sind beide Moleküle einander überlagernd dargestellt.

gen der Pyracylen-Ausschnitte in der waagerechten Spiegel-ebene liegen), liegt in drei Orientierungen mit relativen Besetzungs faktoren von 0.25, 0.15 und 0.10 vor. Da durch das Fullerene eine Spiegelebene verläuft, die mit keiner der Spiegelebenen der  $\text{C}_{78}$ -Käfige zusammenfällt, wird für jede dieser drei Orientierungen ein zweiter  $\text{C}_{78}$ -Käfig erzeugt. Auch die  $\text{Sc}_3$ -Einheit liegt in drei Orientierungen mit Besetzungs faktoren von 0.25, 0.15 und 0.10 vor.

In Abbildung 4 sind zwei Ansichten des  $\{\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78}\}$ -Moleküls in seiner Hauptorientierung dargestellt. Die N-Sc-Abstände betragen 1.988(7) (Sc1), 1.983(15) (Sc2) und 2.125(5) Å (Sc3) und die Sc-N-Sc-Winkel Sc1-N-Sc2 130.3(5)°, Sc1-N-Sc3 113.8(5)° und Sc2-N-Sc3 115.9(5)°. Die planare  $\text{Sc}_3\text{N}$ -Einheit liegt nahezu in der waagerechten Spiegelebene des  $\text{C}_{78}$ -Käfigs, sodass sich jedes Scandiumatom über einer [6,6]-Bindung eines Pyracylen-Ausschnitts befindet. Die kürzesten C-Sc-Abstände überstreichen nur einen kleinen Bereich: Sc1-C37 2.058(3), Sc1-C38 2.107(3), Sc2-C6 2.058(16), Sc2-C7 2.024(16), Sc3-C66 2.075(4) und Sc3-C67 2.106(5) Å.

Alle fünf Isomere des  $\text{C}_{78}$ -Käfigs sind modelliert worden, mit dem  $D_{3h}(78:5)$ -Isomer wird die beste Übereinstimmung erhalten. Wird das  $C_{2v}(78:3)$ -Isomer, das sich vom  $D_{3h}(78:5)$ -Isomer lediglich durch eine Stone-Wales-Transformation der inneren C-C-Bindung eines Pyracylenbereichs unterscheidet,<sup>[14]</sup> in seiner Hauptorientierung eingesetzt, resultiert ein um ca. 2% höherer  $R$ -Wert und eine deutlich ungleichmäßi- gere Verteilung der thermischen Ellipsoide innerhalb des  $\text{C}_{78}$ -Käfigs. Bei Verwendung der anderen Isomere als Strukturmodell ist die Übereinstimmung mit den Daten noch schlechter.

In Abbildung 4 sind auch die drei relativen Orientierungen der  $\text{Sc}_3$ -Untereinheit dargestellt. Wichtig ist, dass alle drei Orientierungen der  $\text{Sc}_3\text{N}$ -Gruppe ähnliche Geometrien und

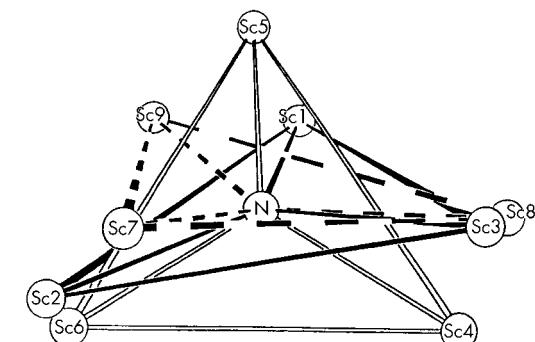
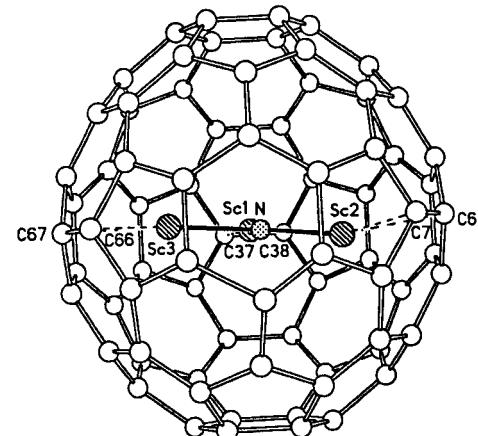
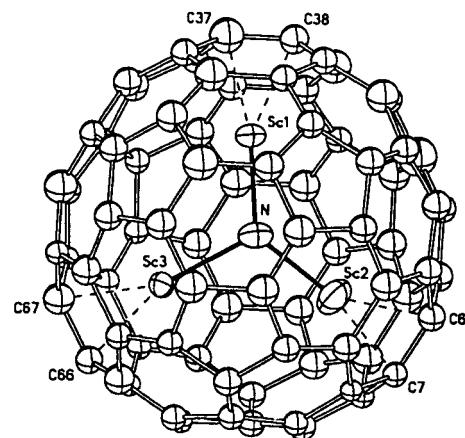


Abbildung 4. Zwei orthogonale Ansichten der Hauptform (Besetzungsfaktor 0.25) des  $\{\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78}\}$ -Moleküls in **1** sowie ein Diagramm, das die relative Orientierung der drei unterschiedlichen dreieckigen  $\text{Sc}_3$ -Untereinheiten zeigt.

Abstände in Bezug auf die drei unterschiedlichen  $\text{C}_{78}$ -Käfigorientierungen haben. Die dreizählige Achse des  $\text{C}_{78}$ -Käfigs in der Hauptorientierung sowie in den Orientierungen mit Besetzungs faktoren von 0.15 und 0.10 bildet mit der Normalen zur Sc1-Sc2-Sc3-, zur Sc4-Sc5-Sc6- bzw. zur Sc7-Sc8-Sc9-Ebene einen Winkel von 5.9°, 9.6° bzw. 9.9°. In jeder dieser Orientierungen liegt die  $\text{Sc}_3\text{N}$ -Einheit nahe der waagerechten Spiegelebene des  $\text{C}_{78}$ -Käfigs.

gerechten Spiegelebene des  $C_{78}$ -Käfigs, und jedes Scandiumatom befindet sich über den beiden Kohlenstoffatomen der [6,6]-Bindungen eines Pyracylenbereichs des Käfigs. An diesen Positionen würden auch Metallatome außerhalb der Fullerene koordiniert werden.<sup>[15, 16]</sup> Diese Orientierung unterscheidet sich von der in  $ErSc_2N@C_{80}$  und  $Sc_3N@C_{80}$ , in denen sich die Metallatome nahe einzelnen Kohlenstoffatomen des ikosaedrischen  $C_{80}$ -Käfigs befinden.<sup>[17]</sup> Da der  $I_h$ -symmetrische  $C_{80}$ -Käfig aber keine Pyracylenbereiche aufweist, sind hierin auch keine  $Sc$ -C-Wechselwirkungen wie in  $Sc_3N@C_{78}$  möglich. Daher ist  $Sc_3N@C_{78}$ , in dem die Metallatome zentriert über den [6,6]-Bindungen der Pyracylenbereiche liegen, ein besseres Paradigma für Metallion-Fulleren-Wechselwirkungen als  $Sc_3N@C_{80}$ .

Das 125.78-MHz- $^{13}C$ -NMR-Spektrum der zuvor röntgenographisch charakterisierten Probe von  $Sc_3N@C_{78}$  in  $CS_2/[D_6]$ -Aceton (10 proz.) (9/1) mit  $[Cr(acac)_3]$  (acac = Acetylacetonat-Anion) als Relaxationsmittel zeigt, wie für einen  $D_{3h}$ -Käfig erwartet, acht Linien (drei davon mit halber Intensität) bei 155.60 (1), 151.23 (0.5), 150.50 (1), 143.16 (0.5), 142.48 (1), 135.34 (1), 133.84 (0.5) und 132.97 (1) (relative Intensität).

Der Befund, dass der  $C_{78}$ -Käfig in  $Sc_3N@C_{78}$   $D_{3h}$ -symmetrisch ist, belegt, dass das modifizierte TNT-Verfahren Kohlenstoffkäfigisomere der drei neuartigen Verbindungen  $Sc_3N@C_{80}$ ,  $Sc_3N@C_{68}$  und  $Sc_3N@C_{78}$  liefert, die sich deutlich von den Isomeren der entsprechenden leeren Käfige unterscheiden. So weist  $Sc_3N@C_{80}$  einen  $I_h$ -Käfig auf, während leeres  $C_{80}$  bis heute lediglich als  $D_2$ - und  $D_{5d}$ -Isomer isoliert wurde.<sup>[18, 19]</sup> Der  $C_{78}$ -Käfig in  $Sc_3N@C_{78}$  ist  $D_{3h}$ -symmetrisch, leeres  $C_{78}$  wurde als  $D_3$ - und  $C_{2v}$ -Isomer isoliert. Und bei der üblichen Fulleren-Synthese werden keine leeren  $C_{68}$ -Käfige gebildet.<sup>[20]</sup>

### Experimentelles

Ausgehöhlte Graphitstäbe (6 mm Querschnitt) wurden mit 180 mg CoO und einer Mischung aus  $Sc_2O_3$  und Graphitpulver (4:96, w/w) gefüllt. Diese Stäbe wurden dann in einem Krätschmer-Huffman-Hochspannungsgenerator in einer dynamischen  $He/N_2$ -Atmosphäre (Strömungsgeschwindigkeit 1250 bzw. 20  $mL\min^{-1}$ ) verdampft. Der resultierende Ruß wurde mit kaltem  $CS_2$  extrahiert, der Extrakt enthielt ca. 200 mg an Fullerenen und endohedralem Metallofullerenen. Chromatographisch wurden 1–2 mg (0.5–1 % des löslichen Extrakts)  $Sc_3N@C_{78}$  in einer Gesamtausbeute von ca. 0.2 % bezogen auf die Gesamtmenge an Kohlenstoff (Graphitpulver und Stäbe) isoliert.

Kristalle von **1** wurden durch Überschichten einer grünen Lösung von ca. 0.5 mg  $Sc_3N@C_{78}$  in 0.5 mL Benzol über eine rote Lösung von 2.5 mg  $[Co^{II}(oep)]$  in 1.5 mL Chloroform gezüchtet. Die beiden Lösungen ließ man 5 d ineinander diffundieren, währenddessen sich langsam schwarze Kristalle bildeten.

Kristallographische Daten von **1**: schwarze Parallelepipeden,  $0.08 \times 0.08 \times 0.05 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/m$ ,  $a = 25.124(2)$ ,  $b = 14.9400(13)$ ,  $c = 19.533(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.720(2)^\circ$ ,  $V = 7316.3 \text{ \AA}^3$ ,  $\lambda = 0.77490 \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.662 \text{ Mg m}^{-3}$ ;  $\mu(16 \text{ KeV}) = 2.16 \text{ mm}^{-1}$ ;  $\vartheta$ -Scans,  $2\theta_{\text{max}} = 61.6^\circ$ ;  $T = 110(2) \text{ K}$ ; 41 718 Reflexe gemessen; 7058 symmetrieeunabhängige ( $R_{\text{int.}} = 0.056$ ) für die Verfeinerung verwendet; min./max. Transmission 0.85/0.92; Patterson- und Differenz-Fourier-Synthese (SHELXS-97, Sheldrick, 1990); Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXS-97, Sheldrick, 1998);  $R = 0.1175$ ,  $wR = 0.3026$  für alle Daten; konventionelles  $R1 = 0.1107$  berechnet für 7058 gemessene Daten ( $>2\sigma(I)$ ) mit 27 Restraints und 404 Parameter. Die Daten wurden am Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (SSRL) gemessen, das vom U.S. Department of Energy und das National Institute of Health finanziert wird. Das Diffraktometer bestand aus einem Huber-Kappa-Goniometer und einem Area-Detector-Systems-Corp-2×2-Matrix-Quantum-CCD-Detektor. Als

Monochromator wurde ein Pin-post-Doppelkristall verwendet. Die Ergebnisse zweier Messungen wurden zusammen skaliert. Parameter der ersten (zweiten) Messung:  $0.5^\circ$ - $\vartheta$ -Scans, Belichtungszeit 1 (2) s, Detektor-entfernung 80 (70) mm. Das Fullerene-Molekül wurde als eine starre Gruppe in drei unterschiedlichen Orientierungen unter Verwendung idealer Koordinaten verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-148633“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 21. August 2000,  
überarbeitete Version am 12. Januar 2001 [Z 15673]

- [1] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7779.
- [2] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M. R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M. M. Olmstead, K. Maitra, A. J. Fisher, A. L. Balch, H. C. Dorn, *Nature* **1999**, *401*, 55.
- [3] H. C. Dorn, S. Stevenson, J. Craft, F. Cromer, J. Duchamp, G. Rice, T. Glass, K. Harich, P. W. Fowler, T. Heine, E. Hajdu, R. Bible, M. M. Olmstead, K. Maitra, A. J. Fisher, A. L. Balch, *Proc. IWEPM2000 Conf.* (Kirchberg, Österreich), **2000**, im Druck.
- [4] S. Stevenson, P. W. Fowler, T. Heine, J. Duchamp, G. Rice, T. Glass, K. Harich, E. Hajdu, R. Bible, H. C. Dorn, *Nature* **2000**, im Druck.
- [5] S. Stevenson, H. C. Dorn, P. Burbank, K. Harich, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 2675.
- [6] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Oxford University Press, Oxford, **1995**, S. 254.
- [7] F. Diederich, R. L. Whetten, C. Thilgen, R. Ettl, I. Chao, M. M. Alvarez, *Science* **1991**, *254*, 1768.
- [8] K. Kikuchi, N. Nakahara, T. Wakabayashi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Miyake, K. Saito, I. Ikemoto, M. Kainosh, Y. Achiba, *Nature* **1992**, *357*, 142.
- [9] R. Taylor, G. J. Langley, T. J. S. Dennis, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1043.
- [10] T. Wakabayashi, K. Kikuchi, S. Suzuki, H. Shiromaru, Y. Achiba, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3090.
- [11] Z. Slanina, J.-P. Francois, D. Bakowies, W. Thiel, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1993**, *279*, 213.
- [12] E. Ōsawa, H. Ueno, M. Yoshida, Z. Slanina, X. Zhao, M. Nishiyama, H. Saito, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1998**, 943.
- [13] Der beschriebene Cokristallisationsprozess wurde gewählt, da die ungewöhnliche Fulleren-Porphyrin-Wechselwirkung zu kristallinen Verbindungen in röntgenanalytischer Qualität führt. Für weitere Beispiele siehe: M. M. Olmstead, D. A. Costa, K. Maitra, B. C. Noll, S. L. Phillips, P. M. Van Calcar, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7090.
- [14] A. J. Stone, D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *128*, 501.
- [15] A. L. Balch, M. M. Olmstead, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2123.
- [16] Während es allgemein bekannt ist, dass das Innere des Käfigs eines neutralen Fullerenes gegenüber Stickstoffatomen trotz deren hoher Elektronegativität unreaktiv ist (siehe H. Mauser, N. J. R. V. Hommes, T. Clark, A. Hirsch, B. Pietzak, A. Weidinger, L. Dunsch, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2858; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2835), wird erwartet, dass das Innere eines Fullerid-Anions viel stärker mit einem eingeschlossenen Metallkation wechselwirkt.
- [17] M. M. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias, J. C. Duchamp, S. Stevenson, H. C. Dorn, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12220.
- [18] F. H. Hennrich, R. H. Michel, A. Fischer, S. Richard-Schneider, S. Gilb, M. M. Kappes, D. Fuchs, M. Bürk, K. Kobayashi, S. Nagase, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1839; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1732.
- [19] C.-R. Wang, T. Sugai, T. Kai, T. Tomiyama, H. Shinohara, *Chem. Commun.* **2000**, 557.
- [20] Anmerkung: Kürzlich wurde ein endohedrales Scandiumcarbid-Fulleren,  $(Sc_2C_2)@C_{84}$ , beschrieben: C.-R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 411; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 397.