

Endohedrale Fullerene

Gadoliniumnitrid Gd_3N in Kohlenstoffkäfigen: der Einfluss von Clustergröße und Bindungsstärke**

Matthias Krause* und Lothar Dunsch

Endohedrale Fullerene haben faszinierende strukturelle, magnetische und elektronische Eigenschaften mit einem großen Potenzial für die Anwendung in der Mikroelektronik und Medizin.^[1,2] Intensiv wird zurzeit die Verwendung als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie (MRT) diskutiert.^[3–6] Für das Fullerenol $\text{Gd}@\text{C}_{82}(\text{OH})_n$ wurde kürzlich eine gegenüber heute gebräuchlichen Gd^{3+} -Chelat-Kontrastmitteln um bis zu 20-mal größere Relaxivität (ein Maß für die Erhöhung der Relaxationsgeschwindigkeit magnetisch angeregter Wasserstoffkerne) gemessen,^[4,5] ein Befund, der auf eine effektivere magnetische Dipol-Dipol-Relaxation zurückgeführt wurde. Eine noch größere Relaxivität kann für endohedrale Fullerene mit zwei oder drei eingeschlossenen Metallionen als Kontrastmittel erwartet werden, voraus-

gesetzt, deren magnetische Momente koppeln ferromagnetisch. Die räumliche Abschirmung durch den Kohlenstoffkäfig verhindert zudem die Freisetzung der Gd^{3+} -Ionen in das menschliche Gewebe. Diese einzigartige Kombination grundlegender Eigenschaften könnte dazu führen, dass endohedrale Gadoliniumfullerene die gegenwärtig verwendeten MRT-Kontrastmittel in der Zukunft ersetzen.

Die Entdeckung von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ im Jahre 1999 war das erste Beispiel für Fullerenstrukturen mit einem eingeschlossenen Trimetallnitrid-Cluster;^[7] mittlerweile wurde nachgewiesen, dass das Käfigisomer $\text{C}_{80}:7 (I_h)^{[8]}$ von verschiedenen Trimetallnitriden wie Sc_3N , Y_3N und RE_3N als Fullerenkäfig bevorzugt wird (RE = Seltenerdmetall Tb, Ho, Er, Tm, Lu).^[9–14,16] Bis heute wurden keine Versuche zum Einschluss größerer RE_3N -Cluster als Tb_3N beschrieben, was die Frage offen lässt, ob es für $\text{RE}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ -Cluster-Fullerene mit größeren RE-Ionen eine Stabilitätsgrenze gibt. Darüber hinaus ist zu untersuchen, ob in solchen Fällen größere Fullerenkäfige als C_{80} bevorzugt stabilisiert werden. Daher ist es interessant zu bestimmen, ob die Synthese und Isolierung von Gd_3N -Cluster-Fullerenen generell möglich ist; im Hinblick auf medizinische Anwendungen könnten sich diese als Ausgangsmaterial der Wahl für nichttoxische MRT-Reagentien mit unübertroffener Relaxivität und damit Kontrastverbesserung erweisen.

In dieser Arbeit wird erstmals über die Herstellung von $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{2n}$ -Cluster-Fullerenen ($40 \leq n \leq 44$) und die Isolierung des $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ -Isomers **I** berichtet. Die chemische Identität und die Reinheit von $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**) wurden massenspektrometrisch und durch Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) bestimmt, die optische Energielücke und die elektronischen Übergänge Vis-NIR-spektroskopisch und die magnetischen Eigenschaften EPR-spektroskopisch. Das dem $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**) zugrunde liegende Käfigisomer wurde Vis-NIR- und FTIR-spektroskopisch bestimmt. Schließlich wurde zur Analyse der Bindung zwischen dem eingeschlossenen Gd_3N -Cluster und dem C_{80} -Käfig die Raman-Spektroskopie eingesetzt. Die Analyse ergab zwei wichtige Faktoren, welche die Häufigkeit und die Stabilität von Nitridcluster-Fullerenen beeinflussen.

Das Chromatogramm (Abbildung 1a) und die massenspektrometrische Analyse des Fullerenextraktes zeugen von der Bildung von Gd_3N -Cluster-Fullerenen mit Käfigen von C_{80} bis C_{88} . Das bevorzugte Produkt ist $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$: Seine relative Ausbeute beträgt 35–40 % bezogen auf die extrahierten Fullerene und liegt damit ungefähr um den Faktor 2 niedriger als die relativen Ausbeuten, die für $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ und $\text{Tm}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ erhalten wurden.^[15,16] Die $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ -Fraktion setzt sich aus dem $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ -Isomer **I** mit der Retentionszeit $t = 39.6$ min und dem $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ -Isomer **II** ($t = 41.5$ min) zusammen. Die Retentionszeiten stimmen mit denen von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**, **II**) und $\text{Tm}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**, **II**) bis auf $\Delta t \leq \pm 1$ min überein.^[15,16] Die relative Häufigkeit des Isomers **II** betrug näherungsweise 10 % der gesamten $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ -Fraktion und war damit nur halb so groß wie die von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**II**) und $\text{Tm}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**II**).^[15,16] Die Fraktionen mit $t > 45$ min konnten Gd_3N -Cluster-Fullerenen mit größeren Käfigen als dem C_{80} zugeordnet werden: $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{82}$, $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{86}$, $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{84}$ und $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{88}$. Deren relative Häufigkeit war größer als die der

[*] Dr. M. Krause, Prof. Dr. L. Dunsch
Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden
Institut für Festkörperforschung, Abteilung Elektrochemie und leitfähige Polymere
Postfach 270116, 01171 Dresden (Deutschland)
Fax: (+49) 351-465-9745
E-mail: m.krause@ifw-dresden.de

[**] Die Autoren danken Frau H. Zöller, Frau S. Döcke, Frau B. Schandert und Frau Dr. T. Tsend-Ayush für ihre Unterstützung bei der Fullerenherstellung, der HPLC-Trennung und den spektroskopischen Messungen.

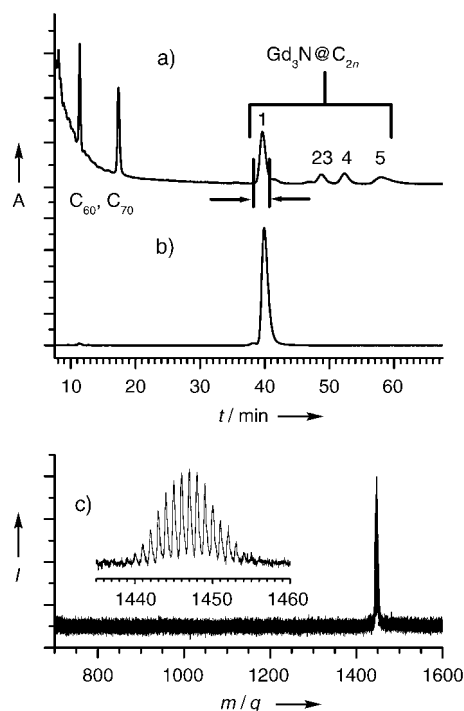


Abbildung 1. a) Chromatogramm des Gd_3N -Fullerenextraktes und Trennschema für $\text{Gd}_3\text{N}@C_{2n}$ (**I**); 1 = $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$, 2 = $\text{Gd}_3\text{N}@C_{82}$, 3 = $\text{Gd}_3\text{N}@C_{86}$, 4 = $\text{Gd}_3\text{N}@C_{84}$, 5 = $\text{Gd}_3\text{N}@C_{88}$; Flussgeschwindigkeit 1.6 mL min^{-1} , Injektionsvolumen $100 \mu\text{L}$, 30°C . Das Untergrundsignal bei kurzen Retentionszeiten t wird durch Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte hervorgerufen. b) Chromatogramm von getrenntem $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**), Parameter wie für a); c) Positiv-Ionen-LD-TOF-Massenspektrum von getrenntem $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**).

entsprechend großen Käfige innerhalb der $\text{Tm}_3\text{N}@C_{2n}$ -Cluster-Fulleren-Familie ($39 \leq n \leq 43$), in der erstmals Nitridcluster-Fullerene mit größeren Käfigen als C_{80} beobachtet worden waren. Auf der anderen Seite konnte kein Gd_3N in kleineren Käfigen als C_{80} nachgewiesen werden, wohingegen beispielsweise $\text{Sc}_3\text{N}@C_{68}$,^[17] $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}$,^[18] $\text{Tm}_3\text{N}@C_{76}$ ^[16] und $\text{Tm}_3\text{N}@C_{78}$ ^[16] gefunden wurden. Gd_3N ist der größte bisher in Fullerenkäfigen eingeschlossene RE_3N -Cluster. Unter der Annahme einer trigonal-planaren Struktur und unter Berücksichtigung der Beziehung $d(\text{RE}_3\text{N}) \propto 4r(\text{RE}^{3+})$ für den Clusterdurchmesser folgt wegen $r(\text{Gd}^{3+}) = 0.94 \text{ \AA}$ und $r(\text{Sc}^{3+}) = 0.75 \text{ \AA}$,^[19] dass der Gd_3N -Cluster einen um näherungsweise 0.8 \AA größeren Durchmesser als der Sc_3N -Cluster hat. Offensichtlich entspricht das C_{80} einem Grenzwert, unterhalb dessen kein Einschluss des Gd_3N -Clusters in Fullereene mehr möglich ist.

Im Weiteren konzentrieren wir uns auf die elektronischen und strukturellen Eigenschaften der häufigsten Gd_3N -Struktur, $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**). Die chemische Identität und Reinheit von **I** ($> 95\%$) werden durch das in Abbildung 1 gezeigte Chromatogramm und Massenspektrum belegt. Der C_{80} -Käfig hat offensichtlich eine ausreichende Größe für die Bildung eines stabilen $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ -Cluster-Fullerens **I**. Dieses weist aber im Vergleich zu $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**) und $\text{Tm}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**) eine geringere relative Häufigkeit auf. Es stellt sich nun die Frage, ob dies auf eine kleinere Energielücke, eine unterschiedliche Käfig-

struktur oder unterschiedliche Bindungsverhältnisse in den Nitridclustern zurückzuführen sein könnte.

Das Vis-NIR-Spektrum von $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**) in Abbildung 2a ist der Beleg für eine Elektronenstruktur mit einer

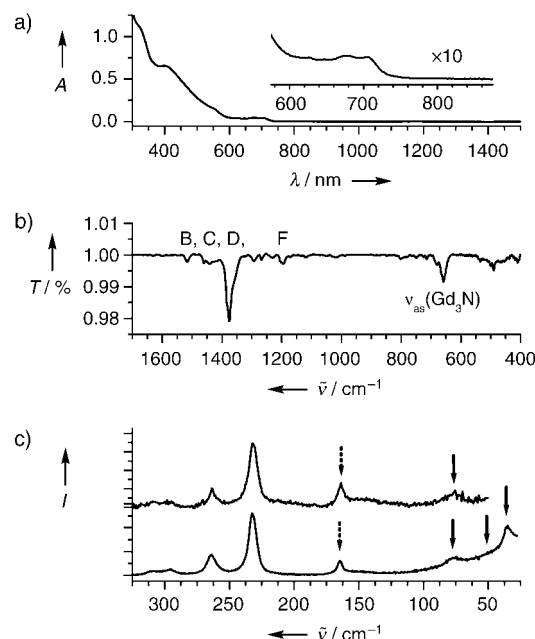


Abbildung 2. a) Vis-NIR-Spektrum von $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**) in Toluol, Schichtdicke 10 mm , Auflösung 2 nm ; b) FTIR-Spektrum von $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**), 500 Akkumulationen, Auflösung 2 cm^{-1} , Großbuchstaben entsprechen der Liniengruppenklassifizierung in Lit. [15, 16]; c) Niederenergie-Raman-Spektrum von $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**), gemessen mit Laseranregung von 514 (oben) und 647 nm (unten). Die durchgezogenen Pfeile markieren die $\text{Gd}_3\text{N}-C_{80}$ -Schwingungen, die gepunkteten Pfeile eine interne Gd_3N -Cluster-Deformationsschwingung.

großen Energielücke. Der spektrale Fußpunkt wurde bei 780 nm gefunden, und der HOMO-LUMO-Übergang hat eine Dublettstruktur mit Absorptionsmaxima bei 706 und 676 nm . Die stärkste $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**)-Absorption im sichtbaren Spektralbereich wurde bei 412 nm gefunden, eine Schulter liegt bei 555 nm . Zum Vergleich: Der spektrale Fußpunkt von $\text{Tm}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**) liegt bei 780 nm , die HOMO-LUMO-Übergänge liegen bei 705 und 675 nm und die stärksten Absorptionen bei 407 und 540 nm ^[16] – die Elektronenanregungsspektren von $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**) und $\text{Tm}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**) stimmen demzufolge nahezu vollständig überein. Weder eine kleinere Energielücke noch eine wesentlich andere Elektronenstruktur des C_{80} -Käfigs können daher für die geringere Bildungshäufigkeit von $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**) gegenüber der von $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**) und $\text{Tm}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**) verantwortlich sein.

Die Elektronenspinresonanz(EPR)-Spektroskopie von $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**)-Pulver wurde mit einem X-Band-cw-EPR-Spektrometer bei Temperaturen von 4 und 295 K ausgeführt. Bei diesen Experimenten konnte kein EPR-Signal des Fulleren detektiert werden, was auf das Vorliegen eines diamagnetischen C_{80} -Käfigs in $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**), ähnlich wie in $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**) und $\text{Tm}_3\text{N}@C_{80}$ (**I**), hinweist. Andererseits wäre für das $\text{Gd}^{3+}-(4f)^7$ -Elektronensystem ein EPR-Signal zu erwarten, das wegen des g -Faktors von 2 bei etwa 340 mT

liegen sollte. Das Fehlen dieses Signals könnte auf eine starke Linienverbreiterung in der pulverförmigen Probe zurückzuführen sein. Dieses Problem kann aber durch zukünftige EPR-Untersuchungen im W-Band gelöst werden, wie mit der erfolgreichen Detektion der Spinzustände in $\text{Gd}@\text{C}_{82}$ gezeigt wurde.^[20]

Das in Abbildung 2b gezeigte FTIR-Spektrum von $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**) enthält nur wenige Linien, was auf einen hochsymmetrischen C_{80} -Käfig hindeutet. Eine genaue Analyse führt im Bereich der tangentialen Käfigmoden zu den gleichen Liniengruppen, die bei den ikosaedrischen Strukturen $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**) und $\text{Tm}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**) beobachtet wurden.^[15,16] Wie in diesen Fällen wurde auch für $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**) nur eine starke radiale Käfigmode mit $\tilde{\nu} \approx 500 \text{ cm}^{-1}$ gefunden.^[15,16] Wegen der großen Übereinstimmung seines FTIR-Spektrums mit denen von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**) und $\text{Tm}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**) wird $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**) dem gleichen Kohlenstoffkäfig $\text{C}_{80}:7$ mit I_h -Symmetrie zugeordnet (Abbildung 3). Diese Zuordnung wird durch die HPLC- und Vis-NIR-Analyse gestützt.

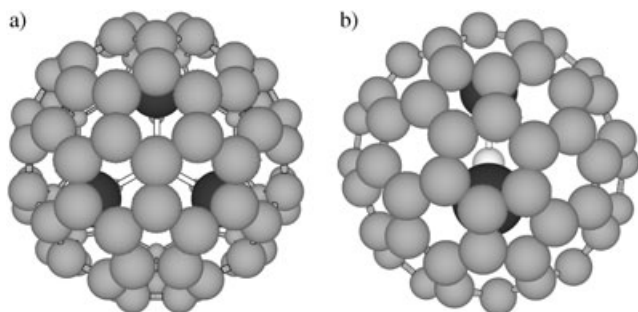


Abbildung 3. Schematisches Strukturmodell von $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I-I_h**) in Orientierungen parallel (a) und senkrecht (b) zur C_3 -Achse (Gd: schwarz, C: grau, N: weiß). Die Geometrie und die Orientierung des Gd_3N -Clusters sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Die stärkste niederenergetische Linie im Infrarotspektrum wurde für $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**) bei 657 cm^{-1} , für $\text{Tm}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**) bei ca. 710 cm^{-1} und für $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**) bei 599 cm^{-1} gefunden, was ein signifikanter Unterschied ist. Wegen der vergleichbaren Intensitäten und der eindeutig dem Metallaustausch zuzuschreibenden Verschiebung wird diese Linie der antisymmetrischen MN-Streckschwingung der M_3N -Cluster ($\text{M} = \text{Gd}, \text{Tm}, \text{Sc}$) zugeordnet. Für die niedrigere Bildungswahrscheinlichkeit von $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**) ist bedeutsam, dass hier die Frequenz dieser Schwingung um 53 cm^{-1} niedriger liegt als die von $\text{Tm}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**). Die herabgesetzte Schwingungsenergie spiegelt die schwächere Metall-Stickstoff-Bindung in Gd_3N wider. Es ist allgemein anerkannt, dass eine wechselseitige Stabilisierung von Nitrid-Cluster und $\text{C}_{80}:7$ -(I_h)-Kohlenstoffkäfig für die ungewöhnlich große Häufigkeit und Stabilität dieser Strukturen verantwortlich ist.^[10,11] Verliert eine der Komponenten an Stabilität, wird auch das entsprechende Cluster-Fulleren-Molekül instabiler und damit in geringerem Umfang gebildet. Die schwächere Metall-Stickstoff-Bindung ist folglich ein wichtiger Einflussfaktor für die niedrigere Ausbeute an $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**). Sie kann auf die schwächere Überlappung der für die chemische Bindung

verantwortlichen Gd-5d- und N-2p-Atomorbitale zurückgeführt werden. Die unterschiedlichen Bindungsstärken erklären die beobachteten Häufigkeiten allerdings nur zum Teil, denn die Sc_3N -Bindung ist noch schwächer als die von Gd_3N .

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor für die Stabilität der M_3N -Cluster-Fullerene ist die Wechselwirkung des eingeschlossenen Clusters mit dem Kohlenstoffkäfig. Wie Abbildung 2c zeigt, weist $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**) im niederenergetischen Bereich des Raman-Spektrums eine typische Schwingungsstruktur mit Linien bei $165, 77, 54$ und 34 cm^{-1} auf. Die Linie bei 165 cm^{-1} ist analog zu Linien von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ bei 210 cm^{-1} und $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ bei 194 cm^{-1} ^[11] und wird einer Deformationsschwingung des Gd_3N -Clusters zugeordnet. Die Linien unter 100 cm^{-1} stammen von gehinderten Rotationen und Translationen des Gd_3N -Clusters. Diese Hinderung ist die Folge der Bildung einer Gd_3N - C_{80} -Bindung, die sowohl eine freie Rotation als auch eine ungehinderte Diffusion des Gd_3N -Clusters in der schwingungsspektroskopischen Zeitskala von 10^{-11} – 10^{-13} s unterbindet. Für die Alternativen eines entweder frei rotierenden Clusters oder einer schnellen Rotationsdiffusion sind andere niederenergetische Raman-Spektren zu erwarten. Im ersten Fall sind Rotationen senkrecht zur Clusterebene (bezeichnet mit R_x und R_y) wegen ihrer E'' -Symmetrie Raman-erlaubt. Deren Anregung würde zu einem Viellinien-Rotations-Raman-Spektrum führen. Im zweiten Fall sollte das Rotations-Raman-Spektrum in einen kontinuierlichen Untergrund ohne aufgelöste Linien verbreitert werden. Trägt man die Frequenzen der niederenergetischen Raman-Linien mehrerer $\text{M}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) gegen $(1/\mu(\text{M}_3\text{N}-\text{C}_{80}))^{1/2}$ auf, ergibt sich eine relativ gute lineare Abhängigkeit, aus der man auf eine in guter Näherung gleiche Bindungskraftkonstante schließen kann. Daraus lässt sich wiederum eine weitgehend gleiche Natur und Stärke der Wechselwirkung des Clusters mit dem C_{80} -Käfig ableiten – folglich kann eine schwächere Cluster- C_{80} -Wechselwirkung als entscheidende Ursache für die geringere Häufigkeit von $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**) ausgeschlossen werden.

In dieser Arbeit wurden erstmals endohedrale Gd_3N -Cluster-Fullerene synthetisiert. Die $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{2n}$ -Familie umfasst Käfige von C_{80} bis C_{88} mit $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**) als häufigster Fullerenstruktur im Rußextrakt. Es wurde ein höherer Anteil an größeren Gd_3N -Cluster-Fullerenen als bei der $\text{Tm}_3\text{N}@\text{C}_{2n}$ -Familie ($39 \leq n \leq 43$) gebildet. Das isolierte $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (**I**), mit dem C_{80} -Isomer $\text{C}_{80}:7$ (I_h) als Fullerenkäfig, hat eine optische Energielücke von 1.75 eV . Der Gd_3N -Cluster, der größte bisher in Fullerenen eingeschlossene Cluster, geht eine Bindung mit dem C_{80} ein. Die Bildung und die Verteilung von Nitridcluster-Fullerenen werden von zwei wichtigen Faktoren beeinflusst: dem Metallionenradius, d. h. der Clustergröße einerseits und der Stärke der Metall-Stickstoff-Bindung andererseits.

Experimentelles

Die Synthese und Trennung der Nitridcluster-Fullerene wurde an anderer Stelle ausführlich beschrieben.^[10,15,16] Zur Heliumatmosphäre wird im Krätschmer-Hoffmann-Lichtbogenreaktor Ammoniak (20 mbar) zugegeben. Mischungen von Gd_2O_3 -Pulver und Graphitpulver werden in einem molaren Verhältnis von 1:12.5 in die

Bohrungen von Graphitelektroden gepresst, der entstandene Fullerenruß wird mit Aceton ausgewaschen und anschließend im Soxhlet-Extraktor 20 h lang mit CS₂ extrahiert. Durchschnittlich wurden bei einer Brennung 100 µg Fullerene hergestellt. Die Fullerenentrennung erfolgte durch eine mehrstufige HPLC mit Toluol als mobiler Phase. Gd₃N@C₈₀ (**1**) wurde in einem Trennschritt auf einer Linearkombination zweier analytischer Buckyprep-Säulen (Nacalai Tesque) getrennt, und es wurden 250 µg Gd₃N@C₈₀ (**1**) für die Untersuchung isoliert. Die Extraktzusammensetzung und die Reinheit des getrennten Gd₃N@C₈₀ (**1**) wurden mit Hilfe der HPLC und der Laser-Desorptions-Flugzeit-Massenspektrometrie (LD-TOF) ermittelt. Die Probenvorbereitung und die experimentellen Details der Vis-NIR-, FTIR- und Raman-spektroskopischen Messungen wurden bereits an anderer Stelle beschrieben.^[15,16] Die Elektronenspinresonanz (EPR) von pulverförmigem Gd₃N@C₈₀ (**1**) wurde mit einem EMX-X-Band-cw-EPR-Spektrometer (Bruker) bei 100-kHz-Modulation und einer Mikrowellenleistung von 100 mW (Raumtemperatur) sowie 10 und 100 mW (4 K) gemessen. Dazu wurde die Probe im Hochvakuum evakuiert und in einem Quarzröhrchen mit 4 mm Durchmesser eingeschmolzen.

Eingegangen am 27. Juli 2004,

veränderte Fassung am 10. Oktober 2004

Online veröffentlicht am 26. Januar 2005

Stichwörter: Endohedrale Fullerene · Gadolinium · Nitride · Spektroskopie · Strukturaufklärung

- [18] M. M. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias, J. C. Duchamp, S. Stevenson, D. Marciu, H. C. Dorn, A. L. Balch, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1263–1265; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1223–1225.
- [19] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [20] „Electron spin resonance spectroscopy for metallofullerenes“: T. Kato in *Endofullerenes: A new Family of Carbon Clusters* (Hrsg.: T. Akasaka, S. Nagase), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2002**, S. 153–167.

- [1] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 843–892.
- [2] *Endofullerenes: A new Family of Carbon Clusters* (Hrsg.: T. Akasaka, S. Nagase), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2002**.
- [3] L. J. Wilson, D. W. Cagle, T. P. Thrash, S. J. Kennel, S. Mirzadeh, J. M. Alford, G. J. Ehrhardt, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *192*, 199–207.
- [4] M. Mikawa, H. Kato, M. Okumura, M. Narataki, Y. Kanazawa, N. Miwa, H. Shinohara, *Bioconjugate Chem.* **2001**, *12*, 510–514.
- [5] H. Kato, Y. Kanazawa, M. Okumura, A. Taninaka, T. Yokawa, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4391–4397.
- [6] R. D. Bolskar, A. F. Benedetto, L. O. Husebo, R. E. Price, E. F. Jackson, S. Wallace, L. J. Wilson, J. M. Alford, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5471–5478.
- [7] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M. R. Jordan, J. Craft, E. Hajdu, R. Bible, M. M. Olmstead, K. Maitra, A. J. Fisher, A. L. Balch, H. C. Dorn, *Nature* **1999**, *401*, 55–57.
- [8] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon Press, Oxford, **1995**.
- [9] L. Dunsch, P. Georgi, M. Krause, Ch. R. Wang, *Synth. Met.* **2003**, *135–136*, 761–762.
- [10] L. Dunsch, M. Krause, J. Noack, P. Georgi, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 309–315.
- [11] M. Krause, H. Kuzmany, P. Georgi, L. Dunsch, K. Vietze, G. Seifert, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 6596–6605.
- [12] L. Feng, J. X. Xu, Z. J. Shi, X. R. He, Z. N. Gu, *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, *23*, 996–998.
- [13] E. B. Iezzi, J. C. Duchamp, K. R. Fletcher, T. E. Glass, H. C. Dorn, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1187–1190.
- [14] M. M. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias, J. C. Duchamp, S. Stevenson, H. C. Dorn, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12220–12226.
- [15] M. Krause, L. Dunsch, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1445–1449.
- [16] M. Krause, J. Wong, L. Dunsch, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 706–711.
- [17] S. Stevenson, P. W. Fowler, T. Heine, J. C. Duchamp, G. Rice, T. Glass, K. Harich, E. Hajdu, R. Bible, H. C. Dorn, *Nature* **2000**, *408*, 427–428.