

Die Verletzung der Regel isolierter Fünfringe (IPR): der endohedrale Nicht-IPR-Käfig von C₇₀ in Sc₃N@C₇₀**

Shangfeng Yang,* Alexey A. Popov und Lothar Dunsch*

Endohedrale Fullerene sind eine besondere Form der Fullerene, die Atome, Ionen oder Cluster in ihrem Inneren eingesperrt halten.^[1–5] Sie zeigen eine Vielfalt neuartiger struktureller, magnetischer und elektronischer Eigenschaften, die zu Anwendungen in der Elektronik und Medizin führen könnten.^[1–7] Die zahlreichen endohedralem Fullerene, die in jüngerer Zeit mit Clustern als Gastspezies isoliert wurden, können unterschiedlichste Kohlenstoffkäfige ausbilden. Ebenso wurden für Nitridclusterfullerene Käfiggrößen zwischen C₆₀ und C₁₀₀ nachgewiesen.^[1–12] Es wurden auch Käfige beschrieben, die nicht der Regel isolierter Fünfringe gehorchen („Nicht-IPR-Käfige“; IPR: isolated pentagon rule). Zu diesen gehören Sc₂@C₆₆,^[8] Sc₃N@C₆₈,^[9,11c] Sc₂C₂@C₆₈^[13] und La₂@C₇₂.^[14] Eine besondere Spezies sind endohedrale C₇₀-Fullerene, da bisher nur Edelgasatome (He, Ne, Ar, Kr, Xe)^[15] und wenige Nichtmetallatome wie N^[16] und P^[16a] in den C₇₀-Käfig eingebaut werden konnten. Dagegen wurden solche Metallatome, die mit anderen Käfigen typische endohedrale Fullerene bilden,^[1–12] bislang nicht in C₇₀ eingeschlossen. Über das Sc₃N@C₆₈ hinaus führten Trimetallnitridcluster in endohedralem Fullererenen (Clusterfullerenen) zu einer Vielzahl von Käfiggrößen und Isomeren,^[3,5,11,12] sodass das Fehlen einer M₃N@C₇₀-Spezies erstaunlich war.

Hier berichten wir über die Synthese des ersten endohedralem Clusterfullerenens von C₇₀ – Sc₃N@C₇₀ – mit der Methode der reaktiven Gasatmosphäre und dessen Isolierung in einer zweistufigen HPLC. Es werden sowohl die ersten spektroskopischen Untersuchungen an Sc₃N@C₇₀ als auch die Strukturaufklärung mithilfe experimenteller Methoden und

DFT-Rechnungen vorgestellt. Der Fullerenenkäfig folgt nicht der Regel isolierter Fünfringe, was zum ersten Mal für C₇₀ gezeigt wurde.

Sc₃N@C₇₀ entsteht bei der Synthese von endohedralem Sc-Fullerenen nach der Methode der reaktiven Gasatmosphäre neben zahlreichen bekannten Nitridclusterfullerenen der Zusammensetzung Sc₃N@C_{2n} ($2n=68, 78, 80$).^[3,5,11c,12a] Zur Isolierung von Sc₃N@C₇₀ wurde eine zweistufige HPLC eingesetzt (siehe Hintergrundinformationen). Die erste HPLC-Stufe wird mit einer Buckyprep-Säule ausgeführt, wobei das Sc₃N@C₇₀ zusammen mit C₈₄ eluiert. Letzteres wird in der zweiten Stufe mit einer Buckyclutcher-HPLC-Säule abgetrennt (siehe Hintergrundinformationen). Mit HPLC und massenspektrometrischer Analyse wurde die Reinheit des isolierten Sc₃N@C₇₀ ($t_R=21.5$ min, m/z 989) zu $\geq 99\%$ bestimmt (Abbildung 1), was für die weitere spektroskopische Charakterisierung entscheidend war. Die gute Übereinstimmung der gemessenen mit der theoretischen Isotopenverteilung bestätigt die angegebene Zusammensetzung von Sc₃N@C₇₀ (Einschub in Abbildung 1b). Die Ausbeute an Sc₃N@C₇₀ beträgt nur 1.8% der Ausbeute von Sc₃N@C₆₈ (Hintergrundinformationen).

Das UV/Vis-NIR-Spektrum von Sc₃N@C₇₀ in Toluol zeigt einen spektralen Fußpunkt bei 960 nm (Abbildung 2), entsprechend einer großen optischen Bandlücke von 1.3 eV,^[1–12] was erklärt, weshalb das Sc₃N@C₇₀ ein stabiles Fullerene ist. Die optische Bandlücke von Sc₃N@C₇₀ ist somit größer als die von Sc₃N@C₆₈ (1.1 eV) und Sc₃N@C₇₈ (1.0 eV), jedoch kleiner als die von Sc₃N@C₈₀ (I) (1.7 eV) und Sc₃N@C₈₀ (II) (1.6 eV).^[9,11c,12a,17–19] Das Absorptionsspektrum von Sc₃N@C₇₀ ist weniger strukturiert als das des kleineren Clusterfullerenens Sc₃N@C₆₈.^[11c] Die stärkste Absorption findet sich bei 696 nm neben mehreren Schultern bei 468, 558, 807 und 894 nm (Einschub in Abbildung 2), sodass eine Rotverschiebung gegenüber Sc₃N@C₆₈ vorliegt.^[11c] Entsprechend unterscheidet sich die Farbe der Sc₃N@C₇₀-Lösung in Toluol (grün-gelb) stark von Lösungen von Sc₃N@C₆₈ (purpurrot), Sc₃N@C₇₈ (dunkelgrün) und Sc₃N@C₈₀ (I) (orange).

Das FTIR-Spektrum von Sc₃N@C₇₀ (Abbildung 3a) zeigt signifikante Unterschiede zu den Spektren von Sc₃N@C₆₈ (D_3), Sc₃N@C₇₈ (D_{3h}), Sc₃N@C₈₀ (I, I_h) und Sc₃N@C₈₀ (II, D_{5h}), über die wir schon berichtet haben (Hintergrundinformationen).^[3,5,11c,12a,e] Das Spektrum von Sc₃N@C₇₀ weist mehr Linien auf als das von Sc₃N@C₈₀ (I, II),^[12a] was auf eine niedrige Käfigsymmetrie von Sc₃N@C₇₀ deutet. Es sei darauf hingewiesen, dass das spektrale Verhalten der Sc₃N@C_{2n}-Clusterfullerenen, das im Wesentlichen von den tangentialen und radialen Käfigmoden bestimmt wird,^[3,5,11c,12a,e,20] sehr empfindlich von der Struktur des Fullerens abhängt (Hintergrundinformationen). Diese hohe Empfindlichkeit gegen-

[*] Dr. S. Yang, Dr. A. A. Popov, Prof. Dr. L. Dunsch
Abteilung Elektrochemie und leitfähige Polymere
Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW)
01171 Dresden (Deutschland)
Fax: (+49) 351-4659-811
E-Mail: s.yang@ifw-dresden.de
l.dunsch@ifw-dresden.de

Dr. A. A. Popov
Department of Chemistry
Moscow State University
Leninskiye Gory, 119992 Moskau (Russland)

[**] Wir danken K. Leger, S. Schiemenz, F. Ziegs und H. Zöller für technische Arbeiten sowie Prof. Chunru Wang (Institut für Chemie, Chinesische Akademie der Wissenschaften, Peking) für ein Computerprogramm zur Berechnung von Fullerenisomeren. S.Y. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Weiterhin danken wir dem DAAD und CRDF (RUC2-2830-MO-06) für finanzielle Förderung sowie dem Forschungsrechenzentrum der Staatlichen Moskauer Universität für Rechnerzeit.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

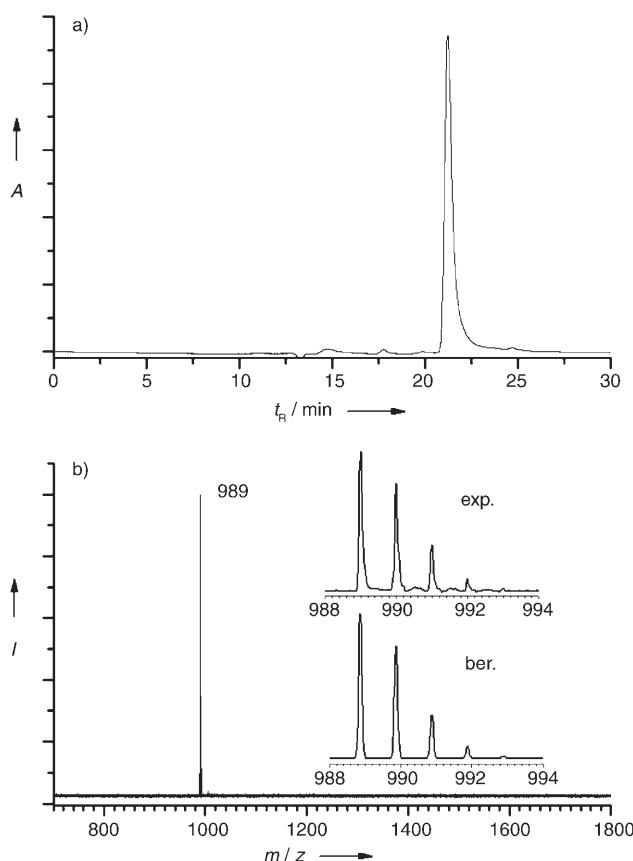


Abbildung 1. a) Chromatogramm von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{70}$ (Buckyclutcher-Säule 10×250 mm, Fließgeschwindigkeit 1.0 mL min^{-1} , Injektionsvolumen $500 \mu\text{L}$, Toluol als Laufmittel, 20°C ; A: Absorbanz, t_R : Retentionszeit). b) Laserdesorptionsmassenspektrum von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{70}$ mit Flugzeitanalyse (LD-TOF; positiv geladene Ionen). Die Einschübe zeigen die gemessene und die berechnete Isotopenverteilung von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{70}$.

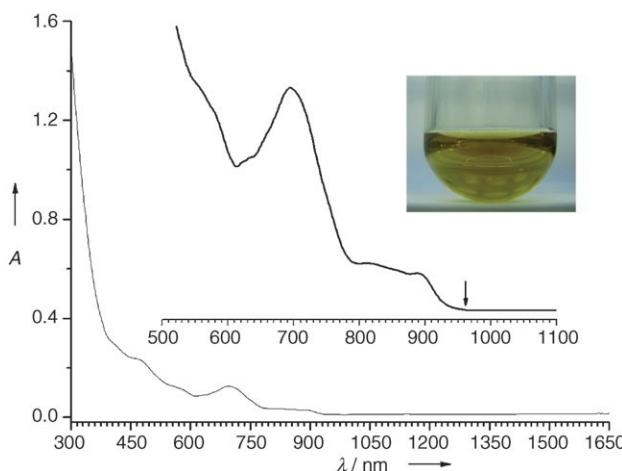


Abbildung 2. UV/Vis-NIR-Spektrum von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{70}$ in Toluol. Die Einschübe zeigen einen vergrößerten Spektralbereich von 500 – 1100 nm und eine Photographie der $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{70}$ -Lösung in Toluol. Der Pfeil kennzeichnet den spektralen Fußpunkt.

über strukturellen Änderungen macht die IR-Spektroskopie

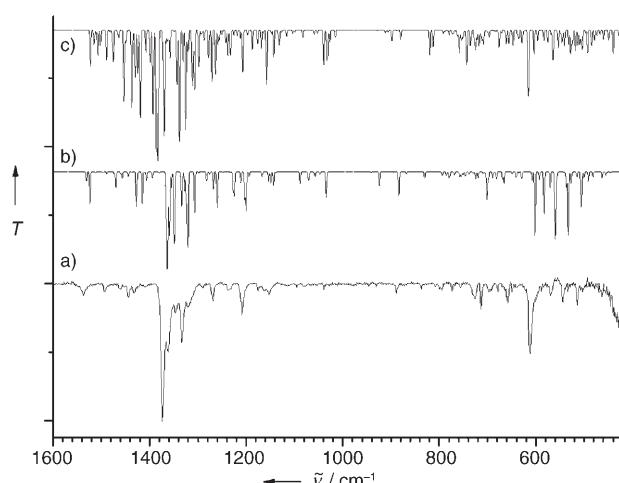


Abbildung 3. a) Experimentelles FTIR-Spektrum von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{70}$; b) berechnete IR-Spektren des Nicht-IPR-Isomers $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{70}$ (C_{2v} ; 7854) und c) des IPR-Isomers $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{70}$ (D_{5h} ; 8149). T: Transmission

zu einer wichtigen Methode zur Strukturaufklärung von Clusterfullerenen.^[3–5,11,12,20]

Zur Bestimmung der Käfigsymmetrie von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{70}$ wurde zunächst der IPR-Käfig der Symmetrie D_{5h} (Isomer 8149) betrachtet und das IR-Spektrum mit der DFT-Methode berechnet. Ganz offensichtlich stimmt das berechnete IR-Spektrum von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{70}$ (D_{5h} ; 8149) (Abbildung 3c) nicht mit dem experimentellen Spektrum überein. Zudem beträgt die mit DFT berechnete HOMO-LUMO-Lücke von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{70}$ (D_{5h} ; 8149) nur 0.53 eV (Hintergrundinformationen), was erheblich kleiner ist als der gemessene Wert von 1.3 eV .^[21] Somit scheidet für $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{70}$ sowohl wegen der HOMO-LUMO-Lücke als auch wegen des IR-Spektrums der IPR-Käfig mit D_{5h} -Symmetrie (Isomer 8149) aus. Daher muss als Käfigstruktur von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{70}$ ein passender Nicht-IPR-Käfig unter den 8148 Nicht-IPR-Isomeren des C_{70} ^[22] gefunden werden.

Die IPR schließt die Bildung von Fullerenenomeren mit kantenverknüpften Fünfecken aus, da die Kohlenstoffatome, die die Kante bilden, lokalen Verspannungen unterliegen. Dies gilt für nichtgeladene Kohlenstoffkäfige mit einer der Zahl der Kohlenstoffatome entsprechenden Zahl von π -Elektronen.^[22] Die treibende Kraft zur Bildung der Sc_3N -Clusterfullerenen ist die formale Übertragung von sechs Elektronen vom Cluster in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des Fullerenkäfigs.^[11c,12c,23] Damit können bis zu sechs Kohlenstoffatome des sechsfach geladenen Käfigs formal eine sp^3 -Hybridisierung aufweisen, was zu einer Verletzung der IPR führt. Der Einschluss eines Metallions oder Clusters kann zur zusätzlichen Stabilisierung der formal sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome führen^[8,9,11c,13,14] und somit Nicht-IPR-Käfige stabil werden lassen, wie das bereits für vier Nicht-IPR-Käfige gezeigt wurde.^[24] Damit lässt sich annehmen, dass der den Sc_3N -Cluster umschließende Käfig nicht mehr als drei Paare von kantenverknüpften Fünfecken enthalten sollte, die im Käfig so angeordnet sind, dass sie eine koordinative Bindung zu den Sc-Atomen des Clusters eingehen können.

Anhand der genannten Kriterien lassen sich 116 Isomere mit drei oder weniger Paaren angrenzender Fünfecke betrachten, die unter den 8148 Nicht-IPR-Isomeren des C_{70} bevorzugt sind (Hintergrundinformationen). Für die Hexaanionen dieser 116 Isomere wurden Energieminimierungen mit der DFT-Methode vorgenommen.^[25] Die größte HOMO-LUMO-Lücke (1.24 eV) und somit höchste Stabilität wurde für den sechsfach geladenen Zustand des Isomers $C_{2v}:7854$ gefunden, das um 43 kJ mol⁻¹ stabiler ist als das Isomer $D_{5h}:8149$.^[26] $C_{2v}:7854$ ist das einzige unter den 116 Isomeren, dessen HOMO-LUMO-Lücke 1 eV übersteigt (Hintergrundinformationen).

Der Einschluss des Sc_3N -Clusters führt zu einer zusätzlichen Stabilisierung des $C_{2v}:7854$ -Käfigs. Nach DFT-Rechnungen ist $Sc_3N@C_{70}$ ($C_{2v}:7854$) (Abbildung 4) um

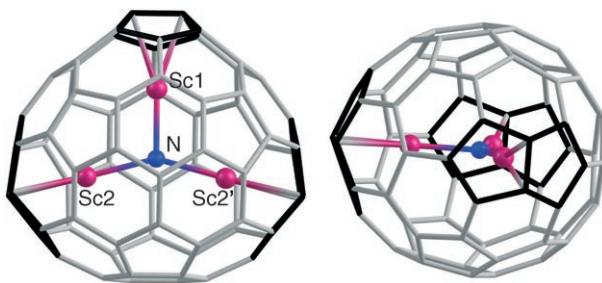


Abbildung 4. In DFT-Rechnungen optimierte Struktur von $Sc_3N@C_{70}$ ($C_{2v}:7854$). Die drei Paare von angrenzenden Fünfringen sind hervorgehoben.

164 kJ mol⁻¹ stabiler als $Sc_3N@C_{70}$ ($D_{5h}:8149$). Die berechnete HOMO-LUMO-Lücke von $Sc_3N@C_{70}$ ($C_{2v}:7854$) ist mit 1.29 eV beinahe genauso groß wie die des Hexaanions des leeren C_{70} -Käfigs. Entsprechend der Lage der angrenzenden Fünfecke im Käfig hat der Sc_3N -Cluster eine C_{2v} -Symmetrie und ist somit gegenüber der gleichmäßigen Dreieckskonfiguration merklich verzerrt. Die mit DFT optimierten Winkel Sc1-N-Sc2 und Sc2-N-Sc2' betragen 105° bzw. 150°, während die Bindungslängen Sc1-N und Sc2-N Werte von 1.987 bzw. 2.060 Å aufweisen (siehe auch Hintergrundinformationen).

Das mit DFT berechnete IR-Spektrum von $Sc_3N@C_{70}$ ($C_{2v}:7854$) wurde mit dem experimentellen Spektrum verglichen (Abbildung 3). Anders als für $Sc_3N@C_{70}$ ($D_{5h}:8149$) stimmt das berechnete Spektrum für $Sc_3N@C_{70}$ ($C_{2v}:7854$) (Abbildung 3b) mit dem experimentellen Spektrum (Abbildung 3a) vollständig überein, sowohl was die tangentialen wie auch die radialem Käfigmoden betrifft (Hintergrundinformationen).^[27] Aufgrund der Analyse der HOMO-LUMO-Lücke und des IR-Spektrums kann somit der Struktur von $Sc_3N@C_{70}$ eindeutig die Symmetrie $C_{2v}:7854$ zugeschrieben werden.

Wir haben mit dem Fullerene $Sc_3N@C_{70}$ zum ersten Mal einen Nicht-IPR-Käfig des C_{70} synthetisiert, der einen Cluster einschließt. $Sc_3N@C_{70}$ ist ein stabiles Fullerene mit einer großen HOMO-LUMO-Lücke von 1.3 eV. Das FTIR-Spektrum sowie DFT-Rechnungen bestätigen das Nicht-IPR-Isomer $C_{2v}:7854$ als Käfigstruktur des $Sc_3N@C_{70}$. Somit ist $Sc_3N@C_{70}$ neben $Sc_3N@C_{68}$ ein weiteres Beispiel für die Stabilisierung eines Nicht-IPR-Käfigs durch Einschluss eines

unsymmetrischen Sc_3N -Clusters, der sich von allen anderen bisher beschriebenen symmetrischen Sc_3N -Clusterfullerenen unterscheidet. Mit dem $Sc_3N@C_{70}$ wird das fünfte Mitglied der Familie der endohedraalen Nicht-IPR-Fullerene vorgestellt.^[30]

Experimentelles

Das allgemeine Verfahren zur Herstellung von $Sc_3N@C_{70}$ mit einer modifizierten Krätschmer-Huffman-Lichtbogenentladung in Gegenwart von NH₃ (20 mbar) ist an anderer Stelle beschrieben worden.^[3,5,11,12] Zur Trennung der Clusterfullerenen wurde eine zweistufige HPLC (Hewlett-Packard 1100) mit Toluol als Laufmittel verwendet. In der ersten Stufe wurde eine Kombination von zwei analytischen Buckyprep-Säulen (4.6 × 250 mm; Nacalai Tesque) eingesetzt. Die zweite Trennstufe wurde mit einer semipräparativen Buckyclutcher-Säule (10 × 250 mm; Regis) ausgeführt. Der UV-Detektor war auf eine Wellenlänge von 320 nm zur Fullerendetektion eingestellt. Die Reinheit der Fulleroproben wurde mit HPLC unter Verwendung der gleichen Buckyclutcher-Säule und anschließender LD-TOF-MS-Analyse (Biflex III, Bruker) sowohl der positiven als auch der negativen Ionenströme überprüft. Die Probenherstellung und die experimentellen Einzelheiten der UV/Vis-NIR- und der FTIR-spektroskopischen Messungen wurden bereits früher beschrieben.^[3,5,11,12]

Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Priroda-Programmpaket ausgeführt,^[28] unter Verwendung der PBE-Dichtefunktionalssätze^[29] mit implementiertem TZ2P-Basisatz mit dem effektiven Core-Potential für Sc-Atome.

Eingegangen am 10. August 2006,
veränderte Fassung am 15. Oktober 2006
Online veröffentlicht am 9. Januar 2007

Stichwörter: Endohedrale Fullerene · Nitridcluster · Quantenchemische Rechnungen · Regel isolierter Fünfringe · Schwingungsspektroskopie

- [1] L. Dunsch, S. Yang, *Electrochem. Soc. Interface* **2006**, *15*, 34–39.
- [2] a) H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 843–892; b) *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters* (Hrsg.: T. Akasaka, S. Nagase), Kluwer, Dordrecht, **2002**.
- [3] L. Dunsch, M. Krause, J. Noack, P. Georgi, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 309–315.
- [4] S. F. Yang, L. Dunsch, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1321–1324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1299–1302.
- [5] Übersicht: L. Dunsch, S. Yang, *Small*, eingereicht.
- [6] S. H. Yang, *Trends Chem. Phys.* **2001**, *9*, 31–43.
- [7] S. F. Yang, L. Z. Fan, S. H. Yang, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4394–4404.
- [8] C. R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara, *Nature* **2000**, *408*, 426–427.
- [9] 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.
- [10] C. R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 411–413; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 397–399.
- [11] a) S. F. Yang, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12320–12328; b) S. F. Yang, L. Dunsch, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 413–419; c) S. F. Yang, M. Kalbac, A. Popov, L. Dunsch, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7856–7862; d) S. F. Yang, M. Kalbac, A. Popov, L. Dunsch, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1990–1995.

- [12] a) M. Krause, L. Dunsch, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1445–1449; b) M. Krause, J. Wong, L. Dunsch, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 706–711; c) M. Krause, L. Dunsch, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1581–1584; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1557–1560; d) M. Krause, X. Liu, J. Wong, T. Pichler, M. Knupfer, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7088–7093; e) M. Krause, A. Popov, L. Dunsch, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1734–1740.
- [13] Z. Q. Shi, X. Wu, C. R. Wang, X. Lu, H. Shinohara, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2161–2165; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2107–2111.
- [14] a) H. Kato, A. Taninaka, T. Sugai, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7782–7783; b) C. M. Beavers, T. Zuo, J. C. Duchamp, K. Harich, H. C. Dorn, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11352–11353.
- [15] a) M. Saunders, H. A. Jimenezvaquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, D. I. Freedberg, F. A. L. Anet, *Nature* **1994**, *367*, 256–258; b) M. Saunders, H. A. Jimenezvaquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, M. L. Cross, D. E. Giblin, R. J. Poreda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2193–2194.
- [16] a) E. Dietel, A. Hirsch, B. Pietzak, M. Waiblinger, K. Lips, A. Weidinger, A. Gruss, K. P. Dinse, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2432–2437; b) K. Lips, M. Waiblinger, B. Pietzak, A. Weidinger, *Mol. Mater.* **2000**, *13*, 217–224.
- [17] 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.
- [18] L. Dunsch, P. Georgi, M. Krause, C. R. Wang, *Synth. Met.* **2003**, *135*, 761–762.
- [19] M. M. Olmstead, A. 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.
- [20] M. Krause, H. Kuzmany, P. Georgi, L. Dunsch, K. Vietze, G. Seifert, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 6596–6605.
- [21] Es ist bekannt, dass DFT-Rechnungen die HOMO-LUMO-Lücke systematisch unterschätzen, allerdings fanden wir für $\text{Sc}_3\text{N}@C_{68}$ und $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}$ Parametersätze, die eine Unterschätzung von nur 0.2 eV ergaben (siehe Lit. [11c, 12e]). zieht man eine vergleichbare Unterschätzung oder sogar einen höheren Wert von bis zu 0.5 eV für $\text{Sc}_3\text{N}@C_{70}$ in Betracht, so wäre die vorhergesagte HOMO-LUMO-Lücke immer noch kleiner als 1 eV und damit viel kleiner als der gemessene Wert von 1.3 eV.
- [22] Da die Zahl der Nicht-IPR-Isomere von C_{70} (8148, siehe P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon, Oxford, **1995**) sehr groß ist, haben wir einige Auswahlkriterien aufgestellt, um stark gespannte und daher energetisch ungünstige Nicht-IPR-Käfige auszuschließen und so die Zahl der in Betracht kommenden Strukturen möglichst gering zu halten.
- [23] J. M. Campanera, C. Bo, J. M. Poblet, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7396–7399; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7230–7233.
- [24] Bei diesen handelt es sich um $\text{Sc}_2@C_{66}$, $\text{Sc}_3\text{N}@C_{68}$, $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{68}$ und $\text{La}_2@C_{72}$. Es ist zu beachten, dass in allen Fällen die Paare von angrenzenden Fünfringen mit den endohedralen Metallatomen koordiniert sind.
- [25] Da in Trimetallnitrid-Clusterfullerenen formal sechs Elektronen des Clusters auf den Kohlenstoffkäfig übertragen werden, ist die Analyse der relativen Energien und der HOMO-LUMO-Lücke nur für das Hexaanion anstelle des neutralen Isomers vernünftig (siehe auch Lit. [11c, 12e, 22]).
- [26] Die neutrale Form des $C_{2v}:7854$ -Isomers von C_{70} ist um 369 kJ mol^{-1} weniger stabil als das IPR-Isomer von C_{70} ($D_{5h}:8149$).
- [27] Eine ähnlich gute Übereinstimmung von berechneten (DFT) und gemessenen IR-Spektren ist für die endohedralen Fullerene $\text{Sc}_3\text{N}@C_{68}$ (D_3) und $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}$ (D_{3h}) erzielt worden. Bereits hier wurde gefunden, dass die berechneten Frequenzen durch die in unserer Studie verwendeten Parametersätze um nur etwa 10 cm^{-1} unterschätzt werden (siehe Lit. [11c, 12e]). Dies unterstreicht die Zuverlässigkeit der Parametersätze und untermauert die Zuweisung der Käfigstruktur anhand der Ergebnisse dieser Methode.
- [28] D. N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *281*, 151–156.
- [29] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [30] **ANMERKUNG BEI DER KORREKTUR:** Kürzlich wurden zwei weitere Nicht-IPR-Fullerene beschrieben: a) C. M. Beavers, T. Zuo, J. C. Duchamp, K. Harich, H. C. Dorn, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11352–11353; b) T. Wakahara, H. Nikawa, T. Kikuchi, T. Nakahodo, G. M. A. Rahman, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, K. Yamamoto, N. Mizorogi, Z. Slanina, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14228–14229.