

Pyramidalisierung des Kohlenstoffs im Fullerenkäfig durch endohedrale Cluster: heterometallische Metallnitridclusterfullerene ohne Scandium**

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

Metallnitrid-Clusterfullerene (NCFs) sind eine besondere Form der endohedralem Fullerene mit einem eingeschlossenen Trimetallnitrid-Cluster (M_3N).^[1] In NCFs mit einem homometallischen M_3N -Cluster wird die Struktur des endohedralem Fullerens von der Clustergröße bestimmt, die wiederum vom Ionenradius des beteiligten Metalls abhängt.^[2,3] Die heterometallischen Metallnitrid-Clusterfullerene (mixed metal nitride clusterfullerenes – MMNCFs), die Nitridcluster mit unterschiedlichen Metallen enthalten, gelten bisher als kleine Untergruppe der NCFs.^[1,4–15] MMNCFs lassen sich bei der Fullerensynthese in höheren Ausbeuten erhalten als homometallische NCFs.^[1,4–7,12,13] Dies macht die MMNCFs zu aussichtsreichen Kandidaten für die Erhöhung der Ausbeuten bei der Synthese von Clusterfullerenen mit großen Metallionen, die im Fall homometallischer NCFs nur niedrige Ausbeuten liefert. Bisher ist eine Reihe von MMNCFs isoliert worden, darunter $MSc_2N@C_{80}$ (I_h) ($M = Y, Ce, Gd, Tb, Er$),^[4,8,10–12,15] $M_2ScN@C_{80}$ (I_h) ($M = Y, Gd, Er$),^[4,10–12] $Gd_xSc_{3-x}N@C_{80}$ (D_{5h}) ($x = 1, 2$),^[4] $ScYErN@C_{80}$ (I_h),^[9] $DySc_2N@C_{76}$,^[13] $MSc_2N@C_{68}$ ($M = Dy, Lu$) und $Lu_2ScN@C_{68}$.^[14] In allen Fällen war Scandium an der MMNCF-Bildung beteiligt, da Sc-basierte NCFs bisher die höchsten Ausbeuten im Vergleich zu homometallischen NCFs liefern.^[4–16]

Bei der Synthese von Sc-basierten MMNCFs ($M_xSc_{3-x}N@C_{2n}$) entstehen hauptsächlich homometallische Sc-basierte NCF-Produkte, hingegen kaum M-basierte.^[4,12] Es ist daher

interessant zu untersuchen, wie die Bildung von MMNCFs ohne Scandium erfolgt und was insbesondere bei der Verwendung zweier Metalle geschieht, deren Ausbeuten bei der Synthese homometallischer NCFs ähnlich sind. Zudem stellt sich die Frage, wie diese Metalle bei der MMNCF-Bildung konkurrieren und wie sich die MMNCF-Struktur in Bezug auf den Nitridcluster und den Kohlenstoffkäfig bei Variation des Metalls im heterometallischen Nitridcluster ändert. Hier berichten wir über die Synthese und Isolierung von $Lu_xY_{3-x}N@C_{80}$ (I) ($x = 1, 2$) – den ersten MMNCFs ohne Scandium im Cluster. Zum Vergleich wurden die MMNCFs $Lu_xSc_{3-x}N@C_{80}$ (I) ($x = 1, 2$) in die Untersuchungen einbezogen. Die neuen Fullerene wurden mit UV/Vis-NIR-, FTIR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht, wobei die Abhängigkeit der spektroskopischen Eigenschaften von der Clusterzusammensetzung und -größe bestimmt wurde; zudem wurden Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen ausgeführt, um die Auswirkungen der Größe des eingeschlossenen Clusters auf die MMNCF-Struktur (besonders auf den Kohlenstoffkäfig) aufzuklären.

In der hier vorgestellten Arbeit wurden Lutetium und Yttrium ausgewählt, da ihre Ionenradien ähnlich sind (0.85 bzw. 0.90 Å^[2,17]) und die Ausbeute an homometallischem $Lu_3N@C_{2n}$ nur um den Faktor 1.9 höher ist als jene an $Y_3N@C_{2n}$ (siehe Hintergrundinformation S1). Da keines der beiden Metalle teilweise gefüllte f-Schalen aufweist, ist die ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchung ihrer Nitridclusterfullerene erleichtert. Die Synthese von $Lu_xY_{3-x}N@C_{80}$ ($x = 1, 2$) erfolgte mit der „Methode der reaktiven Gasatmosphäre“^[18] wie beim früher vorgestellten $Gd_xSc_{3-x}N@C_{80}$.^[4,12] Abbildung 1 zeigt ein typisches Chromatogramm eines $Lu_xY_{3-x}N@C_{2n}$ -Fullerenextraktes bei Verwendung des optimierten molaren Verhältnisses $Lu/Y/C = 1:1:15$. Die dominierende Fraktion A (Retentionszeit $t_{ret} = 30.7–33.1$ min) enthält $Lu_xY_{3-x}N@C_{80}$ (I) ($x = 0–3$; auf die Bezeichnung „I“ für die Isomerenstruktur wird in der Folge außer in Ausnahmefällen verzichtet), das der massenspektroskopischen Analyse zufolge bis zu 95 % aller Fullereneprdukte umfasst. Die Gesamtausbeute an $Lu_xY_{3-x}N@C_{80}$ ($x = 1, 2$) ist 5.4-mal geringer als die an $Lu_xSc_{3-x}N@C_{80}$ ($x = 1, 2$), das kürzlich isoliert wurde und über das wir an anderer Stelle berichten werden (siehe Hintergrundinformation S1), was die Bedeutung von Scandium bei der MMNCF-Bildung unterstreicht. Zudem überlappen wegen der ähnlichen Retentionszeiten von $Lu_3N@C_{80}$ und $Y_3N@C_{80}$ diese beiden Produkte mit $Lu_xY_{3-x}N@C_{80}$ ($x = 1, 2$) in Fraktion A. Dies bedeutet, dass alle vier möglichen Strukturen von $Lu_xY_{3-x}N@C_{80}$ ($x = 0–3$) in nur einer Fraktion (A) auftreten, die noch dazu enger als jene

[*] Prof. 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: sfyang@ustc.edu.cn
l.dunsch@ifw-dresden.de

Prof. Dr. S. Yang
Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale &
Department of Materials Science and Engineering
University of Science and Technology of China
Hefei 230026 (China)
Fax: (+86) 551-3601-750

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

** Wir danken K. Leger, S. Schiemenz und F. Ziegs für technische Arbeiten. S.Y. dankt für eine Startup-Förderung (Nr.: ZC9850290028) durch die University of Science and Technology of China (USTC). A.P. dankt dem DAAD und der AvH-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200802009> zu finden.

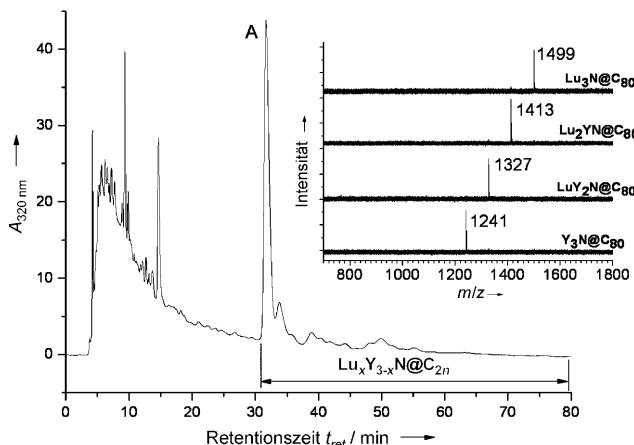


Abbildung 1. Chromatogramm des $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{2n}$ -Fullerenextraktes aus dem Verfahren der „reaktiven Gasatmosphäre“ (Verwendung von zwei 4.6×250 mm Buckyprep-Säulen, Flussgeschwindigkeit 1.6 mL min^{-1} ; Injektionsvolumen $100 \mu\text{L}$; Toluol als mobile Phase; Temperatur: 40°C). Fraktion A besteht aus $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{2n}$ (I) ($x=0-3$). Einschub: positive Ionen im LD-TOF-Massenspektrum von aus Fraktion A isoliertem $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{2n}$ ($x=0-3$).

von $\text{Lu}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x=0-3$) ist (siehe Hintergrundinformation S1) – damit wird die Isolierung von $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x=1, 2$) noch schwieriger als die von $\text{M}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x=1, 2$).^[4, 12] Eine Isolierung von $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x=1, 2$) gelingt allerdings mit einer dreistufigen HPLC, wobei die letzten beiden Trennschritte mit einer rezyklierenden HPLC ausgeführt werden (siehe Hintergrundinformation S2 zur Vorgehensweise). Die hohe Reinheit der MMNCFs von $\geq 99\%$ wurde mit Laserdesorptions-Time-of-flight(LD-TOF)-MS bestimmt (Einschub in Abbildung 1).

Aus den Flächen unter den HPLC-Peaks wurde die relative Ausbeute an $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x=0-3$) bestimmt. Unter optimierten Synthesebedingungen (Molverhältnis von $\text{Lu}/\text{Y}/\text{C}=1:1:15$) beträgt für $\text{Y}_3\text{N}@C_{80}/\text{LuY}_2\text{N}@C_{80}/\text{Lu}_2\text{YN}@C_{80}/\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$ das Verhältnis der Ausbeuten $2.3:4.6:3.6:1$ (siehe Hintergrundinformation S3), das sich vom statistisch ermittelten Verhältnis, $1:3:3:1$, unterscheidet. Die Ausbeute an $\text{LuY}_2\text{N}@C_{80}$ ist 1.3-mal höher als die an $\text{Lu}_2\text{YN}@C_{80}$, die Ausbeute an $\text{Y}_3\text{N}@C_{80}$ 2.3-mal höher als die an $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$. Dies ist bemerkenswert, da sich die relativen Ausbeuten an homometallischen NCFs unter Verwendung von reinem Lu_2O_3 oder Y_2O_3 gerade umgekehrt verhalten (siehe Hintergrundinformation S1). Zudem ist gemäß den Flächen unter den Peaks im HPLC-Chromatogramm die Ausbeute von $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ (I) ca. 1.5- bzw. 2.8-mal höher als die Ausbeuten von $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$ (I) bzw. $\text{Y}_3\text{N}@C_{80}$ (I). Diese Steigerung der Ausbeuten lässt darauf schließen, dass bei der Bildung von MMNCFs aus zwei Metallen mit ähnlichen Ionenradien komplexe Wirkungen zum Tragen kommen.

Die UV/Vis-NIR-Spektren von $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x=0-3$) in Toluol (Abbildung 2) enthalten charakteristische Banden, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Das gesamte Absorptionsverhalten der vier $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ -Cluster mit $x=0-3$ ist beinahe identisch, wenn man von kleinen Verschiebungen der Banden absieht.^[2] Die Absorptionsanstiege liegen ebenfalls nahe beieinander, was auf ähnlich große optische

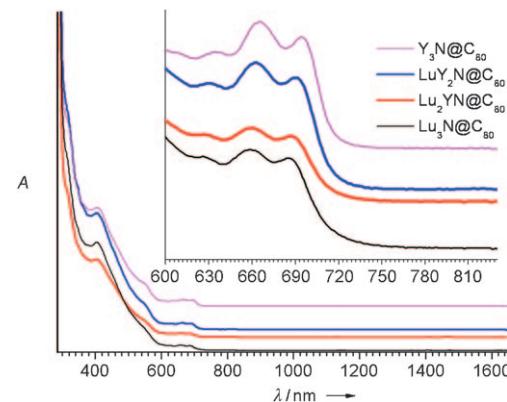


Abbildung 2. UV/Vis-NIR-Spektren von $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{2n}$ (I) ($x=0-3$) in Toluol. Der Einschub zeigt den vergrößerten Spektralbereich von 600 bis 830 nm .

Tabelle 1: Absorptionsdaten von $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x=0-3$).

x	Produkt	m/z	$\lambda^{[a]} [\text{nm}]$	Anstieg	Bandlücke ^[b]
				[nm]	[eV]
0	$\text{Y}_3\text{N}@C_{80}$	1241	407, 549, 633, 665, 694	786	1.58
1	$\text{LuY}_2\text{N}@C_{80}$	1317	403, 549, 630, 662, 690	793	1.56
2	$\text{Lu}_2\text{YN}@C_{80}$	1413	403, 548, 627, 659, 687	797	1.56
3	$\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$	1499	403, 548, 626, 658, 685	807	1.54

[a] UV/Vis-NIR-Absorptionspeaks. [b] Bandlücke $\approx 1240/\text{Anstieg}$.

Bandlücken schließen lässt ($1.58-1.54 \text{ eV}$; siehe Tabelle 1). All diese Befunde sprechen für vergleichbare elektronische Eigenschaften, die sich mit der Ähnlichkeit der Ionenradien und des HPLC-Trennverhaltens von Lutetium und Yttrium erklären lassen. MMNCFs der allgemeinen Formel $\text{M}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ (I) ($\text{M}=\text{Lu, Y, Gd, Er}$) zeigen solche Ähnlichkeiten nicht:^[4, 10, 12] Hier verändern sich die Absorptionspektren bei Variation des Clusters beträchtlich, wobei die Bandlücke und die Auflösung des Absorptionsmusters bei steigender Zahl der Lanthanoidatome im Cluster zunehmen.^[4, 10, 12]

Die FTIR-Spektren von $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x=0-3$) und $\text{Lu}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x=0-3$) (Abbildung 3) belegen die Gleichheit der tangentialen und radialen Käfigmoden dieser MMNCFs,^[1-4, 12] die außerdem nahezu identisch mit denen anderer $\text{M}_3\text{N}@C_{80}$ -(I)-Strukturen ($\text{M}=\text{Sc, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$) sind.^[1-4, 12] Daher können wir allen hier untersuchten $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ -MMNCFs mit $x=0-3$ – genauso wie $\text{Lu}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x=1-2$) – das Käfigisomer $\text{C}_{80}:\text{7}$ mit I_h -Symmetrie^[1, 2] zuschreiben. Die antisymmetrischen M-N-Streckschwingungsmoden, die als intensivste niedrigerenergetische IR-Linien im Bereich von $600-800 \text{ cm}^{-1}$ ^[1-4, 12, 19a] auftraten, sind für das jeweilige NCF charakteristisch. Anders als bei den homometallischen NCFs, bei denen die antisymmetrische M-N-Streckschwingungsmoden zweifach entartet ist, führt die niedrigere Molekülsymmetrie in den MMNCFs zu einer Aufspaltung dieser Mode.^[4, 12] $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ und $\text{Lu}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x=0-3$) unterscheiden sich jedoch stark im Ausmaß dieser Aufspaltung. Die $\nu(\text{M}-\text{N})$ -Schwingungen in $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$ und $\text{Y}_3\text{N}@C_{80}$ liegen nahe beieinander. Ein ähnli-

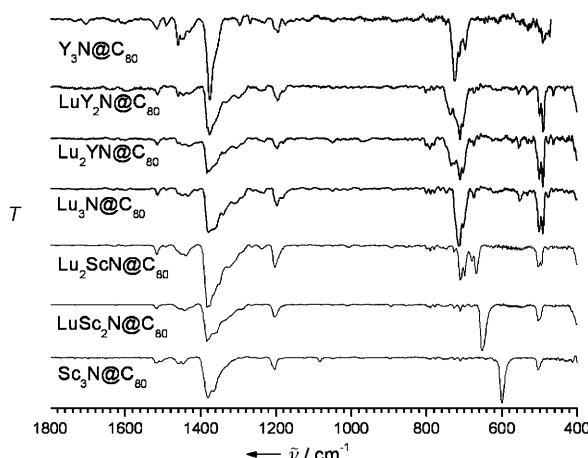


Abbildung 3. FTIR-Spektren von $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{2n}$ und $\text{Lu}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x=0-3$).

ches spektrale Verhalten wird auch für die entsprechenden MMNCFs gefunden (Abbildung 3 und Tabelle 2), wobei sich eine größere Aufspaltung in $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x=1, 2$) andeutet. Eine komplexere Situation wird für die M-N-Mode in $\text{Lu}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x=0-3$) gefunden: $\text{Lu}_2\text{ScN}@C_{80}$ zeigt eine signifikante Aufspaltung (die Hauptschwingungen liegen bei 668 und 711 cm^{-1}). Dagegen wird für $\text{LuSc}_2\text{N}@C_{80}$ nur eine Bande bei 652 cm^{-1} gefunden; diese Schwingung unterscheidet sich von derjenigen in $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ (599 cm^{-1}) und $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$ (714 cm^{-1}).

Dieser Befund lässt sich erklären, wenn man die M-N-Bindungslängen in den DFT-optimierten Clusterfullerenen analysiert (Tabelle 2). Da die Ionenradien von Lu und Y ähnlich sind, führen sie auch zu ähnlichen M-N-Bindungslängen (da Y etwas größer ist und der Cluster in $\text{Y}_3\text{N}@C_{80}$ leicht pyramidal sein soll, wird N als um 0.083 \AA aus der Y_3 -Ebene herausgehoben angesehen). Daher unterscheiden sich die Lu-N- und Y-N-Bindungslängen in $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ nur

Tabelle 2: Struktur- und spektroskopische Daten von $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ -MMNCFs (die $\text{Lu}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ -MMNCFs sind zum Vergleich angegeben).

Produkt	$\nu(\text{M-N})^{[a]}$ [cm $^{-1}$]	$d(\text{Lu-N})$ [Å] ^[b]	$d(\text{M-N})$ [Å] ^[c]	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]
$\text{Y}_3\text{N}@C_{80}$	698, 714, 725	–	2.060	138.04, 144.44
$\text{LuY}_2\text{N}@C_{80}$	705, 713, 717, 723, 736	2.054	2.064, 2.065	137.95, 144.41
$\text{Lu}_2\text{YN}@C_{80}$	703, 712, 726, 735	2.058, 2.059	2.069	137.66, 144.22
$\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$	703, 714	2.062	–	137.39, 144.02
$\text{Lu}_2\text{ScN}@C_{80}$	668, 680, 699, 710	2.104, 2.107	1.945	137.12, 143.99
$\text{LuSc}_2\text{N}@C_{80}$	652	2.147	1.988, 1.993	136.90, 143.99
$\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$	599	–	2.034	136.87, 144.18

[a] $\nu(\text{M-N})$ gibt die antisymmetrische Strettschwingung M-N wieder.

[b] $d(\text{Lu-N})$ ist die DFT-berechnete Bindungslänge Lu-N. [c] $d(\text{M-N})$ ist die DFT-berechnete Bindungslänge M-N (Y-N oder Sc-N).

marginal von denen in den homometallischen NCFs, und die Aufspaltung der $\nu(\text{M-N})$ -Schwingung ist klein. Der Unterschied der Ionenradien von Sc und Lu ist groß und führt zu einer Verlängerung der Lu-N-Bindungen in $\text{Lu}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x=1, 2$) und einer beträchtlichen Verkürzung der Sc-N-Bindungen. Folglich steigt $\nu(\text{Sc-N})$ von 599 cm^{-1} in $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ über 652 cm^{-1} in $\text{LuSc}_2\text{N}@C_{80}$ auf bis zu 710 cm^{-1} in $\text{Lu}_2\text{ScN}@C_{80}$. Dagegen nimmt $\nu(\text{Lu-N})$ von 714 cm^{-1} in $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$ über 668 cm^{-1} in $\text{Lu}_2\text{ScN}@C_{80}$ auf 652 cm^{-1} in $\text{LuSc}_2\text{N}@C_{80}$ ab.^[19b] Eine ähnliche Entwicklung der $\nu(\text{Sc-N})$ - und der $\nu(\text{M-N})$ -Werte wurde auch bei anderen $\text{M}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ -NCFs ($\text{M}=\text{Gd}, \text{Y}, \text{Er}$) und bei $\text{Lu}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{68}$ gefunden.^[4, 12, 14]

Für $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ und $\text{Lu}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x=0-3$) liefern die 125-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren bei Raumtemperatur zwei Linien mit einer Verschiebung von $\delta=137-138$ bzw. $144-145\text{ ppm}$ (Abbildung 4 und Tabelle 2). Das Intensitätsver-

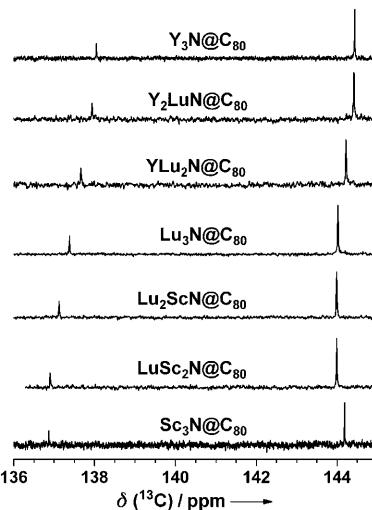


Abbildung 4. 125-MHz- ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ und $\text{Lu}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$ ($x=0-3$) in $\text{CS}_2/[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bei Raumtemperatur.

hältnis dieser beiden Linien ist 1:3, was für NCFs mit dem $\text{C}_{80}(I_h)$ -Käfigisomer charakteristisch ist.^[4, 6, 7] Die Linien im ^{13}C -NMR-Spektrum weisen eine beträchtliche Verschiebung mit schrumpfendem Nitridcluster in der Reihenfolge $\text{Y}_3\text{N}@C_{80} \rightarrow \text{LuY}_2\text{N}@C_{80} \rightarrow \text{Lu}_2\text{YN}@C_{80} \rightarrow \text{Lu}_3\text{N}@C_{80} \rightarrow \text{Lu}_2\text{ScN}@C_{80} \rightarrow \text{LuSc}_2\text{N}@C_{80}$ auf ($\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ weicht hiervon etwas ab). Zuvor war für NCFs keine solch systematische Verschiebung der Linien im ^{13}C -NMR-Spektrum bei Variation des Zusammensetzung des eingebauten Clusters berichtet worden, weshalb hier die detaillierte Analyse der ^{13}C -NMR-Spektren präsentiert werden soll.

Die Analyse der ^{13}C -NMR-Spektren von leeren Fullerenen ergab, dass die ^{13}C -NMR-Verschiebungen mit der Pyramidalisierung der Kohlenstoffatome korrelieren, ausgedrückt durch den π -Orbital-Achsenvektor (POAV).^[20, 21] Um die beobachteten Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Linien von $\text{M}_3\text{N}@C_{80}$ erklären zu können, führten wir DFT-Berechnungen der Molekülstrukturen aller hier untersuchten NCFs aus, wobei wir uns auf die durch den Cluster bewirkte Krümmung des Kohlenstoffkäfigs konzentrierten (siehe Hintergrundinformation S4).^[22] Im $\text{C}_{80}:I_h$ -Käfig gibt es zwei Arten von

Kohlenstoffatomen: den Kohlenstoff des Pyrenbausteins (dreifache Anordnung von Sechsecken: THJs), der die ^{13}C -NMR-Linie mit der niedrigeren Verschiebung $\delta = 137\text{--}138\text{ ppm}$ liefert, und der Kohlenstoff des Corannulenbausteins (Verknüpfung Fünfeck/Sechseck/Sechseck: PHHJs), dem die NMR-Linie bei der größeren Verschiebung von etwa $\delta = 144\text{ ppm}$ zugeordnet wird.^[1,5,7a] Experimente und Rechnungen zeigen, dass die Koordination der endohedraalen Metallatome die Pyramidalisierung der Kohlenstoffatome vergrößert.^[7b] Hier ist zu bemerken, dass die THJs zunächst relativ planar sind und ihre Pyramidalisierung energetisch ungünstiger ist als die der PHHJs. Eine Konsequenz dieses Umstandes ist, dass die Anbindung von Seitengruppen an THJs bei der chemischen Derivatisierung der höheren Fullerene verhindert wird.^[23]

In Abbildung 5 a–c ist die vergrößerte Ansicht der metallkoordinierten Sechsecke der C_3 -Isomere von $\text{M}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y}$) dargestellt, wie sie mit der DFT-Methode

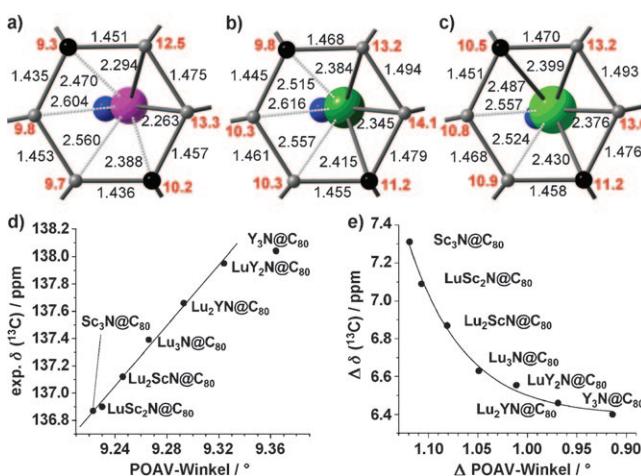


Abbildung 5. Vergrößerte Darstellung des metallkoordinierten Sechsecks im C_3 -Isomer von a) $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$, b) $\text{Lu}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ und c) $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ unter Angabe der DFT-optimierten Abstände (\AA , schwarze Zahlen) und der POAV-Winkel (deg, rote Zahlen). Die THJs sind als schwarze Kugeln hervorgehoben. d) Zusammenhang zwischen den experimentellen (exp.) ^{13}C -NMR-Verschiebungen der THJs von $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@\text{C}_{80}$ und $\text{Lu}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@\text{C}_{80}$ ($x = 0\text{--}3$) und den gemittelten POAV-Winkeln der Kohlenstoffatome an den THJs. e) Zusammenhang von $\Delta(\delta(^{13}\text{C}))$ und $\Delta(\text{POAV-Winkel})$ von $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@\text{C}_{80}$ und $\text{Lu}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@\text{C}_{80}$ ($x = 0\text{--}3$).

berechnet wurden.^[24] Während das Scandiumatom in $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ beträchtlich aus dem Zentrum des Sechsecks verschoben ist und an der Fünfeck-/Sechseckkante stabilisiert wird, wird das Metallatom bei den zunehmend größeren Clustern Lu_3N und Y_3N immer mehr zum Zentrum des Sechsecks verschoben.^[25] Daher sind die Scandiumatome in $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ von den PHHJs koordiniert, wie die Betrachtung der energetischen Zustände vermuten lässt. Bei größeren Clustern wie Lu_3N und Y_3N ist eine Koordination wie in Sc_3N ausgeschlossen, da die Lutetium- und Yttriumatome auch von den THJs koordiniert werden. Dementsprechend nehmen die gemittelten POAV-Winkel der THJs in $\text{M}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ mit steigender Clustergröße zu. Dieser Zusammenhang wird durch die sehr gute Korrelation der POAV-Winkel der THJs mit deren ^{13}C -NMR-

Verschiebungen bestätigt (Abbildung 5 d). Da die Krümmung des Gesamtkäfigs erhalten bleiben sollte, muss der mittlere POAV-Winkel der PHHJs abnehmen, um den Anstieg des POAV(THJ)-Winkels auszugleichen. Die Änderungen der POAV(PHHJ)-Winkel sind kleiner, als das 3:1-Verhältnis von PHHJs zu THJs es erwarten ließe. Dieses Verhalten korreliert auch mit den geringeren Änderungen der ^{13}C -NMR-Verschiebungen ($\delta \approx 0.5\text{ ppm}$) der PHHJs gegenüber denjenigen der THJs ($\delta \approx 1.5\text{ ppm}$). Während POAV(PHHJ) nur schlecht mit $\delta(^{13}\text{C})$ korreliert (siehe Hintergrundinformation S5), steht $\Delta(\text{POAV})$ in klarem Bezug zu $\Delta(\delta(^{13}\text{C}))$ (Abbildung 5 e); dies spiegelt die Abhängigkeit der Pyramidalisierung der Kohlenstoffatome von der Größe des eingebauten heterometallischen Metallnitridclusters wider. Mit der Vergrößerung des Clusters von Sc_3N über Lu_3N zu Y_3N „wandern“ die relativ großen Metallatome (Lu und Y) zum Zentrum des Sechsecks und führen so zu einer Verstärkung der Käfigkrümmung an diesen Stellen, da die Koordinierung des Metalls über den Käfig gleicher verteilt wird, was zu einer Zunahme der Pyramidalisierung der Kohlenstoffatome im Pyrenbaustein führt (d. h. zu einer Zunahme der mittleren POAV-Winkel der THJs).

Uns ist die Synthese und Isolierung der ersten MMNCFs ohne Scandium – $\text{LuY}_2\text{N}@\text{C}_{80}$ und $\text{Lu}_2\text{YN}@\text{C}_{80}$ – gelungen. Wie die UV/Vis-NIR-Spektren zeigen, ähneln die elektronischen Eigenschaften dieser heterometallischen Nitridclusterfullerene in Bezug auf ihre HOMO-LUMO-Übergänge und ihre optische Bandlücke denjenigen der analogen homometallischen NCFs ($\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ und $\text{Lu}_3\text{N}@\text{C}_{80}$). Die Schwingungsstrukturen von $\text{LuY}_2\text{N}@\text{C}_{80}$ und $\text{Lu}_2\text{YN}@\text{C}_{80}$ entsprechen denen von $\text{Lu}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ und $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ hinsichtlich der Lage der $\nu(\text{M}-\text{N})$ -Moden und der Käfigmoden, wie FTIR-spektroskopische Untersuchungen zeigen. Die ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{LuY}_2\text{N}@\text{C}_{80}$ und $\text{Lu}_2\text{YN}@\text{C}_{80}$ enthalten zwei scharfe Signale. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen von $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@\text{C}_{80}$ ($x = 0\text{--}3$) mit jenen von $\text{Lu}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@\text{C}_{80}$ ($x = 0\text{--}3$) lässt darauf schließen, dass die beiden Signale bei sinkender Clustergröße eine deutliche Tieffeldverschiebung erfahren, wobei sich ihr Abstand verringert. Eine DFT-Analyse dieses Befundes zeigt, dass die Verschiebung der ^{13}C -NMR-Linien mit der Pyramidalisierung der Kohlenstoffkäfigatome zusammenhängt. Bei zunehmender Clustergröße wandern die relativ großen Metallatome des Clusters zum Zentrum der Käfigsechsecke, wodurch die Pyramidalisierung der Kohlenstoffatome im Pyrenbaustein des Käfigs zunimmt. Die Änderung der Pyramidalisierung von Kohlenstoffatomen im Fullerene durch einen eingebauten Cluster wurde hier erstmals beschrieben. Diese Untersuchung liefert neue Einblicke in die Käfigstruktur der Fullerene.

Experimentelles

Die Synthese von $\text{Lu}_x\text{Y}_{3-x}\text{N}@\text{C}_{80}$ ($x = 1, 2$) mit einem modifizierten Krätschmer-Huffman-Lichtbogenverfahren unter Zugabe von NH_3 (20 mbar) ist ähnlich zu jener von $\text{Gd}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@\text{C}_{80}$ (I) ($x = 1, 2$), die an anderer Stelle beschrieben wurde.^[4,12,18] Eine Mischung von Lu_2O_3 und Y_2O_3 mit Graphitpulver im optimierten molaren Verhältnis $\text{Lu}/\text{Y/C} = 1:1:15$ wird in einer Lichtbogensynthese nach Krätschmer-Huffman mit NH_3 (20 mbar) umgesetzt. Die Trennung der Clusterfullerene erfolgt in einer dreistufigen HPLC, wie in der Hinter-

grundinformationen S2 angegeben. Die Reinheit der isolierten Fullerene wurde mit LD-TOF-Massenspektrometrie für positive wie für negative Ionen bestimmt (Biflex III, Bruker). Die Probenpräparation und die experimentellen Details der UV/Vis-NIR- sowie der FTIR-spektroskopischen Messungen wurden bereits früher beschrieben.^[4,12–14] Die ¹³C-NMR-spektroskopischen Messungen erfolgten bei 125 MHz mit dem Avance-500-Spektrometer (Bruker) in dem Multiprobenkopf PH 1152Z bei Raumtemperatur in Schwefelkohlenstofflösungen mit [D₆]Aceton als Lock. Die DFT-Rechnungen wurden bereits früher beschrieben.^[4,12–14]

Eingegangen am 29. April 2008
Online veröffentlicht am 24. September 2008

Stichwörter: Clusterverbindungen · Fullerene · Nitride · NMR-Spektroskopie · Schwingungsspektroskopie

- [1] Übersichten: a) L. Dunsch, S. Yang, *Small* **2007**, *3*, 1298–1320; b) L. Dunsch, S. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3067–3081.
- [2] S. F. Yang, S. Troyanov, A. Popov, M. Krause, L. Dunsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16733–16739.
- [3] A. Popov, L. Dunsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11835–11849.
- [4] S. F. Yang, A. Popov, M. Kalbac, L. Dunsch, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2084–2092.
- [5] 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.
- [6] a) 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; b) R. M. Macfarlane, D. S. Bethune, S. Stevenson, H. C. Dorn, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *343*, 229–234; c) I. N. Ioffe, A. S. Ievlev, O. V. Boltalina, L. N. Sidorov, H. C. Dorn, S. Stevenson, G. Rice, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *213*, 183–189.
- [7] a) E. B. Iezzi, J. C. Duchamp, K. R. Fletcher, T. E. Glass, H. C. Dorn, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1187–1190; b) S. Stevenson, H. M. Lee, M. M. Olmstead, C. Kozikowski, P. Stevenson, A. L. Balch, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4528–4535.
- [8] X. L. Wang, T. M. Zuo, M. M. Olmstead, J. C. Duchamp, T. E. Glass, F. Cromer, A. L. Balch, H. C. Dorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8884–8889.
- [9] L. Chen, E. Y. Zhang, C. R. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13322–13325.
- [10] N. Chen, L. Z. Fan, K. Tan, Y. Q. Wu, C. Y. Shu, X. Lu, C. R. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11823–11828.
- [11] N. Chen, E. Zhang, K. Tan, C. R. Wang, X. Lu, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2011–2013.
- [12] S. F. Yang, M. Kalbac, A. Popov, L. Dunsch, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1990–1995.
- [13] S. F. Yang, A. Popov, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13659–13663.
- [14] S. F. Yang, A. Popov, L. Dunsch, *Chem. Commun.* **2008**, 2885–2887.
- [15] S. Stevenson, C. J. Chancellor, H. M. Lee, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1420–1427.
- [16] In Lit. [7a] wurde die Bildung von Lu_{3-x}A_xN@C₈₀ (x = 0–2; A = Gd, Ho) massenspektrometrisch detektiert, allerdings wurden diese MMNCFs nicht isoliert.
- [17] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**.
- [18] L. Dunsch, M. Krause, J. Noack, P. Georgi, *J. Chem. Phys. Solids* **2004**, *65*, 309–315.
- [19] a) Für M₃N@C₈₀ ist die große Dichte der Schwingungszustände auf die Zusammensetzung der antisymmetrischen M-N-Streckschwingungsmoden des Clusters mit den Käfigmoden gleicher Symmetrie zurückzuführen. Folglich wird die M-N-Schwingungsmoden in M₃N@C₈₀ zwischen verschiedenen Schwingungen im Bereich von bis zu 30 cm⁻¹ bei Anteilen von 20–40% „gestreut“. Jede Schwingung in M₃N@C₈₀ mit einem höheren Anteil an M-N-Schwingungen hat eine größere Intensität. Daher können verschiedene Banden im Bereich der antisymmetrischen M-N-Streckschwingung beobachtet werden. Die Zusammensetzung der Schwingungen wird nicht durch spezifische Cluster-Käfig-Wechselwirkungen, sondern ausschließlich durch die Überlagerung der Schwingungen von Cluster und Käfig hervorgerufen. Damit können die Schwingungsmoden für verschiedene M₂N@C₈₀-Strukturen je nach der Überlagerung einer speziellen Käfigmode mit der des Clusters verschieden sein. b) Das Zusammenfallen von ν(Lu-N)- und ν(Sc-N)-Schwingungen im LuSc₂N@C₈₀ ist zufällig.
- [20] T. Heine, M. Buhl, P. W. Fowler, G. Seifert, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 373–380.
- [21] G. Y. Sun, M. Kertesz, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5212–5220.
- [22] POAV-Werte wurden für alle 80 Kohlenstoffatome in jedem Lu_xY_{3-x}N@C₈₀ und Lu_xSc_{3-x}N@C₈₀ berechnet und dann für die THJs (20 Atome) und PHHJs (60 Atome) gemittelt.
- [23] N. B. Shustova, I. V. Kuvychko, R. D. Bolksar, K. Seppelt, S. H. Strauss, A. A. Popov, O. V. Boltalina, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15793–15798.
- [24] Es gibt für jedes Clusterfulleren verschiedene Konformere mit einer unterschiedlichen Orientierung des Clusters im Inneren. Die niedrigste Energie haben Strukturen mit C₃- und C_s-Symmetrie. Die relativen Stabilitäten der Strukturen mit C₃-Symmetrie bezogen auf die C_s-symmetrische Anordnung steigen mit zunehmender Clustergröße von 4.6 über 5.0 auf 8.8 kJ mol⁻¹ in der Reihenfolge Sc₃N, Lu₃N, Y₃N. Entsprechend können verschiedene Strukturen für die heterometallischen Cluster in den C₃- oder C_s-Konformeren erhalten werden, indem ein oder zwei Metallatome in Sc₃N, Lu₃N, Y₃N durch andere Metallatome ersetzt werden; die energetisch niedrigsten Strukturen sind dabei immer C₃-symmetrisch. Aus diesem Grund sind in der hier vorgestellten Arbeit die C₃-symmetrischen Strukturen analysiert worden.
- [25] In Sc₃N@C₈₀ ist Scandium durch die Fünfeck-/Sechseckkante koordiniert, während man in Y₃N@C₈₀ besser von einer Koordination von Yttrium durch das gesamte Sechseck sprechen sollte (obgleich das Yttrium noch etwas außerhalb vom Zentrum liegt).