

Chemische, elektrochemische und Struktureigenschaften von endohedralem Metallofullerenen

Manuel N. Chaur, Frederic Melin, Angy L. Ortiz und Luis Echegoyen*

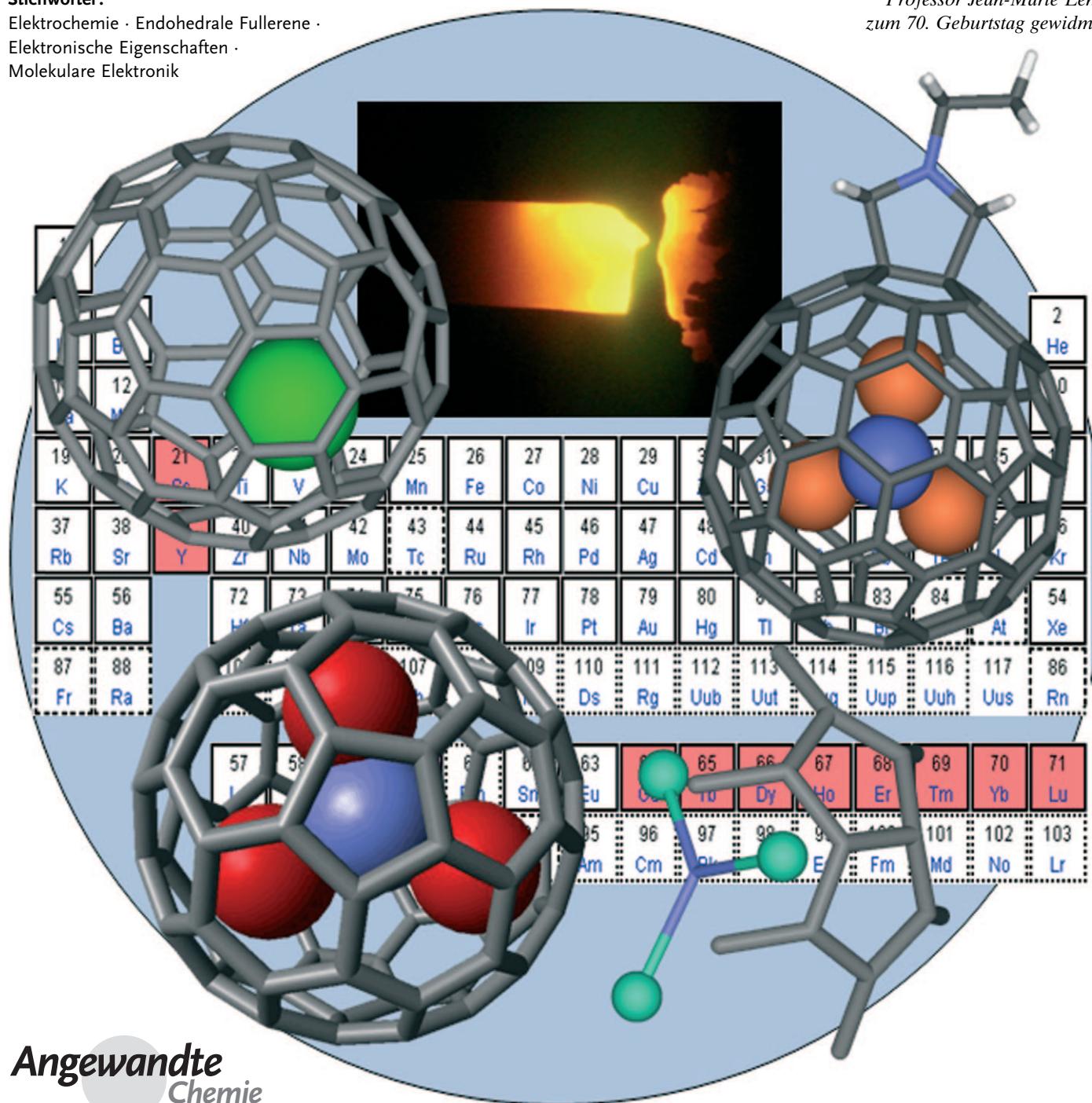
Stichwörter:

Elektrochemie · Endohedrale Fullerene ·

Elektronische Eigenschaften ·

Molekulare Elektronik

Professor Jean-Marie Lehn
zum 70. Geburtstag gewidmet



Sein dem ersten Fund von endohedralen Metallofullerenen (EMFs) hat sich die Suche nach Kohlenstoffkäfigen mit eingeschlossenen Metallen oder kleinen Molekülen rasch zu einem sehr aktiven Forschungsgebiet entwickelt. EMFs weisen besondere elektronische und Struktureigenschaften auf und finden vielfache Anwendungsmöglichkeiten. Noch mehr Potenzial bieten funktionalisierte EMFs, die besser löslich sind und durch Röntgenkristallographie und andere Techniken leicht charakterisiert werden können. Wir geben hier eine Übersicht über das allgemeine Gebiet der EMFs und insbesondere der funktionalisierten EMFs. Wir befassen uns in diesem Aufsatz mit der Struktur und den (elektrochemischen) Eigenschaften dieser faszinierenden Verbindungen und werden auch auf Anwendungen eingehen.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	7651
2. Synthese und Reinigung von endohedralen Metallofullerenen	7651
3. Chemische Funktionalisierung	7656
4. Elektrochemische Eigenschaften	7662
5. Anwendungsmöglichkeiten	7669
6. Zusammenfassung und Ausblick	7671

1. Einleitung

Schon in den Anfängen der Fullerene-Forschung konnte gezeigt werden, dass Fullerene allgemein in der Lage sind, Atome und selbst kleine Moleküle in ihrem Innern zu beherbergen.^[1] Als erstes Metall wurde Lanthan in einem Kohlenstoffkäfig eingeschlossen, darauf folgten weitere Metalle, hauptsächlich aus den Gruppen II und III, sämtliche Lanthanoide sowie Metallnitrid-Cluster, Metallcarbide, Edelgase, Phosphor, Stickstoff und sogar Metalloxide.^[3-13] Abgesehen von der wissenschaftlichen Neugier an der Synthese solcher Verbindungen, bieten EMFs ein breites Eigenschaftsspektrum, das z. B. in den Materialwissenschaften oder der Medizin nützlich sein kann. So wurden z. B. Gadolinium-EMFs als mögliches Kontrastmittel intensiv untersucht.^[8,14,15] Die paramagnetischen und radioaktiven Eigenschaften vieler EMFs sind für Anwendungen in der Medizin interessant.^[16-19] Die kleine HOMO-LUMO-Lücke vieler EMFs und bestimmte elektronische Eigenschaften könnten in der molekularen Elektronik und bei elektronischen Donor-Akzeptor-Systemen zur Anwendung kommen.^[6,8,20-26]

Die besonderen elektronischen Eigenschaften der EMFs, die seit den Anfängen der Metallofullerenforschung bekannt sind, beruhen auf einem Elektronenübertragungsprozess von der eingeschlossenen Spezies auf den Kohlenstoffkäfig.^[2-9,27] Durch diese Elektronenabgabe ist sogar der Einschluss von sehr instabilen Spezies möglich, die auf keinem Wege isolierbar sind.

Die Struktur der Fullerene folgt der Regel der isolierten Pentagone (isolated pentagon rule, IPR). Diese besagt, dass Fullerene mit unmittelbar benachbarten Pentagonen eine höhere Bildungsenergie haben als solche, bei denen die Pentagone voneinander isoliert sind.^[28] Während die Regel für leere Fullerene bislang ausnahmslos zu gelten scheint, wurden bereits mehrere EMFs hergestellt und charakterisiert, deren Kohlenstoffkäfig nicht dieser Regel folgt (Nicht-IPR-Käfige).

Der wichtigste Schritt hin zur Anwendung von EMFs ist die chemische Funktionalisierung.^[29] Das erste EMF-Derivat wurde 1995 von Akasaka und Mitarbeitern hergestellt, die La@C₈₂ mit Disiliran photochemisch zur Reaktion brach-

ten.^[30a] Neben photochemischen Reaktionen wurden Diels-Alder-Reaktionen, 1,3-dipolare Cycloadditionen, die Bingel-Hirsch-Reaktion sowie die Addition freier Radikale und anderer Spezies beschrieben.^[29-90] Die exohedrale Funktionalisierung ebnete auch den Weg zur Charakterisierung vieler Metallofulleren, da funktionalisierte EMFs gewöhnlich einfacher kristallisieren als die nichtfunktionalisierten Vorstufen.^[36,37,39,75] Durch Addition von wasserlöslichen Gruppen gelang die Untersuchung von EMFs und ihren Eigenschaften in biologischen Systemen.^[14-19]

Die Synthese von klassischen EMFs und Metallnitrid-EMFs wurde bereits mehrfach abgehandelt,^[2-9] sodass wir hier nur einen allgemeinen Blick auf die Herstellung solcher Spezies werfen und uns auf die interessantesten elektronischen und Struktureigenschaften der EMFs sowie auf ihre Anwendungsmöglichkeiten konzentrieren wollen. Unser Hauptaugenmerk gilt Nicht-IPR-Strukturen, Metallcarbid- und Metallnitrid-EMFs. Die chemischen und elektronischen Eigenschaften der EMFs werden erstmals zusammenfassend dargestellt.

2. Synthese und Reinigung von endohedralen Metallofullerenen

Nur Tage nach der Entdeckung von C₆₀ sagten Kroto und Mitarbeiter erstmals die Existenz endohedraler Metallofulleren voraus.^[91] Im Massenspektrum einer Probe, die

[*] M. N. Chaur, A. L. Ortiz, Prof. Dr. L. Echegoyen
Department of Chemistry, Clemson University
219 Hunter Laboratories, Clemson, SC 29631-0973 (USA)
Fax: (+1) 864-656-6613
E-Mail: luis@clemson.edu

Dr. F. Melin
Laboratoire de Spectroscopie Vibrationnelle et Electrochimie des Biomolecules, Faculté de Chimie
1 Rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg (Frankreich)

durch Verdampfung von mit LaCl_2 imprägnierten Graphitstäben hergestellt wurde, entdeckten Kroto und Mitarbeiter eine ganze Serie von C_n^+ - und LaC_n^+ -Ionen.^[1] Allerdings gelang es erst 1990 Krätschmer und Mitarbeitern, durch Aufheizen von Graphitstäben an einem Widerstandsheizelement in einer Heliumatmosphäre C_{60} und EMFs in größeren Mengen zu gewinnen.^[2] Seitdem sind viele Methoden für die Herstellung von EMFs ausgearbeitet worden.^[2-9] Am häufigsten kommt eine modifizierte Lichtbogenentladung im Krätschmer-Huffman-Reaktor zur Anwendung. Bei dieser Synthese werden zunächst Graphitstäbe mit dem gewünschten Metalloxid beladen (oder mit einer Kombination von Metalloxiden, wenn gemischte EMFs hergestellt werden sollen), mehrere Stunden getempert und schließlich unter He oder Ar verbrannt.^[2-9]

Zur Herstellung von Metallnitrid-EMFs wird eine Stickstoffquelle hinzugefügt, meist Stickstoff oder Ammoniak.^[93,94] Die erste Methode – bezeichnet als Trimetallnitridtemplat-(TNT)-Methode – wurde durch Dorn und Mitarbeiter bei der Synthese des ersten Metallnitrid-EMF, $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$, eingeführt.^[93] Bei der zweiten Methode, die von Dunsch und Mitarbeitern entwickelt wurde, findet die Synthese in einer reaktiven Ammoniak-Atmosphäre statt (Reaktivgasmethode). Mit der Reaktivgasmethode gelang erstmals die hochselektive Synthese von Metallnitrid-EMFs mit weniger als 5% leeren Fullererenen.^[94] Weitere Synthesemethoden verwenden feste Stickstoffquellen, allerdings sind die EMF-Ausbeuten niedrig und die Reaktionen oft nicht reproduzierbar.^[7-9] Die Abbildung 1 zeigt den Aufbau eines einfachen Lichtbogenreaktors zur EMF-Synthese. Verfeinerte Reaktoren enthalten außerdem Vorrichtungen zur Probensammlung und Probenahme unter anaeroben Bedingungen.



Manuel N. Chaur, geboren 1984 in Cali (Kolumbien), studierte Chemie an der Universidad del Valle (B.Sc. 2006). 2005 absolvierte er einen Forschungsaufenthalt bei Prof. S. Stuart an der Clemson University, wo er sich mit Moleküldynamiksimulationen von Kohlenstoffstrukturen befasste. Zurzeit ist er Doktorand in der Gruppe von Prof. Luis Echegoyen in Clemson und arbeitet an der Synthese und elektrochemischen Charakterisierung von endohedralem Metallofullerenen.



Frederic Melin, geboren 1976 bei Paris, promovierte 2005 an der Universität Straßburg. Es folgte ein Postdoc-Aufenthalt bei Prof. Luis Echegoyen, bevor er 2007 zum Maître de Conférences in Straßburg berufen wurde. Seine Forschungsinteressen gelten der Elektrochemie von Fullererenen, Porphyrinen und Proteinen.

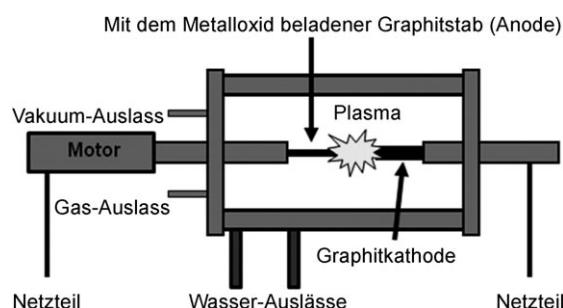


Abbildung 1. Lichtbogenreaktor zur Herstellung von Fullererenen. Die Gasatmosphäre kann reguliert werden, je nach gewünschten EMF.

2.1. EMF-Klassen

Die endohedralem Fullerene können in mehrere Klassen unterteilt werden:

- klassische EMFs ($\text{M}@\text{C}_{2n}$ und $\text{M}_2@\text{C}_{2n}$, M = Metall und 60 2n 88)
- Metallcarbid-EMFs ($\text{M}_2\text{C}_2@\text{C}_{2n}$ und $\text{M}_3\text{C}_2@\text{C}_{2n}$, M = Metall und 68 2n 92)
- Metallnitrid-EMFs ($\text{M}_3\text{N}@\text{C}_{2n}$, M = Metall und 68 2n 96)
- Metalloxid-EMFs ($\text{M}_4\text{O}_2@\text{C}_{80}$)

Die Symmetrie und Struktur der meisten dieser EMFs wurden durch NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallographie ermittelt. Beide Methoden sind besonders dann geeignet, wenn das EMF paramagnetische Metalle oder Cluster enthält. Metallofullerene, die sich einer Röntgenstrukturanalyse entziehen, konnten vielfach durch IR- und Raman-



Angy L. Ortiz, geboren 1982 in Cali (Kolumbien), studierte Chemie an der Universidad del Valle (B.Sc. 2004). Nach einem Forschungsaufenthalt an der Clemson University begann sie 2006 ihre Promotion in der Gruppe von Prof. Luis Echegoyen. Ihr Thema ist die regioselektive Synthese von zwei- und dreifach gegabelten C_{60} -Derivaten und deren Anwendung in der molekularen Elektronik.



Luis Echegoyen, geboren 1951 in Havanna (Kuba), studierte Chemie an der University of Puerto Rico in Rio Piedras (B.Sc. 1971) und promovierte dort 1974. Nach einer Industrietätigkeit bei Union Carbide und mehreren Professuren an den Universitäten von Puerto Rico, Maryland und Miami erhielt er 2002 einen Ruf an das Department of Chemistry der Clemson University in South Carolina. Seine Forschungsinteressen gelten der Fullerenzchemie, der Elektrochemie und der supramolekularen Chemie mit besonderem Schwerpunkt auf molekularer Elektronik und endohedralem Fullererenen.

Spektroskopie mit unterstützenden DFT-Rechnungen charakterisiert werden.^[2,7-8]

2.1.1. Klassische EMFs

Wie schon erwähnt, schlugen Kroto und Mitarbeiter 1985 erstmals die Existenz von endohedralen Metallofullerenen vor,^[1] allerdings dauerte es bis 1995, bevor die erste strukturelle Charakterisierung eines EMF gelang (durch Synchrotron-Pulverdiffraktometrie und Anwendung der Maximum-Entropie-Methode(MEM)/Rietveld-Analyse).^[95] Seither konnten mehrere EMF-Typen mit bis zu vier eingeschlossenen Metallen isoliert und durch Massenspektrometrie (MS), UV/Vis-NIR-Spektroskopie, Cyclovoltammetrie (CV), Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS), Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektroskopie, DFT-Rechnungen, NMR-Spektroskopie und weitere Techniken charakterisiert werden.^[2-8]

Die am häufigsten vorkommende Gruppe klassischer EMFs sind die $M@C_{82}$ -Spezies, die bereits in mehreren Übersichten behandelt wurden.^[2-6] Das erste Beispiel war $La@C_{82}$, danach folgten $Y@C_{82}$, $Sc@C_{82}$ und weitere Lanthanoid@ C_{82} .^[2-6] Die chemische Funktionalisierung dieser EMFs und ihre elektronischen Eigenschaften werden in den Abschnitten 3 und 4 erörtert.

2.1.2. Metallcarbid-EMFs

Einen speziellen Fullerentyp bilden die Metallcarbid-EMFs (Abbildung 2). Die erste strukturelle Charakterisierung einer solchen Spezies erfolgte 2001 durch Shinohara et al.^[96] Zur Bestimmung der endohedralen Sc_2C_2 -Einheit im Innern des C_{84} - D_{2d} -Kohlenstoffkäfigs wurden ^{13}C -NMR- und Synchrotron-Röntgenstrukturanalysen verwendet.^[96] Die Verbindung war schon in einer früheren Studie isoliert worden, wurde damals aber für $Sc_2@C_{86}$ (Isomer I) gehalten.^[97] Auf ähnliche Weise führten theoretische Studien, ^{13}C -NMR- und verfeinerte Röntgenstrukturanalysen zur Identifizierung weiterer Metallcarbid-EMFs wie $Y_2C_2@C_{82}$ (Isomere C_s , C_{2v} und C_{3v}), $Ti_2C_2@C_{78}$ (D_{3h}), $Sc_2C_2@C_{68}$ (C_{2v}), $Sc_2C_2@C_{82}$ (C_{3v}), $Sc_3C_2@C_{80}$ (I_h) und $Gd_2C_2@C_{92}$ (D_3).^[36,37,98-106] Nur in einem einzigen Fall – beim $Sc_2C_2@C_{68}$ (C_{2v}) – wurde ein Nicht-IPR-Käfig nachgewiesen.^[104]

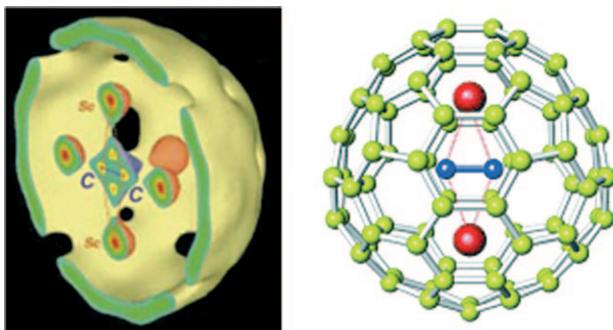


Abbildung 2. Links: Halbschnitt der Äquikonturoberfläche (1.9 eÅ³) der MEM-Ladungsdichte von $Sc_2C_2@C_{84}$. Rechts: Struktur von $Sc_2C_2@C_{84}$ (Synchrotron-Pulverdiffraktometrie und ^{13}C -NMR-Spektroskopie).^[96]

Kristallographische Daten und Berechnungen sprechen klar dafür, dass die stabilste Geometrie der Metallcarbid-Einheit einer gebogenen Struktur entspricht. In dieser Konformation wurde im $Sc_2C_2@C_{84}$ die Länge der C-C-Bindung zu 0.127 nm bestimmt, was dem Abstand von zwei Kohlenstoffatomen mit Dreifachbindung entspricht.^[37] Mithilfe von ^{13}C -angereicherten Proben ermittelten Nagase et al. die chemische Verschiebung der C_2 -Einheit in $Sc_2C_2@C_{84}$ (D_{2d}) (249.2 ppm), $Sc_2C_2@C_{82}$ (C_{3v}) (253.2 ppm) und $[Sc_3C_2@C_{80}]$ (I_h) (328.3 ppm).^[107] Die ausgesprochene Tieffeldverschiebung wurde mit den beiden Sc^{3+} -Ionen und dem dianionischen Charakter der C_2 -Einheit erklärt.

Ein besonderes Metallcarbid-EMF ist $Sc_3C_2@C_{80}$,^[36] das als einziges drei Metallatome enthält. Es wurde erstmals 1994 beschrieben und zeigte eine gut aufgelöste Hyperfeinaufspaltung mit 22 äquidistanten Peaks, was auf die Äquivalenz der drei Sc-Atome im Kohlenstoffkäfig zurückgeführt wurde.^[108] Nagase et al. präsentierten 2005 eine chemische Funktionalisierung dieses EMF und wiesen dabei nach, dass es sich tatsächlich um ein Metallcarbid handelt.^[36]

Poblet und Mitarbeiter untersuchten die Elektronenstruktur von Metallcarbid-EMFs wie $M_2C_2@C_{82}$ ^[109] und postulierten, dass leere Käfige mit großer (LUMO3)-(LUMO2)-Lücke leichter die M_2C_2 -Einheit einbauen können, weil die Ladungsübertragung von formal vier Elektronen des Clusters in das LUMO1 und LUMO2 des Kohlenstoffkäfigs eine Stabilisierung hervorruft. Dementsprechend sollte beim Isomer 85 mit D_3 -symmetrischem C_{92} -Käfig die Aufnahme eines M_2C_2 -Clusters energetisch günstiger sein, was durch die Synthese von $Gd_2C_2@C_{92}$ (D_3) auch bestätigt wurde.^[106]

2.1.3. Metallnitrid-EMFs

Ohne Zweifel gehören diese relativ neuen Verbindungen, die erst vor zehn Jahren entdeckt worden sind, zu den interessantesten EMFs. Die recht hohen Ausbeuten, die Dorn und Mitarbeiter bei der Synthese von $Sc_3N@C_{80}$ erhielten,^[93] lassen auf eine hohe Stabilisierung infolge der Elektronenübertragung vom internen Cluster auf den Kohlenstoffkäfig schließen. Weder der Metallnitrid-Cluster noch der C_{80} - I_h -Kohlenstoffkäfig konnten einzeln hergestellt werden. Zusammen bilden sie aber eine sehr stabile Verbindung, die in größeren Ausbeuten isoliert wird als der leere C_{84} -Käfig, der bei Lichtbogenentladungen als das dritthäufigste Fullerene anfällt.^[93] Auch kleinere Sc_3N -EMFs wurden synthetisiert, darunter $Sc_3N@C_{68}$, $Sc_3N@C_{78}$ und zwei Isomere von $Sc_3N@C_{80}$ mit I_h -Symmetrie (als Hauptprodukt) und mit D_{5h} -Symmetrie.^[7-9, 93, 110]

Experimentelle und theoretische Befunde sprechen dafür, dass der Metallnitrid-Cluster sechs Elektronen an den Kohlenstoffkäfig abgibt. Auf dieser Grundlage erklärten Poblet und Mitarbeiter die Bildung von $Sc_3N@C_{68}$, $Sc_3N@C_{78}$ und $Sc_3N@C_{80}$ und zeigten, dass nur bestimmte Käfigisomere die bevorzugte Molekülorbitalverteilung aufweisen, um die ankommenden Elektronen aufzunehmen.^[111] Das Ionenmodell konnte zur Vorhersage möglicher Wirtkäfige für Metallnitrid-Cluster genutzt werden, wobei eine verallgemeinerte Stabilisierungsregel besagt, dass nur Fullerene mit ausreichend großer (LUMO + 3)-(LUMO + 4)-Lücke zur Aufnahme des

Clusters befähigt sind. Basierend auf der Stabilität des hexaanionischen Zustands analysierten Dunsch und Popov die Strukturen größerer Metallnitrid-EMFs, und sie konnten damit die Symmetrien von Metallnitrid-EMFs vorhersagen (die später experimentell bestätigt wurden).^[112]

Vor kurzem wurden Metallnitrid-EMFs mit Lanthanoiden und Metallen der Gruppe III in Form homogener oder gemischter Metallnitrid-EMFs hergestellt. Eine breite Verteilung von Käfiggrößen wird beobachtet, von C_{68} bis C_{104} .^[7-9,93,113,114] Scandium mit seinem sehr kleinen Ionenradius bildet auch einen kleinen Nitrid-Cluster, der perfekt in den C_{80} - I_h -Käfig passt. Diese ausgezeichnete Passform und dazu die Stabilisierung infolge der Elektronenübertragung vom Cluster auf den Kohlenstoffkäfig haben dazu geführt, dass $Sc_3N@C_{80}$ das bislang am häufigsten vorkommende EMF ist.^[7-9,93] Ein größerer Metallionenradius führt zu geringeren Ausbeuten, der C_{80} -Käfig bleibt aber zunächst noch bevorzugt. Nach Gadolinium ändert sich dann der Trend: Mit wachsender Metallionengröße nimmt die Ausbeute leicht zu, und Metallnitride von Neodym, Praseodym und Cer bevorzugen den C_{88} -Kohlenstoffkäfig. Lanthannitrid bevorzugt den C_{96} -Käfig (Abbildung 3).^[113,114] Massenspektren der $La_3N@C_{2n}$ -Familie zeigen, dass am häufigsten nach C_{96} der

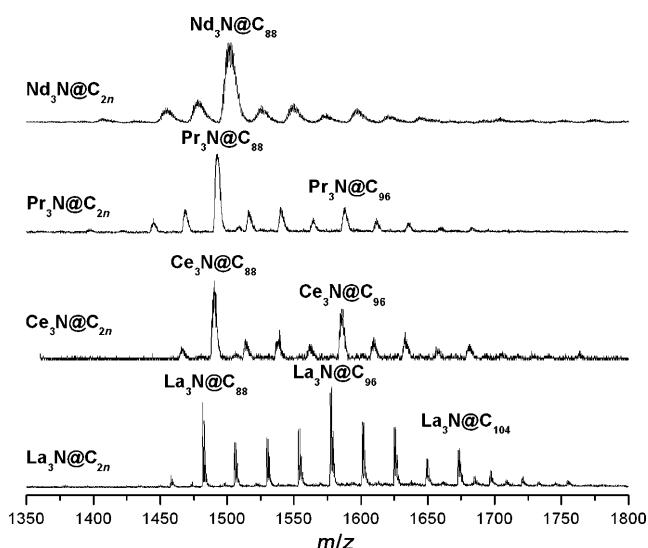


Abbildung 3. Massenspektren von Metallnitrid-EMFs mit Nd, Pr, Ce und La und ihren Fullerene-Käfigen.

C_{104} -Käfig vorkommt. Offenbar erhöht sich mit zunehmender Größe des internen Clusters die bevorzugte Käfiggröße um jeweils acht Kohlenstoffatome. Warum die Zunahme in solchen diskreten Schritten erfolgt, ist bisher nicht verstanden.^[9,113]

2.1.4. Metalloxid-EMFs

Kürzlich berichteten Stevenson und Mitarbeiter über die Synthese eines EMF, das einen Metalloxid-Cluster aus sechs Atomen beherbergt, $Sc_4(\mu_3-O)_2@C_{80}$ (I_h). Zur Synthese dieses EMF wurden mit Scandiumoxid beladene Graphitstäbe in Gegenwart von Helium und etwas Luft verdampft. Die

Zugabe von Kupfernitrat zu den beladenen Stäben verbesserte die Ausbeute beträchtlich. Hochauflösende Massenspektren ließen noch zwei weitere Metalloxid-EMFs mit den allgemeinen Formeln $C_{80}O_2Sc_4$ und $C_{80}O_3Sc_4$ erkennen. Die Abbildung 4 zeigt die aus kristallographischen Daten ermittelte Struktur von $Sc_4(\mu_3-O)_2@C_{80}$ (I_h).^[110]

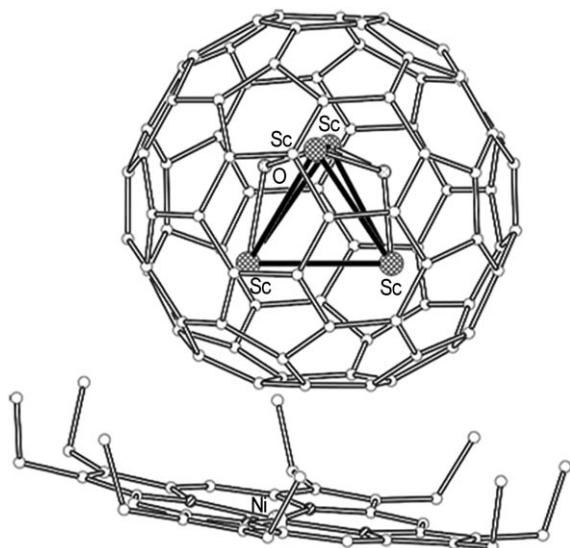


Abbildung 4. Struktur des Metallofullerenen $Sc_4(\mu_3-O)_2@C_{80}[I_h]\text{-Ni}^{II}\text{-}(oep)\text{-}2C_6H_6$ (oep = Octaethylporphyrin). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [10]. Copyright 2008 American Chemical Society.

2.2. Nicht-IPR-EMFs

Fullerenstrukturen folgen normalerweise die IPR, und Verletzungen der Regel führen zu einer höheren Spannungsenergie. Aus diesem Grund sollten die fünfgliedrigen Ringe von sechsgliedrigen Ringen umgeben sein.^[28] Die Situation ändert sich aber, wenn Metalle oder metallische Cluster in den Käfig eingeschlossen werden, und in diesem Fall ist auch die Synthese von Nicht-IPR-EMFs möglich. Die ersten Beispiele von EMF-Käfigen mit fusionierten Penta- und Hexagonalen Ringen waren $Sc_2@C_{66}$ ^[115] und $Sc_3N@C_{68}$ (D_3 :6140).^[110] Es folgten $Sc_2C_2@C_{68}$ (C_{2v} :6073), $Sc_3N@C_{70}$ (C_{2v} :7854), $La_2@C_{72}$ (D_2 :10611), $La@C_{72}$, $DySc_2N@C_{76}$ (C_s :17490), $Gd_3N@C_{82}$ (C_s :39663) und $M_3N@C_{84}$ (C_s :51365) ($M = Gd, Tb, Tm$).^[75b,104,116-121] Laut spektroskopischen Befunden und DFT-Rechnungen bilden auch die Hauptisomere von $Dy_3N@C_{78}$ und $Tm_3N@C_{78}$ Nicht-IPR-Käfige der Symmetrie C_{2h} :22010.^[122] Daneben auch $Ce_2@C_{72}$ ebenso wie $La_2@C_{72}$ (D_2 -Symmetrie).^[123] Interessant ist, dass mit zunehmender Größe des Fulleren die Zahl der fusionierten Pentagonsysteme abnimmt: Beispielsweise enthält $Sc_3N@C_{68}$ (D_3 :6140) drei fusionierte Pentagonsysteme, $Gd_3N@C_{82}$ (C_s :39663) und $M_3N@C_{84}$ (C_s :51365) ($M = Gd, Tb, Tm$) enthalten dagegen nur eines (Abbildung 5).

Kristallographische Daten und Berechnungen belegen, dass zwischen den eingeschlossenen Metallen und den fusionierten Pentagonsystemen eine starke Wechselwirkung besteht. Die

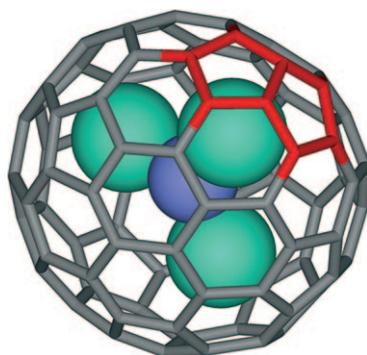


Abbildung 5. Nicht-IPR-Struktur von $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{84}$ ($\text{C}_5:51365$). Das fusionierte Pentagonsystem ist rot markiert.

Elektronendichte, die vom Metall oder Metallcluster abgegeben wird, ist dabei hauptsächlich im fusionierten Pentagonsystem lokalisiert, das dadurch aromatischer und infolgedessen stabiler wird. Akasaka und Mitarbeiter untersuchten die chemische Reaktivität von $\text{La}_2@\text{C}_{72}$ und wiesen nach, dass die zur [5,5]-Bindung benachbarten C-C-Bindungen des fusionierten Pentagonsystems eine höhere Elektronendichte als die übrigen C-C-Bindungen des Fullerenkäfigs aufweisen. Die [5,5]-Bindung selbst weist dagegen die niedrigste Elektronendichte auf.^[40b] In der Abbildung 6 ist die HOMO/

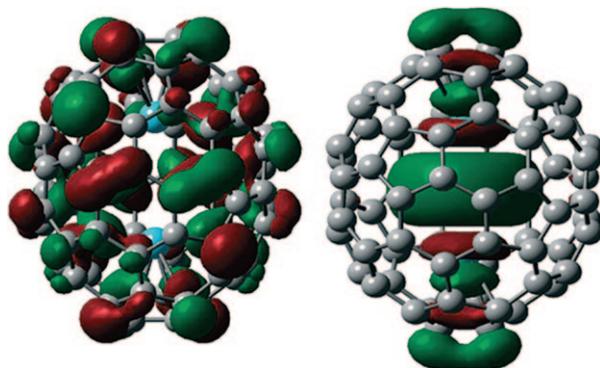


Abbildung 6. HOMO (links) und LUMO (rechts) von $\text{La}_2@\text{C}_{72}$. Wiedergabe mit Genehmigung von Lit. [40b]. Copyright 2008 American Chemical Society.

LUMO-Verteilung von $\text{La}_2@\text{C}_{72}$ dargestellt. Aus der Orbitalverteilung ist zu erkennen, dass das HOMO hauptsächlich auf dem Kohlenstoffkäfig lokalisiert ist, dabei aber nicht die beiden zu den fusionierten Pentagonen gehörenden [5,5]-Bindungen beinhaltet. Zum LUMO gehören die beiden La-Atome und die zwei [5,5]-Bindungen. Wie Akasaka und Mitarbeiter erläutern,^[40b,c] verhelfen diese spezifischen Merkmale fusionierter Pentagonsysteme zur einem besseren Verständnis der Reaktivität von Nicht-IPR-EMFs.

2.3. Reinigung von EMFs

EMF-Isomere und EMFs unterschiedlicher Käfiggrößen werden klassischerweise durch Hochleistungsflüssigkeits-

chromatographie (HPLC) auf Fullerene-spezifischen Säulen wie Buckyprep, Buckyprep-M, Buckyclutcher, PBB und PYE getrennt. Geläufige Verfahrensweisen sind das Hintereinanderschalten von Säulen, Mehrstufentrennungen oder Recycling-HPLC-Verfahren.^[2-9] Die Abbildung 7 zeigt einige gängige stationäre Phasen, die zur Trennung von EMFs in HPLC-

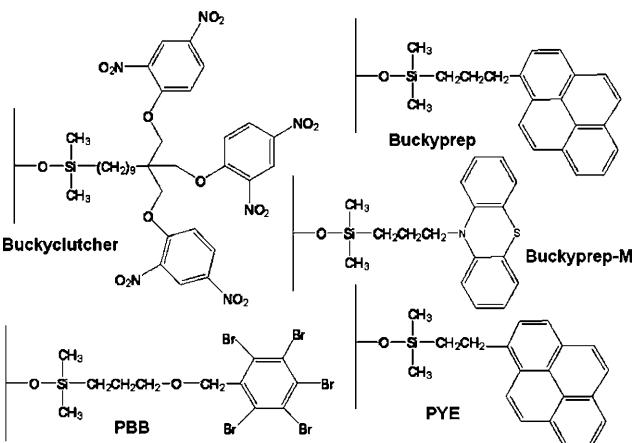


Abbildung 7. Gängige stationäre Phasen für die Trennung von EMFs auf HPLC-Säulen.

Säulen verwendet werden. Obwohl sich die HPLC mit der Zeit zur leistungsfähigsten Technik zur Trennung von EMFs entwickelt hat, ist dieses Trennverfahren in der Regel zeitaufwändig und teuer. Das liegt vor allem daran, dass die Primärarußextrakte die rund 100-fache Menge an leeren Käfigen (C_{60} , C_{70} , ...) als an EMFs enthalten. Außerdem haben Isomerengemische häufig sehr ähnliche Retentionszeiten, was sehr lange Trennzeiten und die Verwendung vielstufiger Verfahren erfordert. Viele Forschungsgruppen versuchen daher, die HPLC möglichst zu vermeiden.

2.3.1. Andere Reinigungsmethoden für EMFs

Andere Reinigungsmethoden als die HPLC sind aus den oben genannten Gründen erstrebenswert, bislang aber nur wenig verfügbar. Eine der ersten Methoden ist die Extraktion der EMFs aus dem Primäraruß mit verschiedenen Lösungsmitteln wie DMF, Pyridin oder Lösungsmittelmischungen. Weitere Methoden umfassen elektrochemische und chemische Verfahren für die Abtrennung der EMFs aus dem Rußextrakt. Hierbei nutzt man die relativ große HOMO-LUMO-Lücke leerer Fullerene wie C_{60} und C_{70} : EMFs werden leichter oxidiert oder reduziert als die leeren Fullerene und können anschließend mit polaren Lösungsmitteln extrahiert und wiederum reduziert oder oxidiert werden. Man erhält neutrale EMFs, die durch HPLC leicht getrennt werden können.^[66,124]

Dorn und Mitarbeiter stellten 2005 ein Verfahren vor, das die Abtrennung und Isolierung von Metallnitrid-EMFs aus Gemischen mit anderen im Lichtbogen erzeugten Fullerenen ermöglicht.^[47a] Als stationäre Phase dient ein Cyclopentadien-funktionalisiertes Harz, das während des Säulendurchlaufs eine Diels-Alder-Reaktion mit den Fullerenen eingeht.

Da leere Fullerene und klassische EMFs reaktiver sind als Metallnitrid-EMFs, verbleiben erstere länger in der Säule, und die Metallnitrid-EMFs eluieren zuerst. Der besondere Vorteil der Methode liegt darin, dass klassische EMFs von Metallnitrid-EMFs abgetrennt werden können. Allerdings liegen die verbleibenden Metallnitrid-EMFs noch als Isomergemisch und in unterschiedlicher Größe vor und müssen durch HPLC weiter gereinigt werden. Mit dieser Chromatographiemethode isolierten Dorn und Mitarbeiter aus einem Isomergemisch (D_{5h} und I_h) von $M_3N@C_{80}$ ($M = Sc$ und Lu) das I_h -Isomer.^[47b] Die Isolierung gelang, weil das D_{5h} -Isomer ($M = Sc$ und Lu) etwas reaktiver ist als das I_h -Isomer: Nach drei Wochen Reaktionszeit mit dem Cyclopentadien-funktionalisierten Harz war sämtliches D_{5h} -Isomer entfernt. Im Prinzip besteht die Möglichkeit, das D_{5h} -Isomer durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid zurückzugewinnen. Dies führte jedoch zu einer Isomerenmischung von D_{5h} und I_h (die beide reagiert hatten). Erst durch mehrfache Wiederholung war es möglich, reines D_{5h} -Isomer zu gewinnen. Die Methode hat also den Haken, dass reine Proben des D_{5h} - und I_h -Isomers erst nach mehreren Wochen zur Verfügung stehen. Kürzlich berichteten Dorn und Mitarbeiter von einer anderen Trennmethode, bei der ebenfalls leere Fullerene selektiv eine Diels-Alder-Reaktion eingehen, während das Metallnitrid-EMF nicht reagiert.^[47c]

Echegoyen und Mitarbeiter stellten 2005 eine elegante elektrochemische Methode zur Trennung der I_h - und D_{5h} -Isomere von $Sc_3N@C_{80}$ vor,^[125] die den großen Unterschied im ersten Oxidationspotential (270 mV) der beiden Isomere nutzt. Zunächst wurde das D_{5h} -Isomer mit einem geeigneten Reagens selektiv oxidiert und das I_h -Isomer im neutralen Zustand belassen. Bei Kontakt der Mischung mit Kieselgel adsorbierte das oxidierte Isomer dann irreversibel, und das I_h -Isomer konnte als Reinsubstanz eluiert werden. Im gleichen Jahr berichteten ebenfalls Echegoyen und Mitarbeiter von einer anderen Trennmethode für das I_h -Isomer von $Sc_3N@C_{80}$ durch selektive Synthese von *N*-Ethylpyrrolidino- $Sc_3N@C_{80}$.^[53,61] Hierbei reagiert unter bestimmten Reaktionsbedingungen nur das I_h -Isomer, auch in der Gegenwart von $Sc_3N@C_{78}$. Aus dem isolierten Pyrrolidino-Addukt kann durch Erhitzen mit Maleinsäureanhydrid unter Rückfluss das reine I_h -Isomer zurückgewonnen werden. Später beschrieben Stevenson und Mitarbeiter ein Verfahren („stir and filter“) zur Abtrennung des D_{5h} -Isomers, das die höherere Reaktivität dieses Isomers gegenüber dem I_h -Isomer nutzt.^[126] Dieselbe Gruppe berichtete 2007 über die selektive Synthese von $Sc_3N@C_{80}$ durch Einbringen von Plasma-Additiven in die beladenen Stäbe (CAPTEAR-Methode; „chemically adjusting plasma temperature, energy, and reactivity“).^[127a] Die Ergebnisse des CAPTEAR-Experiments sind in Abbildung 8 dargestellt. Bei einem bestimmten Anteil Kupfer-Additiv wird ausschließlich $Sc_3N@C_{80}$ (I_h) erhalten. Später untersuchte die Forschungsgruppe auch die Wirkung von Kupfer auf die Ausbeute von Metallnitrid-EMFs.^[127b]

Trotz dieser alternativen Ansätze stützt sich die Isolierung der EMFs nach wie vor stark auf HPLC-Verfahren. Die wichtigsten Nicht-HPLC-Verfahren für klassische EMFs sind die Extraktion aus dem Ruß mit verschiedenen Lösungsmitteln und/oder die Reduktion/Oxidation des Rußes. Allerdings

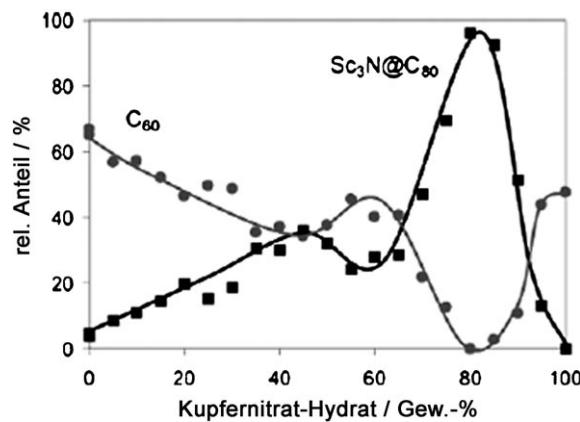


Abbildung 8. Prozentuale Anteile der verschiedenen Fullerensorten, aufgetragen gegen die Konzentration an $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5 H_2O$ im CAPTEAR-Experiment. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [127a]. Copyright 2007 American Chemical Society.

führen auch diese Ansätze zu schlecht reproduzierbaren Ergebnissen und niedrigen Extraktionsraten, weil am Ende immer noch eine HPLC benötigt wird. Im Fall der Metallnitrid-EMFs konzentrierten sich die Arbeiten auf die Trennung der D_{5h} - und I_h -Isomere von $Sc_3N@C_{80}$, die durch HPLC sehr schwierig ist,^[128] weniger jedoch auf die Abtrennung von größeren Kohlenstoffkäfigen oder anderen Isomeren. Es besteht sogar das Risiko, dass diese größeren Käfige während des Reinigungsvorgangs ganz verloren gehen. Die chemische Abtrennung der Metallnitrid-EMFs von anderen Fullerenen (leeren Käfigen und klassischen EMFs) an Cyclopentadien-funktionalisiertem Harz bietet den Vorteil, dass die resultierende EMF-Probe völlig frei ist von leeren Fullerenen, was die Trennungszeit durch die HPLC verkürzt. Ein in diesem Zusammenhang eleganter Ansatz ist das von Dunsch und Mitarbeitern beschriebene Reaktivgasverfahren, das die Bildung von leeren Käfigen und klassischen EMFs von vornherein unterdrückt.^[7-9] Insgesamt scheint klar, dass weitere Forschungen über Nicht-HPLC-Methoden zur Reinigung und Isolierung von EMFs nötig sind.

3. Chemische Funktionalisierung

Nach der Synthese und Isolierung einer EMF-Probe liegt das Hauptinteresse vieler Forscher in der chemischen Funktionalisierung. Zwei Hauptziele werden dabei verfolgt: 1) Die Charakterisierung von Verbindungen, die nicht isoliert oder durch Spektroskopie und Röntgenkristallographie untersucht werden können, soll ermöglicht werden. 2) Neue Materialien sollen erzeugt werden, die für Anwendungen z.B. in der Optik, der molekularen Elektronik oder der Medizin interessant sind. Dieser Abschnitt fasst die verschiedenen Möglichkeiten zur exohedralem Modifizierung von EMFs zusammen, beginnend mit dem 1995 von Akasaka und Mitarbeitern funktionalisierten $La@C_{82}$ -Derivat.^[30a] Gebräuchliche Funktionalisierungsreaktionen sind die Diels-Alder-Reaktion, 1,3-dipolare Cycloadditionen, die Bingel-Hirsch-Reaktion, photochemische Reaktionen, Reaktionen mit freien Radikalen und andere Additionsreaktionen.

Auch wenn diese Reaktionen schon einen Aufschluss über die chemischen Eigenschaften von EMFs gegeben haben, steht eine vollständige Untersuchung der Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen von EMFs bislang noch aus. In organischen Funktionalisierungen erweisen sich EMFs als recht reaktiv, wobei normalerweise Mehrfachaddukte oder eine große Zahl regioisomerer Monoaddukte erhalten werden. In wenigen Fällen wurde allerdings auch eine bemerkenswerte Regioselektivität sowohl bei Mono- als auch bei Bisaddukten beobachtet, die von der Art des eingeschlossenen Metalls oder Metallclusters abhängig war. Die Isolierung der erhaltenen Isomere ist generell nicht einfach – besonders bei Mehrfachaddukten –, was das Studium ihrer Eigenschaften sehr behindert.

Etliche Studien befassten sich mit dem I_h -Isomer des C_{80} -Käfigs. Wegen der hohen Symmetrie dieses Käfigs sind nur zwei Reaktionszentren für die [1,2]-Addition (d. h. die Addition an zwei benachbarte C-Atome) verfügbar (Abbildung 9). Hierbei handelt es sich um die Doppelbindungen an den Verknüpfungsstellen zwischen einem fünf- und einem sechsgliedrigen Ring ([5,6]-Verknüpfung) und zwischen zwei

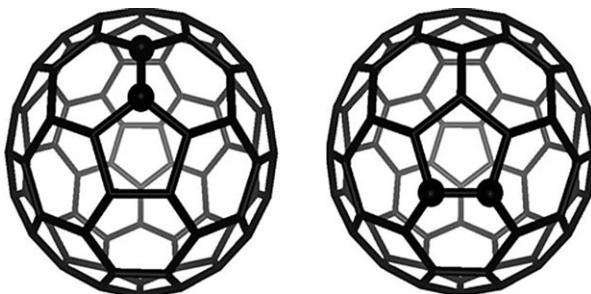


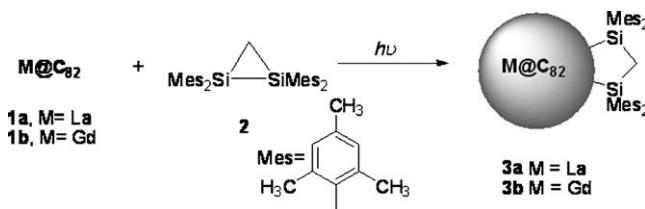
Abbildung 9. Verfügbare Reaktionszentren für die [1,2]-Addition an den I_h - C_{80} -Käfig. Links: die [6,6]-Verknüpfung; rechts: die [5,6]-Verknüpfung.

sechsgliedrigen Ringen ([6,6]-Verknüpfung). Auch über [1,4]-Additionen (d. h. Additionen an zwei gegenüberliegende C-Atome eines sechsgliedrigen Rings) wurde berichtet. IPR-Käfige von niedrigerer Symmetrie weisen mehrere [5,6]- oder [6,6]-Additionsstellen auf, sodass die Funktionalisierung gewöhnlich zu einem Gemisch mehrerer Monoaddukte führt, die schwierig zu isolieren und zu charakterisieren sind.

3.1. Photochemische Reaktionen

3.1.1. Silylierungen

Akasaka und Mitarbeiter beschrieben 1995 die erste Funktionalisierung eines EMF, $La@C_{82}$ (**1a**), durch die Verwendung von 1,1,2,2-Tetrakis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,2-disiliran (**2**) (Schema 1).^[30] Eine entlüftete Lösung von **1a** und **2** in Toluol wurde in einem verschlossenen Rohr bei 20°C mit einer Halogenlampe bestrahlt, worauf sich eine 1:1-Mischung isomerer Monoaddukte **3a** bildete. Diese wurden durch FAB-MS und ESR-Spektroskopie charakterisiert. Mit den gleichen Reaktionsbedingungen wurde später auch die analoge Verbindung $Gd@C_{82}(Mes_2Si)_2CH_2$ (**3b**) erhalten.^[31] Das Monoaddukt **3b** entstand auch, wenn **1b** und **2** in Toluol bei 80°C



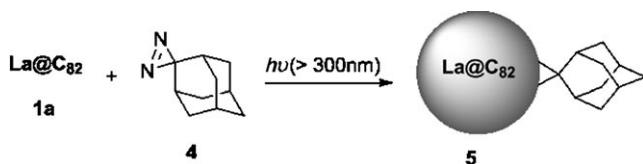
Schema 1. Photochemische Reaktion von $M@C_{82}$ (M = La, Gd) mit Disiliran.

1 h erhitzt wurden.^[31] Um zu verstehen, warum die Addition unter thermischen Bedingungen abläuft, die für C_{82} , C_{60} und C_{70} verboten sind, untersuchten ebenfalls Akasaka et al. die photochemische und thermische Reaktion von **1a** mit einem Derivat eines anderen Elements der Gruppe IV, nämlich 1,1,2,2-Tetrakis(2,6-diethylphenyl)-1,2-digermiran [(Dep_2Ge) $_2CH_2$]. Unter beiden Bedingungen entstand das Monoaddukt $La@C_{82}[(Dep_2Ge)_2CH_2]$, das durch MS und ESR-Spektroskopie charakterisiert wurde. Die Reaktivität von $La@C_{82}$ wurde auf dessen höhere Elektronenaffinität (stärkere Elektronenakzeptoreigenschaften) und niedrigeres Ionisierungspotential (stärkere Elektronendonoreigenschaften) im Vergleich zu leeren Fullerenen zurückgeführt.^[32] Die endohedrale Dotierung mit einem Metall schien somit die exohedrale Reaktivität des Kohlenstoffkäfigs zu steuern. In späteren Arbeiten beschrieben Akasaka und Mitarbeiter auch die bissilylierten Monoaddukte von $Pr@C_{82}$,^[33a] $Ce@C_{82}$,^[33b] $Y@C_{82}$,^[33c] $Sc_3N@C_{80}$ ^[33c,d] und $Ce_2@C_{78}$.^[33e]

Akasaka et al. untersuchten 2005 die chemischen Reaktivitäten des Kations und Anions von $M@C_{82}$ (M = Y, La, Ce). Eine Lösung von $M@C_{82}$ in *ortho*-Dichlorbenzol (*o*-DCB) wurde bei Raumtemperatur unter Argon mit einem kleinen Überschuss von entweder Natriumthiomethoxid (zur Reduktion) oder Tris(4-bromphenyl)aminium-hexachlorantimonat (zur Oxidation) versetzt. Bei der anschließenden photochemischen Reaktion der $M@C_{82}$ -Ionen mit **2** bildeten sich 1:1-Addukte der Spezies $[M@C_{82}]^+SbCl_6^-$. Dies zeigte, dass eine vorherige Oxidation geeignet ist, um die Reaktivität von $M@C_{82}$ -Käfigen zu erhöhen. Ein Produkt der reduzierten Spezies $[M@C_{82}]Na^+$ wurde hingegen nicht beobachtet, was bedeutet, dass eine vorherige Reduktion die Reaktivität von $M@C_{82}$ -Käfigen in photochemischen Umsetzungen ab schwächt.^[34]

3.1.2. Carben-Additionen

Akasaka und Mitarbeiter berichteten 2004 über die regioselektive Addition von 2-Adamantan-2,3-[3H]-diazirin (Ad; **4**) an **1a** unter Bildung des paramagnetischen Monoaddukts **5** (Schema 2). Eine entgaste Lösung von **1a** und überschüssigem **4** in 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB)/Toluol wurde in einem verschlossenen Rohr mit einer Hochdruck-Quecksilberlampe bestrahlt, und das Monoaddukt **5** wurde durch MALDI-TOF-MS, HPLC, ESR-Spektroskopie und Röntgenkristallographie charakterisiert. Die Kristallstruktur zeigte, dass sich das La-Atom nahe der Additionsstelle befindet.^[35a,b] In einer weiteren Studie bestimmten Akasaka, Nagase et al. die Struktur von Sc_3C_{82} , indem sie das mit **4**



Schema 2. Carben-Addition an La@C_{82} .

funktionalisierte Derivat durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallstrukturanalyse untersuchten. Tatsächlich deckte die Kristallstruktur auf, dass es sich um das Metallcarbid-EMF $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ handelte, und nicht etwa um $\text{Sc}_3@\text{C}_{82}$ (das in theoretischen Studien vorhergesagt worden war).^[36] Die gleiche Additionsreaktion wurde zur Charakterisierung des Metallcarbid-EMF $[\text{5,6-}]\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}(\text{Ad})$ (C_1) genutzt.^[37] Die Synthese zweier Adamantyliden-Derivate von $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ (C_s) wurde ebenfalls beschrieben, wodurch die theoretische Vorhersage bestätigt wurde, dass $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ zwei elektronenreiche Bindungen aufweist, die mit **4** in Reaktion treten können.^[38] Eine Kristallstrukturanalyse von $\text{Gd@C}_{82}(\text{Ad})$ ergab, dass sich das Gd-Atom außerhalb nahe dem hexagonalen Ring entlang der C_2 -Achse des $\text{C}_{82}\text{C}_{2v}$ -Käfigs befindet (entgegen einem früheren Strukturvorschlag).^[39] Auch die thermische und photochemische Reaktion von $\text{La}_2@\text{C}_{78}$ mit **4** wurde beschrieben, wobei vier bzw. sieben isomere Monoaddukte entstehen. Die Additionen fanden sowohl an der [5,6]- als auch der [6,6]-Verknüpfung am Pol und am Äquator statt. Die Kristallstruktur eines der Isomere ließ eine offene Struktur mit den beiden La-Atomen auf der C_3 -Achse von $\text{La}_2@\text{C}_{78}$ (D_{3h}) erkennen.^[40a]

In einer neueren Studie beschrieben Akasaka und Mitarbeiter die Reaktivität des Nicht-IPR-EMF $\text{La}_2@\text{C}_{72}$ (D_2 :10611), das zwei fusionierte [5,5]-Pentagone an den Fulleropolen enthält. Unter Photolyse reagierte $\text{La}_2@\text{C}_{72}$ mit **4** zu sechs isomeren Monoaddukten,^[40b] und nach längeren Reaktionszeiten wurden mindestens 15 Bisaddukte beobachtet.^[40c] Die beiden Addenden waren interessanterweise im Bereich der fusionierten Pentagone an beiden Seiten des C_{72} -Käfigs lokalisiert. Obwohl die [5,5]-Bindungen die stärkste sterische Spannung haben, sind sie am wenigsten reaktiv, und die Additionen laufen stattdessen an den benachbarten Bindungen ab. Dieses Verhalten wurde einer Stabilisierung der [5,5]-Bindungen durch die La-Atome zugeschrieben.^[40]

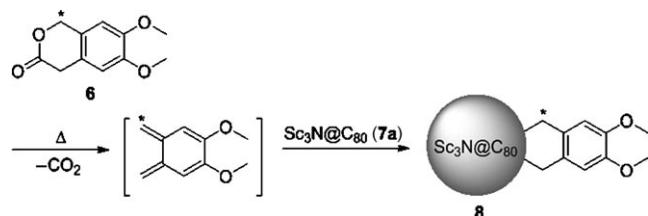
3.1.3. Verschiedene Reaktionen

Shinohara und Mitarbeiter beschrieben 2002 eine Perfluoralkylierung von La@C_{82} (C_s) mit dem Zweck, die Löslichkeit in hoch fluorierten Kohlenstoffen zu erhöhen. Eine entgaste und gekühlte Lösung von La@C_{82} (C_s) und einem Überschuss Perfluoroctyliodid in Toluol wurde mit einer UV-Lampe 15 h bestrahlt und das entstandene $\text{La@C}_{82}(\text{C}_8\text{F}_{17})_2$ mit sauerstofffreiem Perfluorhexan extrahiert. Die Analyse des Produkts durch HPLC und MS ergab sieben Monoaddukte und kein nachweisbares Mehrfachaddukt.^[41] Dorn, Gibson et al. beschrieben 2008 die Benzylierung von $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ (I_h) und $\text{Lu}_3\text{N}@C_{80}$ (I_h), wobei sie eine sauerstofffreie Lösung von $\text{M}_3\text{N}@C_{80}$ ($\text{M}=\text{Sc, Y}$) mit einem Überschuss Benzylbromid in Toluol 1 h bei Raumtemperatur mit

Licht der Wellenlänge 355 nm bestrahlten. Die Dibenzyl-derivate wurden durch HPLC in 82 % und 63 % Ausbeute isoliert (bezogen auf nicht wiedergewonnenes Ausgangsmaterial). Laut Kristallstrukturanalyse und DFT-Rechnungen weist $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ eine 1,4-Struktur an einer [5,6,6]-Verknüpfung auf.^[42]

3.2. [4+2]-Cycloadditionen: Diels-Alder-Reaktion

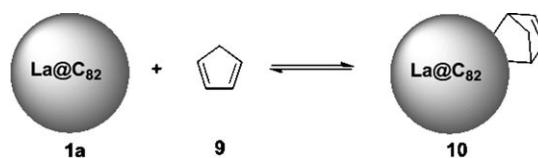
Dorn und Mitarbeiter stellten 2002 das erste organische Derivat eines Metallnitrid-EMF her. Das einfach ^{13}C -markierte Monoaddukt **8** wurde durch 24-stündiges Sieden einer Lösung von $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ (**7a**) und überschüssigem 6,7-Dimethoxyisochroman-3-on (99 % ^{13}C -markiert) (**6**) in TCB erhalten (Schema 3). Aus NMR-Experimenten wurde geschlossen, dass die beiden Methylen-Kohlenstoffatome von **8** äquivalent sind, die Methylen-Protonen dagegen nicht, sodass eine senkrecht den Pyrrolidinring teilende Symmetrieebene



Schema 3. [4+2]-Diels-Alder-Reaktion von $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$.

angenommen wurde. Aus diesem Grund muss die [4+2]-Cycloaddition an einer lokalisierten [5,6]-Verknüpfung des I_h -Isomers ablaufen.^[43] Die später veröffentlichte Kristallstruktur des Monoaddukts **8** zeigte, dass die C-C-Bindung der [5,6]-Additionsstelle verlängert und aus dem Fullerenkäfig herausgedrängt ist. Der Sc_3N -Cluster ist von der Additionsstelle weggerichtet, und jedes der drei Sc-Atome befindet sich nahe einer [5,6]-Bindung.^[44]

Stevenson et al. verwendeten den gleichen Ansatz zur Synthese mehrerer $\text{Gd}_3\text{N}@C_{80}$ -Bisaddukte.^[45] Die Derivate wurden durch HPLC und MS analysiert, über die Regiochemie der Bisaddukte gab es keine Informationen. Akasaka, Nagase et al.^[46] beschrieben die reversible und regioselektive Addition von La@C_{82} (C_{2v}) (**1a**) an Cyclopentadien (Cp , **9**) durch Zusatz eines Überschusses von Cp zu einer entgasten Lösung von **1a** in Toluol (Schema 4). Die Reaktion wurde 2 h im Dunkeln ESR-spektroskopisch verfolgt. Mittels HPLC wurde ein einzelnes Monoaddukt **10** in 44 % Ausbeute isoliert. Das ESR-Spektrum enthielt nur einen Satz von Okettignalen und bestätigte die selektive Bildung eines ein-



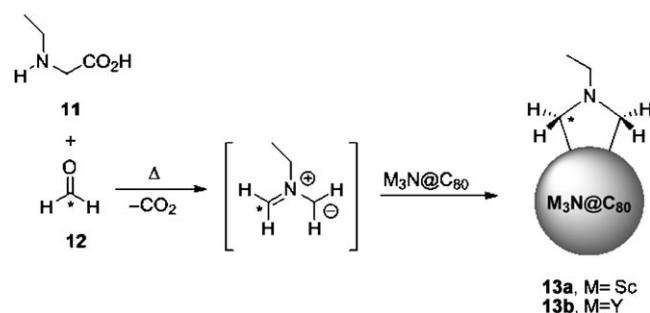
Schema 4. [4+2]-Diels-Alder-Reaktion von La@C_{82} (**1a**) mit Pyridin.

zernen Addukts. Die Retro-Diels-Alder-Reaktion von **1**, die bei 298 K in Toluol beobachtet wurde, erforderte eine niedrigere Aktivierungsenergie als die Retro-Reaktion von C_{60}Cp .^[46] Dorn und Mitarbeiter nutzten die im Vergleich zu den Metallnitrid-EMFs höhere Diels-Alder-Reaktivität leerer Fullerene und klassischer EMFs, um Metallnitrid-EMFs aus Fullerenextrakten abzutrennen.^[47a,c] Schließlich präsentierte Solà und Mitarbeiter 2009 eine theoretische Studie der Diels-Alder-Reaktion von 1,3-Butadien mit sämtlichen nichtäquivalenten Bindungen in $\text{Y}_3\text{N}@C_{78}$. Dieser Untersuchung zufolge wird das stabilste Isomer mit der größten Bindungslänge und dem größten Pyramidalisierungswinkel durch Addition an die [6,6]-Verknüpfung gebildet.^[48]

3.3. [3+2]-Cycloadditionen: 1,3-dipolare Cycloaddition (Prato-Reaktion)

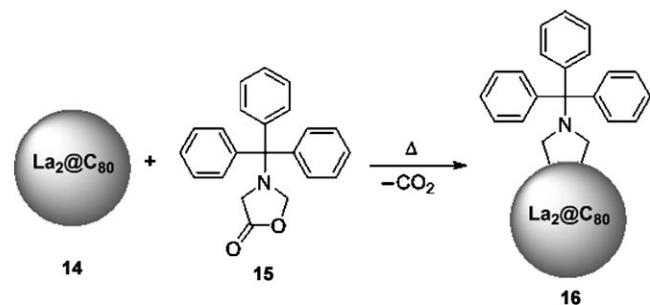
Akasaka und Mitarbeiter beschrieben 2004 die Synthese eines Pyrrolidin-Addukts von $\text{La}@C_{82}$ (C_{2v}).^[49] Hierzu wurde eine Lösung von $\text{La}@C_{82}$ (C_{2v}) in Toluol in einem ESR-Röhrchen mit einem Überschuss von *N*-Methylglycin und Paraformaldehyd versetzt und 30 min auf 100°C erhitzt. Drei Bisaddukte und zwei Monoaddukte wurden erhalten, und durch mehrstufige HPLC konnten ein Mono- und ein Bisaddukt in reiner Form isoliert werden. Die ESR-Spektren beider Spezies zeigten die gleiche Oktuplett-Hyperfeinstruktur wie das ESR-Spektrum des Ausgangsmaterials. Dabei lagen die Hyperfeinkopplungskonstante, der *g*-Wert und der Signalabstand des Monoaddukts näher an den Werten des nichtderivatisierten $\text{La}@C_{82}$ (C_{2v}) als die Werte des Bisaddukts. Das Monoaddukt sollte deshalb eine ähnliche Elektronenstruktur wie die Stammverbindung aufweisen.^[49] Ebenfalls 2004 untersuchten Gu et al.^[50,51] die gleiche Reaktion mit anderen $\text{M}@C_{82}$ -EMFs ($\text{M} = \text{Gd}, \text{Y}$) mit *N*-Methylglycin und verschiedenen Aldehyden. Die erhaltenen Mehrfachaddukte wurden nicht weiter gereinigt und isoliert. Schließlich berichteten Dorn und Mitarbeiter in einer Patentschrift über ein Pyrrolidin-Derivat von $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$, ohne jedoch Details der Charakterisierung zu nennen.^[52]

Echegoyen und Mitarbeiter beschrieben 2005 das erste Pyrrolidin-Addukt von $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ (I_h).^[53] Für die Addition wurde ein Isomerengemisch von $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ (D_{5h} und I_h) in *o*-DCB mit einem Überschuss *N*-Ethylglycin und ^{13}C -Formaldehyd versetzt und 15 min auf 120°C erhitzt. Durch Säulen-chromatographie wurde das Monoaddukt **13a** erhalten (Schema 5) und mit den gleichen Analysetechniken untersucht, wie sie Dorn verwendet hatte (^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und HMQC-Experimente).^[43] Diese ergaben, dass der Pyrrolidinring regioselektiv an die [5,6]-Bindung des $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ - I_h -Isomers addiert hatte.^[53] In einer weiteren Studie wurde das erste Pyrrolidin-Addukt von $\text{Y}_3\text{N}@C_{80}$ (I_h) beschrieben (**13b**; Schema 5), hier fand aber die Cycloaddition an einer [6,6]-Bindung statt.^[54] Später berichteten Dorn, Gibson et al. über die Funktionalisierung von $\text{M}_3\text{N}@C_{80}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Er}$) mit *N*-Methylglycin und ^{13}C -Formaldehyd, und hier kam es zu einer ähnlichen Addition an die [5,6]-Bindung wie beim $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ - I_h -Isomer.^[55]



Schema 5. 1,3-dipolare Cycloaddition von $\text{M}_3\text{N}@C_{80}$ (I_h) ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$).

Akasaka et al.^[56] beschrieben 2006 die Synthese und Charakterisierung von [5,6]- und [6,6]-Pyrrolidinderivaten von $\text{La}_2@C_{80}$ (**14**; Schema 6). Als Reagens wurde 3-Triphenylmethyl-5-oxazolidinon (**15**) verwendet. Sowohl die Kristallstruktur als auch das ^{13}La -NMR-Spektrum des [6,6]-Ad-



Schema 6. 1,3-dipolare Cycloaddition von $\text{La}_2@C_{80}$.

dukts ergaben, dass die La-Atome fixiert sind, während sich beim [5,6]-Addukt nach theoretischen Studien^[56] die beiden La-Atome frei bewegen können. Echegoyen und Mitarbeiter beschrieben eine quantitative thermische Isomerisierung des [6,6]-Addukts von *N*-Ethylpyrrolidino- $\text{M}_3\text{N}@C_{80}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Er}$) zum [5,6]-Addukt. Das [6,6]-Monoaddukt ist das kinetisch kontrollierte Produkt und das [5,6]-Monaddukt das thermodynamisch kontrollierte Produkt. Beide Derivate wurden durch NMR-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie untersucht, wobei sich letztere Technik als ein ausgezeichnetes Werkzeug zur Unterscheidung der Isomere erwies.^[58] Poblet und Mitarbeiter postulierten, dass bei Metallnitrid-EMFs mit größeren Käfigen und stärkerem Ladungstransfer ($\text{Y} > \text{Sc}$) das [6,6]-Addukt stabiler ist als das [5,6]-Addukt.^[59] Echegoyen und Mitarbeiter ermittelten auch die Kristallstruktur des [5,6]-Pyrrolidin-Monoaddukts von $\text{Y}_3\text{N}@C_{80}$ (**13b**). Demnach befindet sich das N-Atom außerhalb der Ebene der drei Y-Atome. Für die Y_3N -Einheit wurden drei Teilbesetzungen ermittelt (0.89, 0.07 und 0.04), was heißen könnte, dass sich die Einheit im Käfig bewegt.^[60] Dorn et al. beschrieben die Synthese und thermische Isomerisierung der beiden Monoaddukte ([5,6] und [6,6]) von $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ (I_h) und **15**. Das [6,6]-Addukt wandelt sich thermisch zum [5,6]-Addukt um.^[57] Die 1,3-dipolare Cycloaddition des reinen $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ - D_{5h} -Isomers an **14** führte zu zwei Monoaddukten und zwei Bisaddukten. Das D_{5h} -Isomer zeigte eine höhere Reaktivität als das I_h -Isomer, und es wurden neun unter-

schiedliche C-C-Bindungen gebildet (zwei symmetrische [5,6]-, zwei nichtsymmetrische [5,6]-, drei asymmetrische [6,6]- und zwei symmetrische [6,6]-Bindungen). NMR-spektroskopische Befunde ließen den Schluss zu, dass bei einem der Monoaddukte die Addition an einer der symmetrischen [6,6]-Bindungen der Pyraclen-Einheit stattgefunden hatte, während beim anderen Monoaddukt der Addend an eine nichtsymmetrische [6,6]-Bindung angefügt wurde.^[47b] Kurz darauf beschrieben Echegoyen et al. die 1,3-dipolare Retro-Cycloaddition des *N*-Ethylpyrrolidino-Sc₃N@C₈₀-I_h-Derivats.^[61] Eine Lösung des Pyrrolidinderivats in *o*-DCB wurde 20–24 h mit Maleinsäureanhydrid zum Rückfluss erhitzt, und nach Säulenchromatographie wurde 93 % reines Sc₃N@C₈₀ (I_h) erhalten. Bei dieser Reaktion bildet sich offenbar durch die thermische Behandlung zunächst ein Azomethinylid, das durch das in der Reaktionsmischung vorhandene Dipolarophil abgefangen wird.^[61]

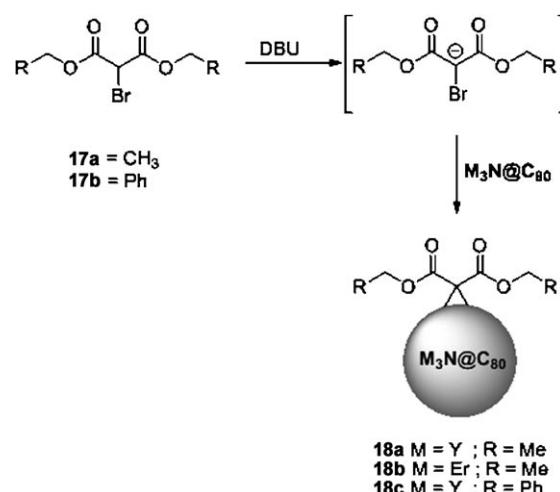
Lu und Mitarbeiter berichteten 2007 über den Einfluss der Clustergröße auf die Regiochemie bei der 1,3-dipolaren Reaktion von Sc_xGd_{3-x}N@C₈₀ (x = 0–3) mit *N*-Ethylglycin und Formaldehyd.^[62] Die Reaktionsmischungen wurden durch HPLC und MS analysiert und die Produkte noch einmal erhitzt, um das thermodynamisch kontrollierte Isomer zu identifizieren. Die experimentellen Daten zeigten (in Übereinstimmung mit theoretischen Studien), dass beim kleinsten Cluster (Sc₃N) das [5,6]-Addukt bevorzugt ist, beim größten Cluster (Gd₃N) hingegen das [6,6]-Addukt.^[62] In weiteren Studien an der Serie Sc_{3-x}Y_xN@C₈₀ (x = 0–3) wurde gefunden, dass Sc₃N@C₈₀ und Sc₂Y₁N@C₈₀ ausschließlich [5,6]-Addukte bilden, während Sc₂YN@C₈₀ sowohl [5,6]- als auch [6,6]-Addukte bildet. Daraus wurde gefolgert, dass Sc₃N@C₈₀ und Sc₂YN@C₈₀ sowie Y₃N@C₈₀ und ScY₂N@C₈₀ annähernd gleiche Elektronenstrukturen und Grenzorbitale aufweisen müssen.^[63] Dorn, Balch et al. synthetisierten [6,6]-*N*-Tritylpyrrolidin-Derivate des ellipsoidalen Sc₃N@C₇₈ [D_{3h}(78:5)]. Hierbei erwies sich der interne Trimettallnitridcluster (Sc₃N) als planar. Eine Lösung von Sc₃N@C₇₈ [D_{3h}(78:5)] und **15** in Chlorbenzol wurde 3 h zum Rückfluss erhitzt, und nach Reinigung durch HPLC wurden zwei Monoaddukte und ein Bisaddukt erhalten. Die beiden Monoaddukte wurden durch NMR-Spektroskopie, MS und DFT-Rechnungen charakterisiert, eines wurde auch durch Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Daten zeigten, dass die Sc₃N-Einheit in der horizontalen Ebene des D_{3h}(78:5)-Käfigs bleibt, weit entfernt von der Additionsstelle.^[64]

Schließlich berichteten Echegoyen et al. über mehrere Pyrrolidin-Derivate von Metallnitrid-EMFs mit verschiedenen Substituenten (Phthalocyanin, Pc und Ferrocen) am Pyrrolidinring.^[65] Für Sc₃N@C₈₀ (I_h) wurde ein [5,6]-Addukt und für Y₃N@C₈₀ (I_h) ein [6,6]-Addukt erhalten.^[65]

3.4. [2+1]-Cycloadditionen: Bingel-Hirsch-Reaktion

2003 berichteten Alford und Mitarbeiter über das erste wasserlösliche Gd@C₆₀-Derivat.^[66] Mithilfe der Bingel-Reaktion wurde ein unlösliches Polymer der Fraktion Gd@C₆₀ mit Diethylbrommalonat (**17a**) in Gegenwart eines Alkali-metallhydrids in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel zur Re-

aktion gebracht. Durch MS wurde die Addition von bis zu zehn Malonatgruppen nachgewiesen. Das erhaltene Ester-derivat wurde anschließend zur wasserlöslichen Carbonsäure Gd@C₆₀(C(CO₂H)₂)₁₀ hydrolysiert.^[66] Die gleiche Methode verwendeten später Diener und Mitarbeiter, um den α -Emitter ²¹²Pb@C₆₀ in ein lösliches Derivat zu überführen.^[67] Akasaka, Nagase et al. synthetisierten das einfach gebundene, ESR-inaktive Monoaddukt La@C₈₂CBr(CO₂C₂H₅)₂^[68] und charakterisierten es durch NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallographie. Anhand theoretischer Studien wurde angenommen, dass zuerst die nucleophile Reaktion abläuft und danach die Oxidation der Zwischenverbindung stattfindet.^[68] In einer späteren Studie wurden fünf Monoaddukte erhalten, wenn die Reaktion bei Raumtemperatur ausgeführt wurde.^[69] Vier der Addukte waren ESR-inaktiv, was auf die Bildung von einfach gebundenen Addukten und Cycloaddukten hinwies. Wurde die Reaktionstemperatur auf 60 °C erhöht, verlief die Reaktion viel schneller und lieferte als Hauptprodukt das Bisaddukt mit C_{2v}-Symmetrie, das durch Röntgenkristallographie, ESR- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert wurde. Das gleiche Bisaddukt wurde auch gebildet, wenn anstelle von 1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) NaH als Base verwendet wurde.^[69] Echegoyen und Mitarbeiter beschrieben 2005 das erste Monomethanofulleren-Derivat **18a** des I_h-Isomers von Y₃N@C₈₀, das sie durch selektive Cyclopropanierung der [6,6]-Doppelbindung mit **17a** und 1,8-DBU erhielten (Schema 7).^[54] Auch das Er₃N@C₈₀C(CO₂C₂H₅)₂-Monoaddukt **18b** wurde hergestellt (Schema 7) und durch HPLC und MS charakterisiert. Erste voltammetrische Daten ließen den Schluss zu, dass es sich um das [6,6]-Regioisomer handeln musste.^[58] Ausführlichere Untersuchungen führten später zu dem Ergebnis, dass das [6,6]-Regioisomer hoch stabil ist und **18a** keine Retro-Cycloaddition eingeht (im Unterschied zum entsprechenden C₆₀-Derivat).^[70] Ein aus Y₃N@C₈₀ hergestelltes Methanofulleren **18c** wurde durch Röntgenbeugung als fulleroide Käfig mit unterbrochener Additionsbindung charakterisiert (siehe C1–C9 in Abbildung 10). Tatsächlich ist die [6,6]-Bindung der Additionsstelle offen, und anders als beim Methanopyrrolidin **13b** richtet sich eines der Metallatome direkt hin zur offenen



Schema 7. Cyclopropanierung von M₃N@C₈₀ (M = Y, Er).

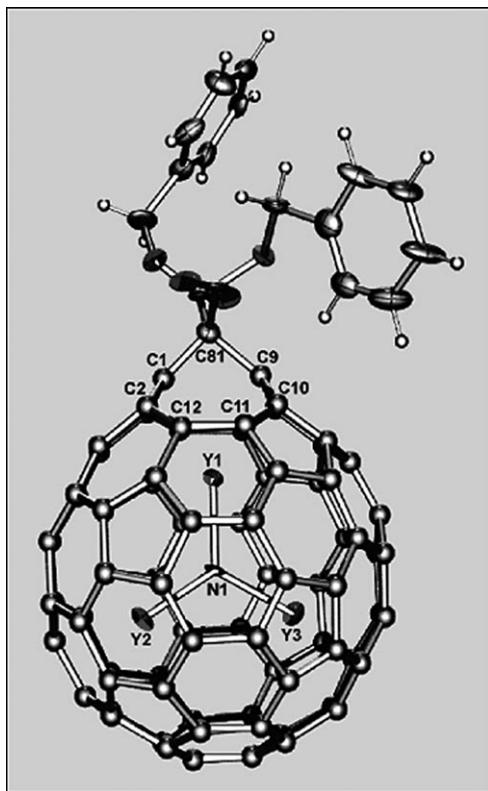


Abbildung 10. Struktur des Bingel-Addukts **18c** (thermische Ellipsoide bei 50%). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [71]. Copyright 2007 American Chemical Society.

Bindung aus.^[71] Dieser offene Ring könnte die verhältnismäßig hohe Stabilität des [6,6]-Isomers erklären.^[58]

2008 berichteten Echegoyen und Mitarbeiter erstmals über die Reaktivität größerer Gd_3N -EMFs (C_{80} , C_{84} und C_{88}) in der Cyclopropanierung mit **17a** und DBU.^[72] Bei der Umsetzung des C_{80} -Käfigs wurden nach sehr kurzer Reaktionszeit bei Raumtemperatur ein Monoaddukt und ein Bisaddukt isoliert. Im Fall des C_{84} -Käfigs bildete sich nach 20 min unter den gleichen Reaktionsbedingungen ein Monoaddukt. Beim C_{88} -Käfig wurde schließlich selbst nach Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C keine Addition nachgewiesen. Dieser Reaktivitätstrend $\text{C}_{80} > \text{C}_{84} > \text{C}_{88}$ wurde damit erklärt, dass die Pyramidalisierung der angegriffenen C-Atome beim C_{80} am geringsten und bei C_{88} am höchsten ist.^[72]

Kürzlich berichteten Dorn, Gibson et al.^[73] über Mono- und Bisaddukte von Bis(ethoxycarbonyl)methano-Derivaten an Sc_3N (C_{78}). Zwei Bingel-Addukte von Y_3N mit Anthrachinon- und Pc -Einheiten wurden ebenfalls erst vor kurzem durch Echegoyen et al. synthetisiert und charakterisiert.^[65]

3.5. Radikalische Reaktionen

Susuki, Kato et al.^[74] beschrieben 1995 Diphenylmethano- $\text{La}@\text{C}_{82}$ -Addukte, die sie in einem ESR-Röhrchen durch Addition von überschüssigem Diphenyldiazomethan an in

Toluol gelöstes $\text{La}@\text{C}_{82}$ herstellten. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 60 °C über 3.7 h ESR-spektroskopisch überwacht, ohne dass sich die Hyperfeinkopplungskonstanten merklich änderten. MS-Analysen ergaben, dass bis zu drei Addenden angelagert wurden, eine genauere Charakterisierung wurde jedoch nicht vorgenommen.^[74] 2005 präsentierten Yoza und Mitarbeiter die Kristallstruktur eines der drei Isomere des $\text{La}@\text{C}_{74}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2)$ -Addukts, die durch Extraktion des Rußes mit TCB isoliert wurden.^[75] Berechnungen zufolge wird das Radikalzentrum am $\text{C}_{74}\text{-D}_{3h}$ -Käfig durch Dichlorphenyliradikale abgefangen, die während des Extraktionsprozesses entstehen. Ähnliche Addukte wurden auch für die Nicht-IPR-Verbindungen $\text{La}@\text{C}_{72}$ beobachtet.^[75] Kareev, Boltalina et al. beschrieben ebenfalls die Isolierung und Charakterisierung (MS und ^{19}F -NMR) zweier diamagnetischer, stabiler Isomere von $\text{Y}@\text{C}_{82}(\text{CF}_3)_5$. Diese wurden nach 10-stündiger Umsetzung (bei 400 °C) eines mit $\text{Y}@\text{C}_{82}$ -angereicherten Extrakts mit AgCF_3CO_2 in einem Quarzreaktor im dynamischen Vakuum erhalten.^[76] Später veröffentlichten Akasaka, Nagase et al. die Synthese, Isolierung und vollständige Charakterisierung von vier Isomeren von $\text{La}@\text{C}_{82}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$, die durch Reaktion von **1a** mit 3-Triphenylmethyl-5-oxazolidin erhalten wurden.^[77] Berechnungen zufolge sind die Additionsstellen kinetisch kontrolliert.^[77]

Stevenson, Boltalina et al. beschrieben 2007 die Synthese, Isolierung und Charakterisierung (^{19}F -NMR, MS und elektrochemisch) von fluoralkylierten Derivaten von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (D_{3h} und I_h). Als Fluoralkylierungsreagens wurde CF_3I -Gas bei hohen Temperaturen verwendet.^[78] Dorn, Gibson et al. synthetisierten die ersten Methano- $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ -Derivate durch Reaktion mit freien Radikalen.^[79] Zunächst wurde mithilfe von $\text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ein Wasserstoffatom aus der Methylengruppe abstrahiert, und bis zu acht Addenden lagerten sich an den EMF-Käfig an. Die Produkte wurden durch NMR-, UV/Vis-Spektroskopie und MS charakterisiert. Berechnungen ergaben, dass die Monoaddukte, wie auch das zuvor beschriebene Diphenylmalonat- $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ -Addukt,^[71] als [6,6]-Addukte der Fullerenestruktur vorliegen. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wurden noch zehn weitere Malonatgruppen an $\text{Lu}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ addiert.^[79]

3.6. Sonstige Reaktionen

3.6.1. Verschiedene Reaktionen

Liu und Mitarbeiter berichteten 1997 über die Funktionalisierung von M-EMFs (M = Nd, Ce) mit Vinylacetat in einem Elektronenstoß-Massenspektrometer.^[80] Im Massenspektrometer bildet sich das elektrophile $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ (m/z 43), das sofort an den Kohlenstoffkäfig addiert.^[80] Neben den m/z -Signalen für $\text{M}@\text{C}_{80}$ und $\text{M}@\text{C}_{82}$ (M = Nd, Ce) wurden auch die höheren Signale der Additionsverbindungen (+43 m/z) beobachtet.

Gu und Mitarbeiter beschrieben 2002 die Addition von Diazoverbindungen ($\text{N}_2=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})(\text{R})$, R = Phenyl oder Naphthyl) an $\text{Tb}@\text{C}_{82}$ in Gegenwart des Kupfer(I)-Katalysators $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$. Laut MALDI-TOF-MS und FTIR-Spektroskopie wurden bis zu sechs $\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})(\text{R})$ -Gruppen

an den Kohlenstoffkäfig addiert. Leider gelang es nicht, die Mehrfachaddukte weiter zu charakterisieren oder zu trennen.^[81a] Auch über die [2+2]-Cycloaddition von Anthranilsäure an Gd@C_{82} in Gegenwart von Isoamylnitrit wurde berichtet. Zwei Monoaddukte im Verhältnis 8:1 wurden durch HPLC isoliert und durch MS sowie elektrochemisch charakterisiert.^[81b]

Yang und Mitarbeiter synthetisierten ein Dy@C_{82} -Derivat, das einen einzelnen Phosphorsubstituenten enthält, durch chemo- und regioselektive Reaktion von Dy@C_{82} mit Dimethylacetylendicarboxylat und Triphenylphosphan. Das Produkt wurde durch Röntgenkristallographie charakterisiert.^[82]

3.6.2. Hydroxylierungen

Pei und Mitarbeiter synthetisierten 1997 die ersten wasserlöslichen endohedralem Metallofullerenole von Gd@C_{2n} . Ein Toluolextrakt von Gadolinium-EMFs wurde in Gegenwart von metallischem Kalium unter N_2 2 h zum Rückfluss erhitzt und der getrocknete Niederschlag mit Wasser hydrolysiert. Die Produktmischung wurde durch LD-TOF-MS, FTIR-Spektroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert, und es wurde ermittelt, dass im Schnitt 20 Hydroxygruppen pro Käfig anlagerten.^[83] Wilson und Mitarbeiter beschrieben wasserlösliche EMFs vom Typ $^{165}\text{Ho@C}_{82}(\text{OH})_x$ ($x=24-26$), die unter alkalischen Phasentransferbedingungen erhalten wurden. Neutronenaktivierte Isomere (mit ^{166}Ho) wurden auf ihre mögliche Verwendung als radioaktiver Tracer getestet.^[84] Auch über die Synthese des wasserlöslichen endohedralem Metallofullerenols $\text{Pr@C}_{82}\text{O}_m(\text{OH})_x$ ($m10$ und $x10$) aus reinem Pr@C_{82} und konzentrierter Salpetersäure mit anschließender Hydrolyse wurde berichtet. Die Verbindung wurde durch FTIR-Spektroskopie, XPS und LD-TOF-MS charakterisiert.^[85]

Shinohara et al. verwendeten eine Phasentransferreaktion zur Synthese der Metallofullerenole $\text{M@C}_{82}(\text{OH})_x$ ($\text{M}=\text{Gd, La, Ce, Dy, Er}$).^[86] Dorn et al. synthetisierten $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}\text{O}_m(\text{OH})_x$ ($m10$ und $x10$) durch Behandlung von $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ mit metallischem Natrium und anschließende Hydrolyse in Gegenwart von Luft.^[87] Gu und Mitarbeiter untersuchten die nucleophile Addition von Glycinestern an Gd@C_{82} . Bei dieser Reaktion konkurrierten die Glycinester mit den aus dem überschüssigen NaOH stammenden Hydroxygruppen um die Addition an den Käfig, und als Produkt wurde $\text{Gd@C}_{82}(\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{R})_m(\text{OH})_x$ ($\text{R}=\text{Me, } m=1-4, x=0, 1$ oder $\text{R}=\text{Et, } m=1-8, x=0, 1$) erhalten.^[88] Tang et al. stellten $\text{Gd@C}_{82}(\text{OH})_2$ durch 7-stündige Umsetzung einer Lösung von Gd@C_{82} in Toluol mit 30% Wasserstoffperoxid unter Ausschluss von Sauerstoff her.^[89] Dorn et al. verwendeten ebenfalls Wasserstoffperoxid und erhielten Hydroxyderivate von $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}$.^[90c] Wang und Mitarbeiter beschrieben das wasserlösliche EMF $\text{Gd@C}_{82}\text{O}_6(\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H})_8(\text{OH})_{16}$, das sie durch Reaktion von $\text{Gd@C}_{82}\text{O}$ mit einem Überschuss einer alkalischen Lösung von β -Alanin herstellten.^[90a,b] Später beschrieben Wang, Feng et al. die Herstellung der Metallofullerenole $\text{Sc}_p\text{Gd}_{3p}\text{N@C}_{80}\text{O}_m(\text{OH})_x$ ($p=1, 2, m12, x26$) durch Reaktion mit metallischem Natrium und anschließende Hydrolyse.^[90d]

Dank jüngster Fortschritte ist das Reaktionsverhalten von EMFs mittlerweile gut verstanden. Dennoch ist nach wie vor nicht ganz klar, welchen Effekt genau die Metallcluster auf die chemischen Eigenschaften des Kohlenstoffkäfigs ausüben. Aus den genannten Beispielen können wir lediglich ableiten, dass es eine „synergistische“ Beziehung zwischen dem Käfig und den Metallspezies geben muss, die die Reaktivität bestimmt. Wir haben Beispiele gezeigt, bei denen das Metall dirigierend auf die exohedrale Reaktivität wirkt, und andere, bei denen die Käfigsymmetrie, -größe und -form die Metallposition, die Reaktivität und die Zugänglichkeit von Additionsstellen diktieren.

4. Elektrochemische Eigenschaften

Für die Untersuchung endohedralem Metallofullerene sind elektrochemische Methoden ganz besonders geeignet, vor allem weil sie wertvolle Informationen über die Wechselwirkung zwischen den eingeschlossenen Spezies und den Kohlenstoffkäfigen liefern können. Ein besonderer Vorteil der elektrochemischen Methoden ist ihre hohe Empfindlichkeit, zumal die Materialien, mit denen wir es hier zu tun haben, oft nur in Mikrogramm-Mengen zur Verfügung stehen. Gekoppelt mit ESR-Techniken lassen sich die elektronischen Eigenschaften (z.B. die Lage des HOMO und LUMO) der eingeschlossenen Spezies und des Käfigs bestimmen. In manchen Fällen bietet die Elektrochemie auch eine schnelle und billige Alternative zu den konventionellen chromatographischen Reinigungsmethoden.

4.1. Elektrochemie/ESR-Spektroskopie von klassischen EMFs

Der Einfluss des eingeschlossenen Metalls sowie der Größe und Symmetrie des Kohlenstoffkäfigs auf das elektrochemische Verhalten klassischer EMFs ist mittlerweile gut verstanden, vor allem dank ausführlicher Studien der Elektrochemie der M@C_{82}^- , Yb@C_{2n}^- und Ca@C_{2n}^- -Verbindungen.

4.1.1. Die M@C_{82} -Familie: Einfluss des Metalls

Eine Reihe von Arbeitsgruppen (Suzuki, Akasaka, Gu, Dunsch, Wang et al.) hat über die elektrochemischen Eigenschaften von M@C_{82} -Verbindungen berichtet (Tabelle 1).^[33a, 129-131] Eine Gruppe von Verbindungen – Ce@C_{82} , Gd@C_{82} , Y@C_{82} sowie La@C_{82} und Pr@C_{82} mit ihren Haupt (C_{2n}) und Nebenisomeren (C_s) – ist durch eine sehr kleine elektrochemische Potentiallücke charakterisiert ($\Delta E_{\text{gap}} = E_{\text{ox},1} - E_{\text{red},1} < 0.50 \text{ V}$). Man beobachtet eine sehr leichte und reversible erste Oxidationsstufe sowie sechs weitere reversible Reduktionsstufen, was bedeutet, dass diese Verbindungen sehr gute Elektronendonoren und Elektronenakzeptoren sind. Sie unterscheiden sich darin markant vom leeren C_{82} -Käfig (Tabelle 1). ESR-Untersuchungen zeigten, dass Y@C_{82} ^[129d] und beide La@C_{82} -Isomere^[129c, 133] Radikale sind, und aus ^{13}C -NMR-Studien^[33b, 134] wurde deutlich, dass die elektrochemisch erzeugten Monoanionen diamagnetische Eigenschaften haben. Daher kann gefolgert werden, dass die

Tabelle 1: Redoxpotentiale (in V gegen Fc^+/Fc) von $\text{M}@\text{C}_{82}$ -Verbindungen. Runde Klammern geben das Käfigisomer an.

Fulleren	E_{ox_2}	$E_{1/2 \text{ ox}_1}$	$E_{1/2 \text{ red}_1}$	$E_{1/2 \text{ red}_2}$	$E_{1/2 \text{ red}_3}$	$E_{1/2 \text{ red}_4}$	$E_{1/2 \text{ red}_5}$	$E_{1/2 \text{ red}_6}$
$\text{La}@\text{C}_{82} (C_{2v})^{[129h]}$	1.07	0.07	0.42	1.37	1.53	2.26	2.46	
$\text{La}@\text{C}_{82} (C_s)^{[33a]}$	1.08	0.07	0.47	1.40	2.01	2.40		
$\text{Pr}@\text{C}_{82} (C_{2v})^{[33a]}$	1.08	0.07	0.39	1.35	1.46	2.21		
$\text{Pr}@\text{C}_{82} (C_s)^{[33a]}$	1.05	0.07	0.48	1.39	1.99	1.99		
$\text{Ce}@\text{C}_{82} (C_{2v})^{[129h]}$	1.08	0.08	0.41	1.41	1.53	1.79	2.25	2.50
$\text{Gd}@\text{C}_{82} (C_{2v})^{[129h]}$	1.08	0.09	0.39	1.38	2.22			
$\text{Y}@\text{C}_{82} (C_{2v})^{[129h]}$	1.07	0.10	0.37	1.34	2.22	2.47		
$\text{Sm}@\text{C}_{82} (C_{2v})^{[129h]}$		0.28	0.63	1.52	1.88	2.03	2.32	
$\text{Yb}@\text{C}_{82} (C_s)^{[130]}$		0.33	0.65	1.58	1.81			
$\text{Yb}@\text{C}_{82} (C_2)^{[130]}$		0.60	0.76	1.33	1.73			
$\text{Yb}@\text{C}_{82} (C_{2v})^{[130]}$		0.33	0.67	1.56	1.90			
$\text{Ca}@\text{C}_{82} (C_2)^{[131]}$		0.59	0.74	1.30	1.70			
$\text{Ca}@\text{C}_{82} (\text{II})^{[131]}$		0.65	0.96	1.55	1.90			
$\text{C}_{82} (C_2)^{[132]}$		0.47	0.80	1.42	1.84			

kleine elektrochemische Lücke das Resultat einer offenen Elektronenschale ist. Alle experimentellen Befunde konnten mit der Abgabe von drei Elektronen vom Metall an den Käfig erklärt werden ($\text{M}^{3+}@\text{C}_{82}^{3-}$). Zwischen den ersten Reduktions- und Oxidationspotentialen und dem Metallionenradius ($r_{\text{M}^{3+}}$) wurde eine gute lineare Beziehung gefunden.^[129h] Vermutlich ist das Metallion nicht im Käfigzentrum lokalisiert, und das SOMO der Verbindung hat seine größte Elektronendichte an einem Käfigabschnitt, der relativ dicht am Metallion ist. Je kleiner das Metall ist, umso enger am Käfig kann es liegen und umso fester sind die Elektronen des SOMO gebunden.

$\text{Sm}@\text{C}_{82}$, $\text{Ca}@\text{C}_{82}$, $\text{Yb}@\text{C}_{82}$ und $\text{Tm}@\text{C}_{82}$ zeigten dagegen keine spezifische Oxidationsstufe (Tabelle 1), was bedeutet, dass diese Verbindungen eine sehr viel größere elektrochemische Lücke aufweisen müssen. Aus dem Diamagnetismus der Verbindungen wurde abgeleitet, dass das Metall eine formale Oxidationsstufe von +2 einnimmt, entsprechend der Elektronenstruktur $\text{M}^{2+}@\text{C}_{82}^{2-}$.

Wir schließen aus diesen Studien, dass die formale Oxidationsstufe des eingeschlossenen Metalls und seine Größe eindeutig die Redox-Eigenschaften der EMFs beeinflussen.

4.1.2. Die $\text{Yb}@\text{C}_{2n}$ - und $\text{Ca}@\text{C}_{2n}$ -Familien: Einfluss der Käfigstruktur

Das elektrochemische Verhalten der EMFs hängt stark von der Struktur des Kohlenstoffkäfigs ab, wie Gu et al. bei ihren Untersuchungen der $\text{Yb}@\text{C}_{2n}^{[130]}$ - und $\text{Ca}@\text{C}_{2n}$ -Familien^[131] beobachteten (Tabelle 2). Für keine der Verbindungen wurde ein Anodensignal beobachtet, was auf eine große Bandlücke hindeutet. Basierend auf dem Redoxverhalten wurden eine formale Oxidationsstufe von +2 am Yb- oder Ca-Atom und dementsprechend eine geschlossene Elektronenschale postuliert. Besonders interessant ist die Beobachtung, dass Isomere des gleichen endohedralem Fullerens sehr unterschiedliche Elektronenakzeptorkapazitäten haben können. Für die $\text{Yb}@\text{C}_{76}$ -Isomere betrug der Unterschied 0.22 V, für zwei $\text{Yb}@\text{C}_{82}$ -Isomere waren es sogar 0.3 V. Auch

die Käfiggröße beeinflusste das Reduktionspotential. Die besten Elektronenakzeptoren waren das C_s - und das C_{2v} -Isomer von $\text{Yb}@\text{C}_{82}$, am schlechtesten schnitt das Isomer II von $\text{Yb}@\text{C}_{76}$ ab. Allgemein zeigten die EMFs aber bessere Elektronenakzeptoreigenschaften als die entsprechenden leeren Käfige. Ein weiterer Befund war, dass EMFs mit größeren Käfigen (wie $\text{Yb}@\text{C}_{82}$ und $\text{Yb}@\text{C}_{84}$) ein fünftes Elektron leichter aufnehmen als solche mit kleineren Käfigen.

Tabelle 2: Halbwellen-Redoxpotentiale (in V gegen Fc^+/Fc) von $\text{M}@\text{C}_{82}$ -Verbindungen.

Verbindung	$E_{1/2 \text{ red}_1}$	$E_{1/2 \text{ red}_2}$	$E_{1/2 \text{ red}_3}$	$E_{1/2 \text{ red}_4}$
$\text{Yb}@\text{C}_{74} (\text{II})^{[130]}$	0.52	0.96	1.55	1.99
$\text{Yb}@\text{C}_{76} (\text{I})^{[130]}$	0.46	0.83	1.46	1.89
$\text{Yb}@\text{C}_{76} (\text{II})^{[130]}$	0.68	1.02	1.59	2.01
$\text{Yb}@\text{C}_{78}^{[130]}$	0.48	0.79	1.46	1.83
$\text{Yb}@\text{C}_{80}^{[130]}$	0.57	0.95	1.55	1.90
$\text{Yb}@\text{C}_{82} (C_s)^{[130]}$	0.33	0.65	1.58	1.81
$\text{Yb}@\text{C}_{82} (C_2)^{[130]}$	0.60	0.76	1.33	1.73
$\text{Yb}@\text{C}_{82} (C_{2v})^{[130]}$	0.33	0.67	1.56	1.90
$\text{Yb}@\text{C}_{84}^{[130]}$	0.63	0.88	1.26	1.64
$\text{Yb}@\text{C}_{84} (\text{III})^{[130]}$	0.49	0.68	1.57	1.79
$\text{Yb}@\text{C}_{84} (\text{IV})^{[130]}$	0.46	0.72	1.34	1.54
$\text{Ca}@\text{C}_{76}^{[131]}$	0.61	0.99	1.57	1.97
$\text{Ca}@\text{C}_{82} (C_2)^{[131]}$	0.65	0.96	1.55	1.90
$\text{Ca}@\text{C}_{82} (\text{II})^{[131]}$	0.59	0.74	1.30	1.70
$\text{Ca}@\text{C}_{84} (\text{II})^{[131]}$	0.64	0.90	1.27	1.65

4.1.3. Endohedrale Dimetallofullerene

Das elektrochemische Verhalten von M_2 -Einheiten in C_{72} - C_{80} - und C_{82} -Käfigen wurde ebenfalls untersucht^[33c, 40b, 133c, 135] (Tabelle 3) und mit dem der Monometall-EMFs verglichen. Aus den ähnlichen Redoxeigenschaften der Dimetall-Einheiten La_2 und Ce_2 im Nicht-IPR-Käfig $\text{C}_{72}^{[40b, 135b]}$ wurde auf eine sehr ähnliche Elektronenstruktur geschlossen. Gleicher gilt für La_2 und Ce_2 im C_{80} -Käfig und für Sc_2 und Er_2 im C_{82} -Käfig. Es wurde zunächst vermutet, dass bei diesen Strukturen eine größere Ladungsübertragung zwischen der eingeschlossenen Spezies und dem Käfig stattfindet (sechs Elektronen) und die Verbindungen deshalb weniger leicht zu reduzieren sind. Tatsächlich wurde aber gefunden, dass das Elektronenakzeptorvermögen höher ist als gedacht, und insbesondere $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ und $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}$ waren leichter zu reduzieren als $\text{La}@\text{C}_{82}$ und $\text{Ce}@\text{C}_{82}$. Ein möglicher Grund ist, dass das LUMO am Dimetallcluster lokalisiert ist, wie Rechnungen zum $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ ergeben haben. Umgekehrt war das Elektron-

Tabelle 3: Redoxpotentiale (in V gegen Fc^+/Fc) von $\text{M}_2@\text{C}_{2n}$ -Verbindungen im Vergleich mit $\text{La}@C_{82}$ und $\text{Ce}@C_{82}$.

Verbindung	E_{ox_2}	E_{ox_1}	E_{red_1}	E_{red_2}	E_{red_3}
$\text{La}_2@\text{C}_{72}$ (D_2) ^[40b]	0.75	0.24	0.68	1.92	
$\text{Ce}_2@\text{C}_{72}$ (D_2) ^[135e]	0.82	0.18	0.81	1.86	
$\text{La}_2@\text{C}_{78}$ (D_{3h}) ^[135c]	0.62	0.26	0.40	1.84	2.28
$\text{La}_2@\text{C}_{80}$ (I_h) ^[133c]	0.95	0.56	0.31	1.72	2.13
$\text{Ce}_2@\text{C}_{80}$ (I_h) ^[135d]	0.95	0.57	0.39	1.71	
$\text{Sc}_2@\text{C}_{82}$ (I) ^[135a]	0.10	0.12	1.26	1.88	
$\text{Sc}_2@\text{C}_{82}$ (III) ^[135a]		0.07	0.87	1.29	1.85
$\text{Er}_2@\text{C}_{82}$ ^[135a]		0.19	0.87	1.26	
$\text{La}@C_{82}$ (C_{2v}) ^[129h]	1.07	0.07	0.42	1.37	1.53
$\text{Ce}@C_{82}$ (C_{2v}) ^[129h]	1.08	0.08	0.41	1.41	1.53

endonorvermögen von $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ und $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}$ wesentlich schwächer ausgeprägt als das von $\text{La}@C_{82}$ und $\text{Ce}@C_{82}$.

4.1.4. Einfluss exohedraler Gruppen

Es besteht ein beträchtliches Interesse daran, den Einfluss der Struktur auf die Reaktivität endohedraler Fullerene aufzuklären. Eine wichtige Frage lautet dabei, wie sich eine Derivatisierung auf die elektronischen Eigenschaften eines endohedralen Fullerens auswirkt. Elektrochemische Untersuchungen haben auch hier wichtige Beiträge geleistet. Das elektrochemische Verhalten einer Reihe von $\text{M}@C_{82}$ -Derivaten ist in Tabelle 4 zusammengestellt.^[34,35a,68,69b,77,81b,136]

$\text{La}@C_{82}$ reagierte sehr bereitwillig mit Disiliran- und Diazoverbindungen (wegen seiner starken Elektronenakzeptoreigenschaften) sowie auch mit Benzylradikalen (wegen seiner offenen Elektronenschale). Wie Akasaka und Mitarbeiter berichteten, sind $\text{La}@C_{82}$ -Adamantyliden und $\text{La}@C_{82}$ -

Tabelle 4: Spitzenzpotentiale (in V gegen Fc^+/Fc) von $\text{M}@C_{82}$ und einigen Derivaten (Differentialpulsvoltammetrie).

Verbindung	E_{ox_2}	E_{ox_1}	E_{red_1}	E_{red_2}	E_{red_3}
$\text{La}@C_{82}$ (C_{2v}) ^[129h]	1.07	0.07	0.42	1.37	1.53
$\text{La}@C_{82}$ -Adamantyliden ^[35a]	1.01	0.01	0.49	1.44	1.79
$\text{La}@C_{82}$ - $(\text{Mes}_2\text{Si})_2\text{CH}_2$ ^[136]		0.07	0.50	1.71	1.75
$\text{La}@C_{82}$ - $[\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]$ ^[69b]		0.08	0.32	1.57	
$\text{La}@C_{82}$ - $\text{CBr}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ ^[68]	0.85	0.38	0.66	1.31	1.47
$\text{La}@C_{82}$ -Benzyl [a] ^[77]		0.25	0.68	1.02	1.21
$\text{La}@C_{82}$ -Benzyl [b] ^[77]		0.21	0.95	1.40	
$\text{La}@C_{82}$ -Benzyl [c] ^[77]		0.17	0.84	1.42	1.74
$\text{La}@C_{82}$ -Benzyl [d] ^[77]		0.15	1.05	1.15	1.81
$\text{La}@C_{82}$ - $\text{CHClC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ [b] ^[77]		0.24	0.91	1.39	
$\text{La}@C_{82}$ - $\text{CHClC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ [d] ^[77]		0.25	0.98	1.07	1.34
$\text{Gd}@C_{82}$ [C_{2v}] ^[129]	1.08	0.20	0.25	1.25	
$\text{Gd}@C_{82}$ - C_6H_4 [I] ^[81b]		0.26	0.97		
$\text{Gd}@C_{82}$ - C_6H_4 [II] ^[81b]		0.38	0.55		
$\text{Y}@C_{82}$ (C_{2v}) ^[129h]	1.07	0.10	0.37	1.34	2.22
$\text{Y}@C_{82}$ - $(\text{Mes}_2\text{Si})_2\text{CH}_2\text{I}$ [I] ^[136]	0.10	0.10	0.55	1.36	
$\text{Y}@C_{82}$ - $(\text{Mes}_2\text{Si})_2\text{CH}_2\text{I}$ [II] ^[136]		0.03	0.42		

$(\text{Mes}_2\text{Si})_2\text{CH}_2\text{I}$ schwächere Elektronenakzeptoren, aber bessere Elektronendonoren als die Stammverbindung $\text{La}@C_{82}$ (Tabelle 4). Dieses Verhalten wurde einer Elektronenabgabe vom exohedralen Addenden an das Fullerene zugeschrieben. Die Derivate waren – ebenso wie die Stammverbindung $\text{La}@C_{82}$ – noch ESR-aktiv. Ein anderes Verhalten zeigten die einfach gebundenen Addukte $\text{La}@C_{82}$ - $\text{CBr}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{La}@C_{82}$ -Benzyl und $\text{La}@C_{82}$ - $\text{CHClC}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$, die wesentlich schwerer zu oxidieren und zu reduzieren waren und offenbar eine weitaus größere elektrochemische Lücke aufweisen als $\text{La}@C_{82}$. Die ESR-Spektren ergaben, dass $\text{La}@C_{82}$ durch die Derivatisierungen eine geschlossene Elektronenschale erhält. Dagegen war das Bisaddukt $\text{La}@C_{82}$ - $[\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]$ noch ESR-aktiv, es handelt sich also um eine Verbindung mit kleiner Bandlücke. Ein ähnliches Verhalten wie die Disilan-Derivate von $\text{La}@C_{82}$ zeigten die Disilan-Derivate von $\text{Y}@C_{82}$, während die Benz-in-Derivate von $\text{Gd}@C_{2n}$ eine weit größere elektrochemische Bandlücke aufweisen. Im letzteren Fall gab es leider keine Angaben zur ESR-Aktivität.

Außer den $\text{M}@C_{82}$ -Molekülen wurden noch weitere Derivate klassischer EMFs hergestellt und elektrochemisch untersucht, darunter die Adamantyliden-Derivate von $\text{M}_2@\text{C}_{2n}$ ($\text{M} = \text{La, Ce}$ und $n = 36, 39, 40$)^[40,137] (Tabelle 5). Jede Addition einer Adamantyliden-Gruppe verschiebt systematisch das

Tabelle 5: Halbzellenpotentiale (in V gegen Fc^+/Fc) von $\text{La}_2@\text{C}_{72}$, $\text{La}_2@\text{C}_{78}$ und einigen Adamantyliden-Derivaten.

Verbindung	E_{ox_2}	E_{ox_1}	E_{red_1}	E_{red_2}
$\text{La}_2@\text{C}_{72}$ (D_2) ^[40b]	0.75	0.24	0.68	1.92
$\text{La}_2@\text{C}_{72}$ -Adamantyliden ^[40c]	0.67	0.15	0.76	2.00
$\text{La}_2@\text{C}_{72}$ - $(\text{Adamantyliden})_2$ ^[40c]	0.57	0.02	0.86	2.08
$\text{La}_2@\text{C}_{78}$ (D_{3h}) ^[135c]	0.62	0.26	0.40	1.84
$\text{La}_2@\text{C}_{78}$ -Adamantyliden (M_1) ^[40a]	0.63	0.23	0.43	1.82
$\text{La}_2@\text{C}_{78}$ -Adamantyliden (M_2) ^[40a]	0.69	0.16	0.46	1.83
$\text{La}_2@\text{C}_{78}$ -Adamantyliden (M_3) ^[40a]	0.61	0.21	0.48	1.83
$\text{La}_2@\text{C}_{78}$ -Adamantyliden (M_4) ^[40a]	0.63	0.13	0.44	1.78
$\text{La}_2@\text{C}_{80}$ (I_h) ^[133c]	0.95	0.56	0.31	1.72
$\text{La}_2@\text{C}_{80}$ -Adamantyliden ^[137]	0.86	0.49	0.36	1.78
$\text{Ce}_2@\text{C}_{80}$ (I_h) ^[135d]	0.95	0.57	0.39	1.71
$\text{Ce}_2@\text{C}_{80}$ -Adamantyliden ^[137]	0.89	0.47	0.43	

erste Oxidations- und das erste Reduktionspotential in Richtung höherer Kathodenpotentiale, was bestätigt, dass die Adamantyliden-Gruppe leicht Elektronen an das endohedrale Fullerene abgibt. Ein Vergleich der La_2C_{78} -Adamantyliden illustriert, dass das Ausmaß der Verschiebung von der Position^[40a] und Zahl^[40c] der Addenden am Kohlenstoffkäfig abhängt. Demnach lassen sich die elektrochemischen Eigenschaften von EMFs durch die Addition von einer oder mehreren Elektronendonorgruppen exakt justieren.

Die wesentliche Schlussfolgerung aus diesen Studien lautet, dass das elektrochemische Verhalten der EMFs stark von dem der leeren Käfige abweicht. Dieses abweichende Verhalten folgt hauptsächlich aus der Ladungsübertragung vom eingeschlossenen Metall oder Cluster auf den Käfig; Art und Ausmaß der Ladungsübertragung hängen von den spe-

zifischen Eigenschaften des Metalls ab. Aber auch EMFs mit der gleichen Sorte von Metall können höchst unterschiedliches Redoxverhalten zeigen, wenn sich ihre Elektronenstrukturen unterscheiden. Auch exohedrale Derivatisierungen können das elektrochemische Verhalten von EMFs verändern, insbesondere Elektronendonatorgruppen sind hierzu in der Lage. Aus all diesen Gründen weisen EMFs eine sehr breite Spanne von Redoxeigenschaften auf: Manche werden sehr leicht oxidiert und reduziert – wie das historisch bedeutende La@C_{82} –, andere wiederum, wie Ca@C_{82} , sind schwer zu oxidieren.

Die enormen Unterschiede in den elektrochemischen Eigenschaften wurden zur Trennung und Reinigung endohedraler Fullerene unter chemisch oder elektrochemisch oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen genutzt. Als erste solche Reinigungsmethode beschrieben Alford et al. 1998 die Abtrennung leerer Käfige von endohedralen Gadolinium-Fullerenen (die eine kleine Bandlücke haben) aus dem Ruß der Bogenentladung durch elektrochemische Reduktion und anschließende selektive chemische Reoxidation.^[124g] Mit einem verbesserten Verfahren gelang später die einfache und schnelle Trennung dreier unterschiedlicher Fraktionen von Gd@C_{2n} -Verbindungen.^[124d] Dies ist eine schnelle, effiziente und ökonomische Alternative zur Standard-Reinigungsmethode des Forschungsgebiets, der HPLC.

4.2. Elektrochemie/ESR-Spektroskopie von nichtklassischen EMFs: Metallnitrid- und Metallcarbid-Fullerene

Die Elektrochemie der nichtklassischen Metallnitrid-Fullerene hat ein beträchtliches Interesse auf sich gezogen. Die am häufigsten untersuchten Spezies sind das bekannte $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ ^[33c, 58, 125, 128, 138] und andere I_h - C_{80} -Käfige mit Metallnitridclustern. In jüngerer Zeit sind auch größere Käfige wie C_{84} , C_{88} , C_{92} und C_{96} in den Blickpunkt gerückt, die mit etlichen Lanthanoiden wie Gd , Nd , Pr , Ce und La als Gastspezies hergestellt werden können.^[9]

4.2.1. Die $\text{M}_3\text{N@C}_{80}$ -Familie: Einfluss des Metalls

Die HPLC-Reinigung des Rußextrakts, der aus Sc_2O_3 -beladenen Graphitstäben im Lichtbogen gewonnen wird, führt meistens zu einem Gemisch von zwei $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ -Isomeren: dem I_h -Isomer als Hauptprodukt und dem weniger häufigen D_{5h} -Isomer. Die ersten elektrochemischen Studien wurden daher am Isomerengemisch ausgeführt (Abbildung 11); der Anodenscan des Cyclovoltammogramms enthält dann die überlagerten Signale beider Isomere. Das D_{5h} -Isomer erweist sich als leichter oxidierbar als das ikosaedrische Isomer (um 270 mV), was erneut illustriert, dass die Redoxeigenschaften der endohedralen Fullerene stark von der Symmetrie des Kohlenstoffkäfigs abhängen. Echegoyen et al. nutzten diese große Differenz in den Oxidationspotentialen, um die beiden Isomere zu trennen.^[125] Als Oxidationsmittel wurde ein Reagens gewählt, dessen Redoxpotential zwischen dem der beiden Isomere liegt (Tris(*p*-bromophenyl)aminium-hexachloroantimonat, „Magic Blue“). Es oxidierte bevorzugt das D_{5h} -Isomer, das sich dann durch

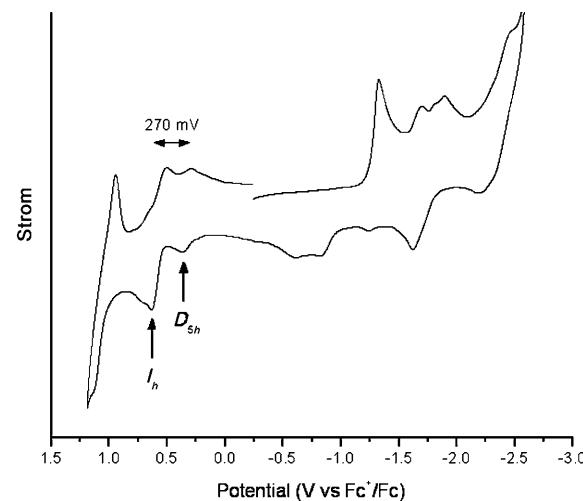


Abbildung 11. Cyclovoltammogramm des Isomerengemisches (I_h und D_{5h}) von $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ in *o*-DCB + 0.05 M $(n\text{Bu})_4\text{NPF}_6$ (Scangeschwindigkeit 100 mV s⁻¹).

einfaches Filtrieren über SiO_2 aus dem Gemisch abtrennen ließ. In der gleichen Studie wurden die elektrochemischen Eigenschaften des reinen ikosaedrischen $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ -Isomers ermittelt.^[125] Dieses Isomer wird in zwei unabhängigen Schritten oxidiert, von denen der erste selbst bei geringer Scangeschwindigkeit reversibel ist (0.1 V s⁻¹). Trotz der bereits sehr hohen negativen Ladung des Käfigs (6) konnte $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ in *o*-DCB mit mindestens drei irreversiblen Schritten reduziert werden. Bei höherer Scangeschwindigkeit wurden diese Reduktionsschritte reversibel, was auf eine chemische Reaktion infolge der Elektronenübertragung hindeutet (EC-Mechanismus). (Vor kurzem wurde gezeigt, dass Reversibilität auch durch einen Lösungsmittelwechsel zu Acetonitril/Toluol erreicht wird.^[138b]) Um welche Art chemischer Reaktion es sich handelt, ist bislang nicht bekannt. Wurde $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ an einem Potential, das dem der ersten Reduktion entsprach, vollständig elektrolysiert und anschließend bei 0 V wieder oxidiert, entstand wiederum das Ausgangsmaterial. Das Radikalanion wurde entweder durch chemische Reduktion mit einer Natrium/Kalium-Legierung oder durch Ein-elektronen-Elektrolyse erzeugt. Im ESR-Spektrum^[125, 139] waren 22 Linien zu sehen, die drei gleichwertigen Scandiumatomen mit einer großen Hyperfeinaufspaltung von 55.6 G zugeschrieben wurden. Dies bedeutet, dass die C_3 -Symmetrie des endohedralen Clusters im Radikalanion erhalten bleibt. Die Autoren vermuten, dass durch die Reduktion der flache Sc_3N -Cluster pyramidal aufgewölbt wird. Kürzlich ermittelten Popov und Dunsch durch DFT-Rechnungen, dass $[\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}]$ im Grundzustand als C_{3v} -Konformer vorliegt.^[112b]

Tatsächlich zeigten alle bisher in *o*-DCB untersuchten $\text{M}_3\text{N@C}_{80}$ - I_h -Verbindungen ein recht ähnliches Verhalten wie $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$, d. h. irreversible Reduktions- und reversible Oxidationsschritte (Tabelle 6).^[58, 138a, 114, 140] Allerdings nimmt das Metall selbst merklichen Einfluss auf die Reduktionspotentiale, während der Einfluss auf die Oxidationspotentiale weniger ausgeprägt ist (siehe Tabelle 6). Dabei scheint $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ insofern einzigartig zu sein, als diese Verbindung eine erheblich kleinere elektrochemische Lücke aufweist als

Tabelle 6: Relevante Redoxpotentiale (in V gegen Fc^+/Fc), Elektronegativitäten (χ) und effektive Metallvalenzen von $\text{M}_3\text{N}@\text{C}_{80}^-$ -Verbindungen in *o*-DCB + 0.05 M $(n\text{Bu})_4\text{NPF}_6$.

Verbindung	χ	effektive Valenz	$E_{\text{pc red}}^{[a]}$	$E_{\text{pc red}}^{[a]}$	$E_{1/2 \text{ ox}}^{[a]}$	$\Delta E_{\text{gap}}^{[a]}$
$\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}^- (I_h)$ ^[58]	1.36	2.4 ^[141a]	1.29	1.56	0.59	1.88
$\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}^- (I_h)$ ^[128]	1.36	2.4 ^[141a]	1.24	1.62	0.62	1.86
$\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}^- (I_h)$ ^[33c]	1.36	2.4 ^[141a]	1.22	1.59	0.62	1.84
$\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}^- (I_h)$ ^[33c]	1.36	2.4 ^[141a]	1.27		0.57	1.84
$\text{Lu}_3\text{N}@\text{C}_{80}^- (I_h)$ ^[138a]	1.27		1.40		0.64	2.04
$\text{Tm}_3\text{N}@\text{C}_{80}^- (I_h)$ ^[140d]	1.25	2.9 ^[141b]	1.43	1.78	0.65	2.08
$\text{Er}_3\text{N}@\text{C}_{80}^- (I_h)$ ^[58]	1.24		1.42	1.80	0.63	2.05
$\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}^- (I_h)$ ^[58]	1.22		1.41	1.83	0.64	2.05
$\text{Dy}_3\text{N}@\text{C}_{80}^- (I_h)$ ^[140a]	1.22	2.8 ^[141c]	1.37	1.86	0.70	2.07
$\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}^- (I_h)$ ^[140c]	1.20		1.44	1.86	0.58	2.02
$\text{Nd}_3\text{N}@\text{C}_{80}^- (I_h)$ ^[114b]	1.14		1.42	1.89	0.63	2.05
$\text{Pr}_3\text{N}@\text{C}_{80}^- (I_h)$ ^[114b]	1.13		1.41	1.84	0.59	
$\text{Sc}_3\text{YErN}@\text{C}_{80}^- (I_h)$ ^[140b]			1.55	1.97	0.64	
$\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}^- (D_{5h})$ ^[138a]	1.36		1.33		0.34	1.67
$\text{Lu}_3\text{N}@\text{C}_{80}^- (D_{5h})$ ^[138a]	1.27		1.41		0.45	1.86
$\text{Tm}_3\text{N}@\text{C}_{80}^- (D_{5h})$ ^[140d]	1.25		1.45		0.39	1.84
$\text{Dy}_3\text{N}@\text{C}_{80}^- (D_{5h})$ ^[140a]	1.22		1.40	1.85	0.40	1.80

[a] E_{pc} bezeichnet das kathodische Spitzenspotential (cathodic peak potential) und $E_{1/2}$ das Halbweltenpotential. $\Delta E_{\text{gap}} = E_{1/2 \text{ ox}} - E_{\text{pc red}}$.

die anderen. Das ESR-Spektrum des $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}^-$ -Radikal-anions^[139] sowie auch quantenmechanische Rechnungen^[112b, 142] belegen, dass der Cluster maßgeblich zum LUMO beiträgt. Bei den anderen Metallnitrid-EMFs nimmt man hingegen an, dass die Cluster weder am LUMO noch am HOMO nennenswert beteiligt sind.^[112b, 143] Um den Einfluss des Metalls auf das elektrochemische Verhalten dieser Verbindungen erklären zu können, wurde daher angenommen, dass die starke Ladungsübertragung zwischen Cluster und Käfig von den elektronischen Eigenschaften und der Größe des Metalls abhängt. Die effektiven Metallvalenzen einiger Verbindungen wurden durch Hochenergie-Spektroskopie bestimmt (Tabelle 6). Die Ergebnisse zeigen, dass Scandium, das kleinste und elektronegativste Metall der Reihe, offensichtlich weniger Elektronendichte auf den Käfig überträgt als Thulium oder Dysprosium.^[141] Dies erklärt auch, warum $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}^-$ am leichtesten reduziert wird. Dagegen beherbergen die schwächeren Elektronenakzeptoren $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}^-$, $\text{Nd}_3\text{N}@\text{C}_{80}^-$ und $\text{Pr}_3\text{N}@\text{C}_{80}^-$ die größten und am wenigsten elektronegativen Metalle der Familie. Tatsächlich ist $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}^-$ unter den D_{5h} -Isomeren die Verbindung, die am leichtesten zu reduzieren ist und die kleinste Bandlücke aufweist (siehe letzte vier Einträge in Tabelle 6).^[138a]

4.2.2. Die $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{2n}^-$, $\text{Nd}_3\text{N}@\text{C}_{2n}^-$, $\text{Pr}_3\text{N}@\text{C}_{2n}^-$, $\text{Ce}_3\text{N}@\text{C}_{2n}^-$ - und $\text{La}_3\text{N}@\text{C}_{2n}^-$ -Familien: Einfluss des Käfigs

Einen sehr starken Einfluss der Käfigstruktur fanden Echegoyen et al. bei Untersuchungen des elektrochemischen Verhaltens der $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{2n}^-$ -Familie mit C_{80}^- bis C_{88}^- -Käfigen (Abbildung 12 und Tabelle 7).^[9, 140c]

$\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{86}^-$ und die beiden Nicht-IPR-Metallnitrid-EMFs $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{82}^-$ (C_s :39 663)^[116] und $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{84}^-$ (C_s :51 365)^[118] zeigten drei irreversible Reduktionsschritte und einen reversiblen Oxidationsschritt. Dieses Verhalten entspricht qualitativ dem des IPR- $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}^-I_h$ -Isomers.

Dagegen verlaufen für $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{88}^-$ sowohl die Reduktionen als auch die Oxidationen reversibel. In der Tat wirkt sich bei diesen Verbindungen, deren Reduktionspotentiale sehr nahe beieinander liegen, ein Wechsel der Käfiggröße nicht signifikant auf das Reduktionspotential aus (Tabelle 7), während jedoch die Oxidation drastisch beeinflusst wird. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass das HOMO der Metallnitrid-EMFs wahrscheinlich im Käfig zentriert ist. Bei einer Vergrößerung des Käfigs von C_{80}^- bis C_{88}^- wurde eine Verkleinerung der elektrochemischen Bandlücke registriert. Ähnliche Beobachtungen zur Reversibilität der Redoxschritte und zur elektrochemischen Bandlücke wurden für die $\text{Nd}_3\text{N}@\text{C}_{2n}^-$ - und $\text{Pr}_3\text{N}@\text{C}_{2n}^-$ -Familien gemacht (Tabelle 7).^[114]

Später wurde entdeckt, dass das Redoxverhalten von $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{88}^-$ – d.h. die Reversibilität der Oxidation und Reduktion sowie die sehr kleine HOMO-LUMO-

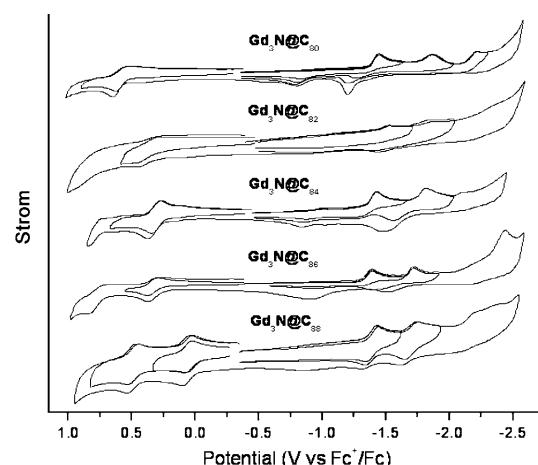


Abbildung 12. Cyclovoltammogramme von $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{2n}^-$ -Verbindungen (40 n 44) in *o*-DCB + 0.05 M $(n\text{Bu})_4\text{NPF}_6$ (Scangeschwindigkeit 0.1 V s⁻¹).

Lücke – wohl für allgemeine Metallnitrid- C_{88}^- charakteristisch ist (untersucht wurden Nd, Pr und Ce).^[9, 114] Bei der $\text{M}_3\text{N}@\text{C}_{88}^-$ -Familie wurden, anders als bei der $\text{M}_3\text{N}@\text{C}_{80}^-$ -Familie, keine großen Unterschiede in den Oxidations- und Reduktionspotentialen beobachtet. Ursache hierfür sind die sehr ähnlichen elektronischen Eigenschaften (auch Elektronegativitäten) von Gd, Nd, Pr und Ce und eine vernachlässigbare Beteiligung der Cluster am HOMO und LUMO.^[64] Es war überraschend, dass solche Fullerene mit kleinen Bandlücken als die häufigsten Spezies im löslichen Rußextrakt der Bogenentladung gefunden wurden (im Fall von Nd, Pr und Ce). Einzig $\text{La}_3\text{N}@\text{C}_{88}^-$ zeigt ein abweichendes Verhalten mit irreversiblen Reduktionsschritten und einer etwas größeren elektrochemischen Bandlücke. Möglicherweise hat der Kohlenstoffkäfig

Tabelle 7: Redoxpotentiale (in V gegen Fc^+/Fc) von $\text{M}_3\text{N}@\text{C}_{2n}$ -Verbindungen in *o*-DCB + 0.05 M $(n\text{Bu})_4\text{NPF}_6$.

Verbindung	$E_{\text{pc red}_1}$	$E_{\text{pc red}_2}$	$E_{1/2 \text{ ox}_1}$	$E_{1/2 \text{ ox}_2}$	$\Delta E_{\text{gap}}^{[a]}$
$\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (I_h) ^[140c]	1.44	1.86	0.58		2.02
$\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{82}$ ^[9]	1.53	1.87	0.38		1.91
$\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{84}$ (C_s) ^[9]	1.37	1.76	0.32		1.69
$\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{86}$ ^[9]	1.39	1.72	0.33		1.72
$\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{88}$ ^[9, 140c]	1.43	1.74	0.06	0.49	1.49
$\text{Nd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (I_h) ^[144b]	1.42	1.90	0.63		2.05
$\text{Nd}_3\text{N}@\text{C}_{84}$ ^[144b]	1.44	2.02	0.31		1.75
$\text{Nd}_3\text{N}@\text{C}_{86}$ ^[144b]	1.46	1.79	0.36		1.82
$\text{Nd}_3\text{N}@\text{C}_{88}$ ^[144]	1.36	1.75	0.07	0.53	1.43
$\text{Pr}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (I_h) ^[144b]	1.41	1.81	0.59		2.00
$\text{Pr}_3\text{N}@\text{C}_{86}$ ^[144b]	1.48	1.80	0.31		1.79
$\text{Pr}_3\text{N}@\text{C}_{88}$ ^[144b]	1.34	1.72	0.09	0.54	1.43
$\text{Pr}_3\text{N}@\text{C}_{92}$ ^[143]	1.46		0.35		1.81
$\text{Pr}_3\text{N}@\text{C}_{96}$ ^[143]	1.51	1.86	0.14	0.53	1.65
$\text{Ce}_3\text{N}@\text{C}_{88}$ ^[144b]	1.30	1.57	0.08	0.63	1.38
$\text{Ce}_3\text{N}@\text{C}_{92}$ ^[143]	1.48		0.32		1.81
$\text{Ce}_3\text{N}@\text{C}_{96}$ ^[143]	1.50	1.84	0.18	0.67	1.68
$\text{La}_3\text{N}@\text{C}_{88}$ ^[144b]	1.36	1.67	0.21	0.66	1.57
$\text{La}_3\text{N}@\text{C}_{92}$ ^[143]	1.44	1.64	0.36		1.80
$\text{La}_3\text{N}@\text{C}_{96}$ ^[143]	1.54	1.77	0.14	0.53	1.68

[a] $\Delta E_{\text{gap}} = E_{1/2 \text{ ox}_1} - E_{\text{pc red}_1}$.

eine andere Symmetrie, genauere Untersuchungen stehen aber noch aus.^[113]

Tatsächlich wurden kürzlich für $\text{M}_3\text{N}@\text{C}_{92}$ ^[143] und $\text{M}_3\text{N}@\text{C}_{96}$ ^[113, 143] ($\text{M} = \text{Pr, Ce und La}$) wiederum ein irreversibles Reduktionsverhalten und eine deutlich größere elektrochemische Bandlücke beobachtet als für die $\text{M}_3\text{N}@\text{C}_{88}$ -Verbindungen (siehe Tabelle 7). Die C_{92} -Käfige zeigten drei Reduktionsschritte und ein oder zwei reversible Oxidations schritte (Tabelle 8).

Auch von einigen Trimetallnitrid-EMFs mit Käfigen kleiner als C_{80} wurden das elektrochemische Verhalten sowie ESR-spektroskopische Daten ermittelt (Tabelle 8).^[140a, 144, 73] Wegen der sehr unterschiedlichen Käfigstrukturen sollte sich $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{68}$, das einen Nicht-IPR-Käfig mit D_3 -Symmetrie aufweist,^[115, 145] ganz anders verhalten als das I_h -Isomer des IPR-Fullerens $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$. Dunsch et al. beobachteten für $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{68}$ ^[144] zwei irreversible Reduktionsschritte, die gegenüber den $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ -Potentialen kathodenseitig verschoben waren (Tabelle 8). Der Hauptunterschied zwischen den

Tabelle 8: Kathodische Spitzenpotentiale und anodische Halbwel lenpotentiale (in V gegen Fc^+/Fc) von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{68}$, $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78}$ und $\text{Dy}_3\text{N}@\text{C}_{78}$ im Vergleich mit den Potentialen von $\text{M}_3\text{N}@\text{C}_{80}$.

Verbindung	$E_{\text{pc red}_1}$	$E_{\text{pc red}_2}$	$E_{1/2 \text{ ox}_1}$	$E_{1/2 \text{ ox}_2}$	$\Delta E_{\text{gap}}^{[a]}$
$\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (I_h) ^[128]	1.24	1.62	0.62		1.86
$\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{68}$ (D_3) ^[144]	1.45	2.05	0.33	0.85	1.88
$\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78}$ ^[73]	1.54		0.12		1.66
$\text{Dy}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (I_h) ^[140a]	1.37	1.86	0.70		2.07
$\text{Dy}_3\text{N}@\text{C}_{78}$ ^[140a]	1.54	1.93	0.47		2.01

[a] $\Delta E_{\text{gap}} = E_{1/2 \text{ ox}_1} - E_{\text{pc red}_1}$.

beiden Verbindungen zeigte sich im Oxidationsscan, der aufdeckt, dass $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{68}$ ein stärkerer Elektronendonator ist als $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (I_h). Das Radikalkation^[144] $[\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{68}]^+$ und das Radikal anion^[146] $[\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{68}]^-$ wurden durch Elektrolyse erzeugt und ESR-spektroskopisch charakterisiert. Die Spektren ließen jeweils 22 Linien erkennen, was auf das Vorhandensein von drei äquivalenten Sc-Atome hindeutet. Für das Kation wurde eine kleine Hyperfeinaufspaltung von 1.28 G gemessen, die Aufspaltung beim Anion betrug 1.75 G. Wegen der im Vergleich zu $[\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}]^{[139]}$ kleineren Hyperfeinaufspaltung wurde vermutet, dass der ungepaarte Spin größtenteils über den Käfig delokalisiert ist. Diese Delokalisierung bestätigt, dass der Käfig am HOMO beteiligt ist. Dunsch et al. beschrieben auch das Redoxverhalten von $\text{Dy}_3\text{N}@\text{C}_{78}$ ^[140a] und Dorn et al. das von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{78}$.^[73] Bei diesen EMFs wurden zwei irreversible Reduktionsschritte und ein reversibler Oxidationsschritt festgestellt. Ihre Elektronenakzeptoreigenschaften waren erheblich schwächer und ihre Elektronendonorfähigkeiten stärker als die des jeweiligen Metallnitrid-EMF mit I_h - C_{80} -Käfigstruktur.

Bei dieser Art von EMFs überträgt der Metallnitridcluster vermutlich sechs Elektronen auf den Käfig, und es wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Energiedifferenz zwischen dem LUMO + 3 und dem LUMO + 4 des leeren Fullerens eine gute Abschätzung der HOMO-LUMO-Lücke des endohedra len Fullerens abgeben könnte.^[111, 147] Daraufhin wurden die Energiedifferenzen berechnet, und als Ergebnis wurde eine ausgezeichnete Korrelation zwischen Rechnung und experimentell gemessener elektrochemischer Bandlücke festgestellt.^[143] Dies untermauert das ionische Metallnitrid-EMF-Modell und unterstreicht den Einfluss der Käfigtopologie auf die elektrochemischen Eigenschaften der Metallnitrid-EMFs.

4.2.3. Einfluss exohedraler Gruppen

Das elektrochemische Verhalten von [1,2]-Cycloadditionsaddukten endohedra ler Metallnitrid-Fullerene mit C_{80} - I_h -Käfigstruktur wurde eingehend untersucht.^[58] Man fand eine starke Abhängigkeit des elektrochemischen Verhaltens von der Position des Addenden, d.h. [6,6] oder [5,6]. Bei [5,6]-Addukten wird kathodisch ein reversibles elektrochemisches Verhalten beobachtet, während [6,6]-Addukte irreversibles Verhalten zeigen. Dies gilt ausnahmslos für alle bisher untersuchten Systeme. Gute Beispiele sind die von Echegoyen et al. untersuchten Pyrrolidin-Addukte von $\text{Er}_3\text{N}@\text{C}_{80}$.^[58] Das [6,6]-Derivat verhielt sich ähnlich wie das nicht-derivatisierte $\text{Er}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ und zeigte zwei irreversible Reduktionswellen. Auf der Anodenseite wurden zwei Oxidationswellen beobachtet, die erste irreversibel und die zweite reversibel. Während letztere der ersten Oxidationswelle des nicht-derivatisierten $\text{Er}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ ähnelt, wurde die erste Oxidation vom Addenden selbst verursacht und führte zu seiner Ablösung vom Kohlenstoffkäfig.^[148] Das [5,6]-Derivat zeigte ein sehr ähnliches Anodenverhalten, jedoch wurden auf der Kathodenseite drei reversible Reduktionswellen gemessen. Tatsächlich ähnelten das [5,6]-Pyrrolidino- $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ und das [5,6]-Diels-Alder-Derivat von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ in ihrem elektrochemischen Verhalten dem [5,6]-Pyrrolidino-

$\text{Er}_3\text{N}@\text{C}_{80}$, während das [6,6]-Pyrrolidino- $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ und die offenen [6,6]-Methanofullerenderivate von $\text{Er}_3\text{N}@\text{C}_{80}$, $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ und $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ dem [6,6]-Pyrrolidino- $\text{Er}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ ähnelten (Tabelle 9).

Tabelle 9: Redoxpotentiale (in V gegen Fc^+/Fc) einiger [1,2]-Cycloaddukte von $\text{Er}_3\text{N}@\text{C}_{80}$, $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$, $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ und $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$.

Verbindung	$E_{\text{p red}_1}$	$E_{\text{p red}_2}$	$E_{1/2 \text{ ox}}^{[\text{a}]}$	Reduktionsverhalten bei 0.1 Vs ¹
$\text{Er}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (I_h) ^[58]	1.42	1.80	0.63	irreversibel
[5,6]-Pyrrolidino- $\text{Er}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ ^[58]			0.64	reversibel
[6,6]-Pyrrolidino- $\text{Er}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ ^[58]			0.64	irreversibel
[6,6]-Methano- $\text{Er}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ ^[58]			0.60	irreversibel
$\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (I_h) ^[55]	1.29	1.56	0.59	irreversibel
[5,6]-Pyrrolidino- $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ ^[58]	1.18	1.57	0.62	reversibel
[5,6]-Diels-Alder- $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ ^[58]	1.16	1.54	0.62	reversibel
$\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (I_h) ^[55]	1.41	1.83	0.64	irreversibel
[6,6]-Pyrrolidino- $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ ^[58]			0.65	irreversibel
[5,6]-Pyrrolidino- $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ ^[58]	1.30	1.65		reversibel bei 20 Vs ¹
$\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (I_h) ^[140c]	1.44	1.86	0.58	irreversibel
$\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80} \cdot [\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2]$ ^[72]	1.39	1.83	0.58	irreversibel
$\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80} \cdot [\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2]_2$ ^[72]	1.40	1.88	0.59	irreversibel
$\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{84}$ (C_5) ^[140c]	1.37	1.76	0.32	irreversibel
$\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{84} \cdot [\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2]$ ^[72]	1.43	1.77	0.28	irreversibel

[a] Bezogen auf den endohedralem Käfig.

Für $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ ^[72] wurde das elektrochemische Verhalten eines Bisaddukts ermittelt und mit dem eines reinen Metallnitrid-EMF sowie dessen Monoaddukt verglichen (Abbildung 13). Zur Anbindung der beiden Methano-Gruppen an den Käfig (vermutlich an zwei [5,6]-Verknüpfungen) wurde eine Bingel-Hirsch-Reaktion verwendet. Nur ein einziges

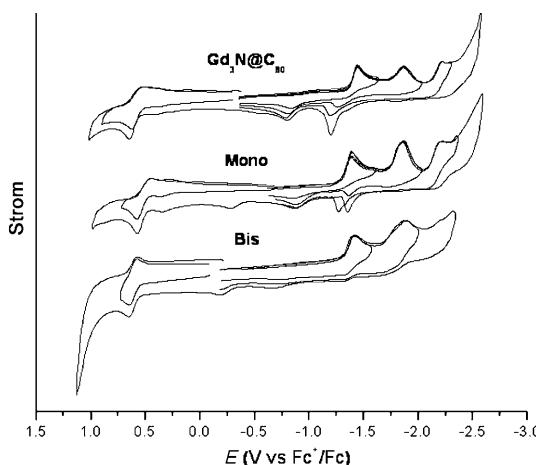


Abbildung 13. Cyclovoltammogramm von a) $I_h\text{-Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$, b) [6,6]- $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}\text{-C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ und c) $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80} \cdot [\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2]_2$ in NBu_4PF_6 /o-DCB mit Ferrocen als internem Standard; Scangeschwindigkeit 100 mVs¹. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [72]. Copyright The Royal Society of Chemistry.

Regioisomer wurde isoliert und durch Mehrstufen-HPLC gereinigt. Als Beleg für die selektive Bildung des Bisaddukts zeigte das Cyclovoltammogramm zwei prägnante irreversible Reduktionsschritte und einen deutlichen reversiblen Oxidationsschritt. Interessanterweise hatte die Addition der beiden Methano-Gruppen an $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ keinen systematischen Einfluss auf das kathodische Reduktionspotential, wie dies bei C_{60} -Derivaten und den Adamantyliden-Addukten von $\text{La}@\text{C}_{80}$ beobachtet wurde. Die Redoxpotentiale des nicht-derivatisierten $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ und seiner Mono- und Bisaddukte waren überraschend ähnlich (Tabelle 9); gleiches gilt auch für das Nicht-IPR $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{84}$ und sein Methano-Addukt. Für $\text{Gd}_3\text{N}@\text{C}_{84} \cdot [\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2]$ ^[72] wurden ebenfalls zwei irreversible Reduktionsschritte und ein reversibler Oxidationsschritt beobachtet.

Die [1,4]-Addukte, die durch photochemische Bissilylierung^[33d] und radikalische Trifluormethylierung^[78] von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ erhalten wurden, zeigten dagegen reversibles Reduktionsverhalten (Tabelle 10). Bei der Oxidation von

Tabelle 10: Redoxpotentiale (in V gegen Fc^+/Fc) einiger [1,4]-Derivate von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$.

Verbindung	$E_{\text{p red}_1}$	$E_{1/2 \text{ ox}_1}^{[\text{a}]}$	$E_{1/2 \text{ ox}_2}^{[\text{b}]}$	Reduktionsverhalten bei 0.1 Vs ¹
$\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (I_h) ^[58]	1.29		0.59	irreversibel
$\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80} \cdot (\text{Mes}_2\text{Si})_2\text{CH}_2$ ^[33d]	1.45	0.08		reversibel
$\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80} \cdot (\text{CF}_3)_2$ ^[78]	1.16		0.47	reversibel

[a] Bezogen auf den Addenden. [b] Bezogen auf den endohedralem Käfig.

$\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80} \cdot (\text{Mes}_2\text{Si})_2\text{CH}_2$ wurde, wie schon bei den Pyrrolidino-Addukten von C_{60} und $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$,^[148] der Addend vom Kohlenstoffkäfig abgelöst. Interessanterweise spiegeln die Redoxpotentiale der Verbindungen direkt die elektronischen Eigenschaften des Addenden wider. Die stark elektronenziehenden Fluoratome verschieben die erste Oxidation und die erste Reduktion hin zu stärkeren Anodenpotentialen, während die elektronenschiebenden Siliciumatome das erste Reduktionspotential hin zu stärker negativen Potentialen verschieben.

Erst kürzlich veröffentlichten Echegoyen et al.^[21,65] die erste elektrochemische Untersuchung von Donor-Akzeptor-Dyaden mit $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ oder $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ als Akzeptor. Als Elektronendonoren wurden expandiertes Tetrathiafulvalen (exTTF) und Ferrocen (Fc) verwendet. Das exTTF-Addukt von $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ erwies sich als sehr unstabil und wurde rasch zu einem Anthrachinon(AQ)-Addukt oxidiert. Die Voltammogramme zeigten eine Überlagerung der Signale des endohedralem Fulleren und der elektroaktiven Addenden. Wiederum war es möglich, aus der Art des endohedralem Reduktionsereignisses auf die Position des Addenden am Kohlenstoffkäfig zu schließen. Das reversible Reduktionsverhalten von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ bestätigte die Bildung eines [5,6]-Ferrocenylpyrrolidin-Addukts, während das irreversible Verhalten des $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ -Derivats auf ein [6,6]-Addukt hindeutete. Die Oxidation der Ferrocenylpyrrolidin-Spezies war irreversibel, vermutlich infolge einer elektrochemischen Re-

tricycloaddition.^[148] Die gemessenen Redoxpotentiale der Verbindungen sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen an Metallnitrid-EMFs bestätigen, dass der eingeschlossene Cluster, der

Tabelle 11: Redoxpotentiale (in V gegen Fc^+/Fc) von Donor-Akzeptor-Paaren (Akzeptoren $\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ und $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$, Donoren exTTF und Fc) und Vergleich mit Donor-Modellverbindungen.

Verbindung	E_{ox_3}	$E_{\text{ox}_2}^{[a]}$	$E_{\text{ox}_1}^{[b]}$	E_{red_1}	E_{red_2}	E_{red_3}
$\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}\text{-exTTF}^{[65]}$	0.90		0.23	1.28	1.77	2.22
$\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}\text{-AQ}^{[65]}$		0.67		1.34	1.72	
$\text{Y}_3\text{N}@\text{C}_{80}\text{-Fc}^{[65]}$	0.66	0.57	0.07	1.41	1.77	
$\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}\text{-Fc}^{[21]}$	1.09	0.61	0.15	1.14	1.53	2.25
exTTF-CHO ^[65]			0.06			
AQ-CH ₂ OH ^[65]				1.50	1.84	
Fc-CHO ^[65]			0.20			

[a] Bezogen auf den endohedralem Käfig. [b] Bezogen auf den Addenden.

wahrscheinlich sechs Elektronen auf den Käfig überträgt, einen wie auch immer gearteten Einfluss auf das elektrochemische Verhalten ausübt. Durch die mittlerweile große Zahl an Metallnitrid-EMFs mit Käfiggrößen von C_{68} bis C_{96} stehen nun genügend Daten zur Verfügung, um die Abhängigkeit des Redoxverhaltens von der Käfigtopologie erklären zu können. Und schließlich gilt nun ebenfalls als sicher, dass das Redoxverhalten von exohedral derivatisierten endohedralem Metallofullerenen drastisch von der Position des Addenden abhängt.

Neben den Metallnitrid-EMFs wurde auch das elektrochemische Verhalten mehrerer endohedralem Metalcarbid-Fullerenen beschrieben (Tabelle 12). Das Voltammogramm

Tabelle 12: Redoxpotentiale (in V gegen Fc^+/Fc) von Metalcarbid-Fullerenen.

Fulleren	E_{ox_1}	E_{red_1}	E_{red_2}	E_{red_3}
$\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$ (III) ^[135a]	0.16	0.95	1.38	
$\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ (I_h) ^[149]	0.06	0.50	1.64	1.82
$\text{Sc}_2@\text{C}_{82}$ (III) ^[135a]	0.07	0.87	1.29	1.85
$\text{Er}_2@\text{C}_{82}$ ^[135a]	0.19	0.87	1.26	

von $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$ weist einige Ähnlichkeiten mit den Voltammogrammen von $\text{Er}_2@\text{C}_{82}$ und Isomer III von $\text{Sc}_2@\text{C}_{82}$ auf,^[135a] was durch den gemeinsamen C_{82} -Käfig gut erklärt werden kann. DFT-Rechnungen^[37] bestätigten die Elektronenstruktur (Sc_2C_2)⁴⁺ C_{82} ⁴⁻. $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{80}$ ist paramagnetisch und weist deshalb in *o*-DCB eine sehr kleine elektrochemische Bandlücke auf.^[149] Die Ladungsverteilung wurde ebenfalls durch DFT-Rechnungen als $(\text{Sc}^{3+})_3\text{C}_2^3\text{C}_{80}^6$ ermittelt,^[102] und tatsächlich scheint der Redoxzustand des Moleküls keinen Einfluss auf die formale Oxidationsstufe am Sc-Atom oder die Ladung am Käfig zu haben, er beeinflusst aber direkt die formale Ladung der C_2 -Einheit. Aus diesem Grund zeigte die C_2 -Einheit eine bemerkenswerte Flexibilität bezüglich ihrer Ladung, die schrittweise von +2 (erste Oxidation) zu 3 (dritte Reduktion) verändert werden konnte.

5. Anwendungsmöglichkeiten

Aus den vielfältigen elektronischen Eigenschaften der endohedralem Fullerene ergeben sich vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten. Wie wir im vorigen Abschnitt erläutert haben, wird die HOMO-LUMO-Lücke eines EMF vom endohedralem Cluster, von der Größe und Symmetrie des Käfigs und von seiner exohedralem Derivatisierung beeinflusst. Damit besteht die Möglichkeit einer Feinjustierung der HOMO-LUMO-Lücke, was exzellente Aussichten für künftige Anwendungen in der molekularen Elektronik bietet. Für Anwendungen in der Medizin sind Fullerene mit paramagnetischen und radioaktiven endohedralem Spezies interessant; hier ist die relativ hohe Stabilität des Kohlenstoffkäfigs von Vorteil. Im Folgenden stellen wir aktuelle Fortschritte bei der Entwicklung von Anwendungsmöglichkeiten von EMFs für elektronische und elektrooptische Funktionseinheiten und in der Medizin vor.

5.1. EMFs in der molekularen Elektronik und Photonik

Einige EMFs weisen sehr interessante elektronische und elektrooptische Eigenschaften auf. Bislang gibt es jedoch nur wenige Berichte über die Einbindung von endohedralem Metallofullerenen in nanoelektronische Funktionseinheiten.

Aufgrund ihrer stark polarisierbaren π -Elektronenwolke zeigen Fullerene meist starke nichtlinear-optische (NLO) Antworten (insbesondere höhere Fullerene ab C_{70}). Bei Metallofullerenen führt die Ladungsübertragung vom eingeschlossenen Cluster zu einer Erhöhung der π -Elektronendichte des Käfigs, sodass verstärkte NLO-Eigenschaften zu erwarten sind. Für einige Metallofullerenen wurde dies experimentell oder durch DFT-Rechnungen untersucht,^[150] und der Einbau eines Metallatoms in einen Fullerenkäfig, z. B. in $\text{C}_{74}^{[150c]}$ und $\text{C}_{82}^{[150b,d]}$ führte tatsächlich zu einer Verstärkung der NLO-Eigenschaften. Eine wichtige Einflussgröße ist der Metallradius, und große Metalle wie La sind gegenüber kleineren wie Sc zu bevorzugen.^[150e] Interessanterweise – und, wie man sagen muss, leider – führt der Einbau eines zweiten Metallatoms zu einer Abschwächung der NLO-Antwort.^[150d]

Yang et al. zeigten, dass die Photostromausbeute eines auf einem Poly(3-hexylthiophen)-Film basierenden Bauelements durch Dotierung mit $\text{Dy}@\text{C}_{82}$ erhöht werden kann.^[20] Der Effekt wurde einer verbesserten photoinduzierten Elektronenübertragung zwischen Film und EMF zugeschrieben. Beim Ferrocen-Addukt von $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ (I_h) wiesen Echegoyen et al.^[21] eine photoinduzierte Elektronenübertragung zwischen der Ferrocen-Einheit und dem Fullerene nach. Das erhaltene Radikalionenpaar war stabiler als eine ähnliche Dyade von Ferrocen- C_{60} . Für Anwendungen in der Photovoltaik scheinen die Metallofullerenen den konventionellen Fullererenen überlegen zu sein.

EMF-Filme wiesen in einigen Fällen Halbleitereigenschaften auf, die von der Zahl der funktionellen Gruppen am Kohlenstoffkäfig und der Temperatur abhängen. Ein Beispiel sind Verbindungen des Typs $\text{Gd}@\text{C}_{82}(\text{OH})_x$.^[22] Seit 2003 ist bekannt, dass sich dünne Filme aus $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ als Feldeffekttransistoren vom n-Typ verhalten können,^[151a] und Rech-

nungen zufolge sollten sie sogar als Einzelmolekül-Transistoren funktionieren.^[151b] Einige Faktoren wurden ermittelt, die die Effizienz eines elektromagnetischen Nanotransistors beeinflussen können, z.B. die Art und Geometrie des endohedraalen Metallclusters und die Gesamtladung des Systems.

Die Eigenschaften eines EMF können durch Einbettung in Kohlenstoff-Nanoröhren (Bildung von Peapod-Strukturen) weiter modifiziert werden. Im Wesentlichen moduliert das EMF hierbei die Bandlücke der Nanoröhre, und sowohl klassische^[23-25] als auch nichtklassische^[6,7,26] Metallofullerene wurden in Nanoröhren eingebaut. Im Fall von Gd@C_{82} gelang es durch die Kombination von elastischer Spannung und Ladungsübertragung zwischen Metallofullerenen und Nanoröhre, die Bandlücke um bis zu 0.5 eV zu modulieren. Feldeffekttransistoren auf der Basis von Gd@C_{82} -Peapods zeigten ein interessantes ambipolares Verhalten mit sowohl p- als auch n-Typ-Charakteristik.^[23] Bei C_{60} -Peapods trat ein solches Verhalten nicht auf, und es konnte somit direkt auf die besonderen Eigenschaften des Gd@C_{82} zurückgeführt werden.

5.2. Anwendungen von EMFs in der Medizin

Die vorteilhaften Eigenschaften endohedraaler Metallofullerene als Kontrastmittel für die Kernspintomographie (MRI) sind mittlerweile gut bekannt.^[8,14] Bezuglich der Verkürzung der Spin-Gitter-Relaxationszeiten der Wasserprotonen (quantifiziert durch die Relaxivität R_1) sind EMFs den derzeit gebräuchlichen Gd^{III} -Chelaten überlegen (Tabelle 13

Tabelle 13: Relaxivitäten R_1 einiger klassischer und nichtklassischer endohedraaler Gd-Fullerene und Vergleich mit einem Gd-Chelatkomplex, der zurzeit als MRI-Kontrastmittel verwendet wird (DTPA = Diethylentriaminpentaessigsäure) (angelegtes Magnetfeld in Klammern).

Verbindung	R_1 [mm ⁻¹ s ⁻¹]
$\text{Gd@C}_{60}\text{-}(\text{OH})_x$ ^[19,153]	83.2-97.7 (1.4 T)
$\text{Gd@C}_{60}\text{-}[\text{C}(\text{COOH})_2]_{10}$ ^[19]	15-24 (1.4 T)
$\text{Gd@C}_{82}\text{-}(\text{OH})_{40}$ ^[16]	81 (1 T)
Gd@C_{82} ⁻	9.1 (1.5 T), 8.1 (0.35 T)
$\text{O}_6(\text{OH})_{16}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_8$ ^[90a]	
$\text{Gd@C}_{82}\text{-O}_6(\text{OH})_{16}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COO-anti-GFP})_5$ ^[90b]	12 (0.35 T)
$\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}\text{-[DIP EG5000(OH)]}_x$ ^[90c]	102 (0.35 T), 143 (2.4 T), 32 (9.4 T)
$\text{ScGd}_2\text{N@C}_{80}\text{-O}_{12}(\text{OH})_{26}$ ^[90d]	20.7 (14.1 T)
$\text{Sc}_2\text{GdN@C}_{80}\text{-O}_{12}(\text{OH})_{26}$ ^[90d]	17.6 (14.1 T)
Gd-DTPA ^[152]	3.9 (1 T)

und Abbildung 14).^[152] Des Weiteren kann die Oberfläche des EMF je nach Bedarf derivatisiert werden, und der Kohlenstoffkäfig verhindert die Freisetzung von toxischem Gd in den Organismus. In den meisten Studien wurden klassische EMFs eingesetzt, z.B. Derivate von Gd@C_{2n} .^[14-16,18,19,86b,90a,b,153] In jüngster Zeit gab es auch Berichte über nichtklassische EMFs, z.B. $\text{Gd}_3\text{N@C}_{2n}$.^[90c,d]

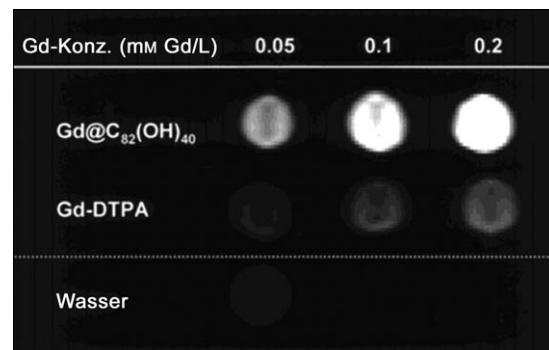


Abbildung 14. MRI-Signal von $\text{Gd@C}_{82}(\text{OH})_{40}$ im Vergleich zu Gd-DTPA und reinem Wasser. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [16]. Copyright 2001 American Chemical Society.

Polyethylenglycol(PEG)-Derivate von $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}$ ($\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}\text{-[DIP EG5000(OH)]}_x$) zeigten noch bessere Relaxivitäten als die Gd@C_{82} -Derivate. Abgesehen von der höheren Zahl an Gd-Atomen im Käfig wurden zwei Faktoren ausgemacht, die für die verbesserten Eigenschaften verantwortlich sind: 1) Die Wechselwirkung zwischen Wasser und dem paramagnetischen endohedralem Metall wird verstärkt und 2) die Aggregationseigenschaften der Fullerenkäfige untereinander werden verstärkt.^[14,90c,153] Einer kommerziellen Weiterentwicklung dieses Systems stehen allerdings die sehr geringen Ausbeuten von $\text{Gd}_3\text{N@C}_{60}$ im Weg. Aus diesem Grund untersuchte man kürzlich die leichter verfügbaren gemischten Metallnitrid-EMFs $\text{Sc}_x\text{Gd}_{3x}\text{N@C}_{80}$ als alternative Materialien.^[90d] Deren Relaxivitäten sind zwar geringer als die von $\text{Gd}_3\text{N@C}_{80}$, den konventionellen Gd^{III} -Chelaten sind sie aber noch immer überlegen (siehe Tabelle 13). Darüber hinaus bieten gemischte MN-EMFs die interessante Möglichkeit eines difunktionellen Kontrastmittels für Röntgen- und MRI-Anwendungen:^[154] Gd bietet gute Eigenschaften für MRI-Anwendungen, während z.B. Lu und Ho hohe Röntgenkontraste gewährleisten.

Durch die jüngsten Synthesen neuartiger Trimettallnitrid-EMFs mit größeren Käfigen und anderen paramagnetischen Metallen wie Nd, Pr und Ce steht nun eine ganze Reihe von Verbindungen zur Verfügung, die für Anwendungen in der Kernspintomographie geeignet sein könnten. Eine ebenfalls sehr interessante Arbeit beschreibt die Kupplung von $\text{Gd@C}_{82}\text{-O}_6(\text{OH})_{16}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_8$ an einen Antikörper des grün fluoreszierenden Proteins (anti-GFP),^[90b] was zu einem System mit erhöhter Relaxivität führte (Tabelle 13). Solche Konjugate aus endohedralem Gd-Fullerenen und Tumor-Antikörpern könnten in der Tumordiagnostik Verwendung finden.

Die therapeutische Anwendung wasserlöslicher EMFs, über die schon seit langem nachgedacht wurde,^[15] rückt mit einer kürzlich erschienenen Studie, in der das Abfangen von reaktiven Sauerstoff-Spezies (ROS) durch EMFs beobachtet wurde, in greifbare Nähe.^[155] Als Abfangreagens für das Superoxid-Radikal anion (O_2^-), das Hydroxylradikal (HO^-) und Singulett-Sauerstoff besaß $\text{Gd@C}_{82}(\text{OH})_{22}$ eine höhere Kapazität als $\text{C}_{60}(\text{OH})_{22}$ und $\text{C}_{60}(\text{C}(\text{COOH})_2)_2$. Ursache hierfür ist wahrscheinlich die höhere Elektronenaffinität von

Gd@C₈₂ im Vergleich zu C₆₀. Durch ROS ausgelöster oxidativer Stress steht mit so verschiedenen Krankheiten wie Krebs, HIV, Atherosklerose etc. im Zusammenhang, und das therapeutische Potenzial von EMFs ist damit beträchtlich. Auch für die Radioimmuntherapie könnten EMFs geeignet sein, da der Kohlenstoffkäfig das Austreten der verkapselten Radionuklide in die Organe verhindert. Kürzlich berichteten Diener et al. über den Einbau von α -Emittern wie ²¹²Pb und ²¹³Bi in C₆₀ und die exohedrale Funktionalisierung der so erhaltenen EMFs.^[67] Erste Untersuchungen am Mausmodell bestätigen, dass ²¹²Pb nicht in den Knochen akkumuliert.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Endohedrale Metallofullerene vereinen die metallischen Eigenschaften des eingeschlossenen Metallclusters mit den Eigenschaften des Fullerenkäfigs. Zwischen dem Metallcluster und dem Kohlenstoffkäfig existiert eine überwiegend ionische Wechselwirkung, die auf eine Elektronenübertragung auf den Kohlenstoffkäfig zurückgeht. Aus dieser Elektronenübertragung leiten sich die Stabilität und elektronischen Eigenschaften der EMFs ab. Zu den bisher synthetisierten EMF-Klassen gehören Mono- und Multimetall-EMFs (klassische EMFs) sowie EMFs mit Metallcarbiden, Trimetallnitriden und Metalloxiden. Am zahlreichsten ist die Familie der Trimetallnitrid-EMFs, die, soweit bekannt, von Metallen der Gruppe III und den Lanthanoiden gebildet werden. Eine der interessantesten Eigenschaften der EMFs ist die starke Wechselwirkung zwischen den einschlossenen Metallen und dem Kohlenstoffkäfig. Diese Wechselwirkung bewirkt unter anderem die Stabilität von Kohlenstoffkäfigen, die einzeln nie isoliert worden sind. So wurden z. B. etliche EMFs entdeckt, die die IPR-Regel verletzen.

Bei der chemischen Funktionalisierung von EMFs treten ebenfalls deutliche Unterschiede zu den leeren Fullerenen zutage. Es scheint, dass der Metallcluster einen beträchtlichen Einfluss auf den Kohlenstoffkäfig hat und bestimmte Bindungen für manche Reaktionen reaktiver macht. Die geringen Ausbeuten einiger EMFs sowie die schwierige Isolierung und Reinigung von Mono- und Bisaddukten erweisen sich jedoch oftmals als Hindernisse für die Entwicklung des Gebiets. Andererseits weisen viele funktionalisierte und nicht-funktionalisierte EMFs interessante elektrochemische Eigenschaften auf, die zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten erschließen.

Trotz der vielen bedeutenden Beiträge auf dem Gebiet der EMF-Forschung bleiben einige Fragen offen, die in naher Zukunft beantwortet werden müssen: Wie ist der Einfluss des Metalls auf den Kohlenstoffkäfig? Nach welchen Regeln werden die Nicht-IPR-EMFs stabilisiert? Welche weiteren Arten von endohedralem Einschluss sind möglich? Wie kann die Synthese von EMFs selektiv kontrolliert werden und wie lassen sich die Ausbeuten erhöhen? Das Feld der EMF-Forschung bleibt auch weiterhin faszinierend, herausfordernd und in weiten Teilen unerforscht.

Wir danken der National Science Foundation (Stipendium-Nr. DMR-0809129) für die finanzielle Förderung.

Eingegangen am 1. April 2009

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Otterberg

- [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*, 7779–7780.
- [2] H. Shinohara, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 843–892.
- [3] S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka, T. Wakahara in *Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology* (Hrsg.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff), Wiley, New York, **2000**, Kap. 9, S. 96–436.
- [4] S. Liu, S. Sun, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 74–86.
- [5] *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters* (Hrsg.: T. Akasaka, S. Nagase), Kluwer, Dordrecht, **2002**.
- [6] R. Kitaura, H. Shinohara, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2007**, *46*, 881–891.
- [7] L. Dunsch, S. Yang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3067–3081.
- [8] L. Dunsch, S. Yang, *Small* **2007**, *3*, 1298–1320.
- [9] M. N. Chaur, A. J. Athans, L. Echegoyen, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11387–11393.
- [10] S. Stevenson, M. A. Mackey, M. A. Stuart, J. P. Phillips, M. L. Easterling, C. J. Chancellor, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11844–11845.
- [11] a) M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross, R. J. Poreda, *Science* **1993**, *259*, 1428–1430; b) M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross, M. Mroczkowski, M. L. Gross, D. E. Giblin, R. J. Poreda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2193–2194; c) M. S. Syamala, R. J. Cross, M. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6216–6219.
- [12] H. Mauser, A. Hirsch, N. J. R. van Eikema Hommes, T. Clark, B. Pietzak, A. Weidinger, L. Dunsch, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2858–2861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2835–2838.
- [13] J. A. Larsson, J. C. Greer, W. Harneit, A. Weidinger, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 7849–7854.
- [14] R. D. Bolkskar, *Nanomedicine* **2008**, *3*, 201–213.
- [15] V. K. Koltover, *Progress in Fullerene Research*, Nova Science, Hauppauge, **2007**, S. 199.
- [16] M. Mikawa, H. Kato, M. Okumura, M. Narazaki, Y. Kanazawa, N. Miwa, H. Shinohara, *Bioconjugate Chem.* **2001**, *12*, 510–514.
- [17] H. Kato, Y. Yanazawa, M. Okumura, A. Taninaka, T. Yokawa, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4391–4397.
- [18] R. D. Bolkskar, 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.
- [19] S. Laus, B. Sitharaman, E. Toth, R. D. Bolkskar, L. Helm, S. Asokan, M. S. Wong, L. J. Wilson, A. E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9368–9369.
- [20] S. F. Yang, L. Z. Fan, S. H. Yang, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *388*, 253–258.
- [21] J. R. Pinzon, M. E. Plonska-Brzezinska, C. M. Cardona, A. J. Athans, S. S. Gayathri, D. M. Guldi, M. A. Herranz, N. Martin, T. Torres, L. Echegoyen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4241–4244; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4173–4176.
- [22] J. Tang, G. Xing, Y. Zhao, L. Jing, H. Yuan, F. Zhao, X. Gao, H. Qian, R. Su, K. Ibrahim, W. Chu, L. Zhang, K. Tanigaki, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11929–11934.
- [23] J. Lee, H. Kim, S. J. Kahng, G. Kim, Y. W. Son, J. Ihm, H. Kato, Z. W. Wang, T. Okazaki, H. Shinohara, Y. Kuk, *Nature* **2002**, *415*, 1005–1008.
- [24] T. Okazaki, T. Shimada, K. Suenaga, Y. Ohno, T. Mizutani, J. Lee, Y. Kuk, H. Shinohara, *Appl. Phys. A* **2003**, *76*, 475–478.

- [25] J. H. Warner, A. A. R. Watt, L. Ge, K. Porfyrakis, T. Akachi, H. Okimoto, Y. Ito, A. Ardavan, B. Montanari, J. H. Jefferson, N. M. Harrison, H. Shinohara, G. A. D. Briggs, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1005–1010.
- [26] M. Kalbac, L. Kavan, M. Zukalova, S. F. Yang, J. Cech, S. Roth, L. Dunsch, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8811–8817.
- [27] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, G. M. Alford, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7564–7568.
- [28] a) P. W. Fowler, D. E. Monolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon, Oxford, **1995**; b) K. Kobayashi, S. Nagase, M. Yoshida, E. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12693–12694.
- [29] a) K. Kobayashi, S. Nagase, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Akasaka, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374*, 562–566; b) É. Tóth, R. D. Bolksar, A. Borel, G. González, L. Helm, A. E. Merbach, B. Sitharaman, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 799–805.
- [30] a) T. Akasaka, T. Kato, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Nature* **1995**, *374*, 600–601; b) T. Kato, T. Akasaka, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Kikuchi, Y. Achiba, T. Suzuki, K. Yamamoto, *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, *58*, 1779–1783; c) M. Yamada, L. Feng, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, Y. Lian, M. Kako, T. Akasaka, T. Kato, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6049–6051.
- [31] T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi, T. Suzuki, T. Kato, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1343–1344.
- [32] T. Akasaka, T. Kato, S. Nagase, K. Kobayashi, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5015–5020.
- [33] a) T. Akasaka, S. Okubo, M. Kondo, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Kato, T. Suzuki, K. Yamamoto, K. Kobayashi, S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 153–156; b) T. Wakahara, J.-I. Kobayashi, M. Yamada, Y. Maeda, T. Tsuchiya, M. Okamura, T. Akasaka, M. Waelchli, K. Kobayashi, S. Nagase, T. Kato, M. Kako, K. Yamamoto, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4883–4887; c) Y. Iiduka, O. Ikenaga, A. Sakuraba, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Nakahodo, T. Akasaka, M. Kako, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9956–9957; d) T. Wakahara, Y. Iiduka, O. Ikenaga, T. Nakahodo, A. Sakuraba, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. Kako, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9919–9925; e) M. Yamada, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. Kako, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, S. Nagase, *Chem. Commun.* **2008**, 558–560.
- [34] Y. Maeda, J. Miyashita, T. Hasegawa, T. Wakahara, T. Tsuchiya, L. Feng, Y. Lian, T. Akasaka, K. Kobayashi, S. Nagase, M. Kako, K. Yamamoto, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2143–2146.
- [35] a) Y. Maeda, Y. Matsunaga, T. Wakahara, S. Takahashi, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, T. Hasegawa, T. Akasaka, M. T. H. Liu, K. Kokura, E. Horn, K. Yoza, T. Kato, S. Okubo, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6858–6859; b) Y. Matsunaga, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, T. Akasaka, N. Mizorogi, K. Kobayashi, S. Nagase, K. M. Kadish, *ITE Lett.* **2006**, *7*, C1.
- [36] Y. Iiduka, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, A. Sakuraba, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, T. Kato, M. T. H. Liu, N. Mizorogi, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12500–12501.
- [37] Y. Iiduka, T. Wakahara, K. Nakajima, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, M. T. H. Liu, N. Mizorogi, S. Nagase, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5658–5660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5562–5564.
- [38] T. Akasaka, T. Kono, Y. Matsunaga, T. Wakahara, T. Nakahodo, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Tsuchiya, T. Kato, M. T. H. Liu, N. Mizorogi, Z. Slanina, S. Nagase, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1294–1297.
- [39] T. Akasaka, T. Kono, Y. Takematsu, H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Wakahara, M. O. Ishitsuka, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. T. H. Liu, K. Yoza, T. Kato, K. Yamamoto, N. Mizorogi, Z. Slanina, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12840–12841.
- [40] a) B. Cao, H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 983–989; b) X. Lu, H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Toki, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9129–9136; c) X. Lu, H. Nikawa, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. O. Ishitsuka, T. Akasaka, M. Toki, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8770–8773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8642–8645.
- [41] N. Tagmatarchis, A. Taninaka, H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *355*, 226–232.
- [42] C. Shu, C. Slebodnick, L. Xu, H. Champion, T. Fuhrer, T. Cai, J. E. Reid, W. Fu, K. Harich, H. C. Dorn, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17755–17760.
- [43] E. B. Iezzi, J. C. Duchamp, K. Harich, T. Glass, H. M. Lee, M. M. Olmstead, A. L. Balch, H. C. Dorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 524–525.
- [44] H. M. Lee, M. M. Olmstead, E. B. Iezzi, J. C. Duchamp, H. C. Dorn, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3494–3495.
- [45] S. Stevenson, R. R. Stephen, T. M. Amos, V. R. Cadorette, J. E. Reid, J. P. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12776–12777.
- [46] Y. Maeda, J. Miyashita, T. Hasegawa, T. Wakahara, T. Tsuchiya, T. Nakahodo, T. Akasaka, N. Mizorogi, K. Kobayashi, S. Nagase, T. Kato, N. Ban, H. Nakajima, Y. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12190–12191.
- [47] a) Z. Ge, J. C. Duchamp, T. Cai, H. W. Gibson, H. C. Dorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16292–16298; b) T. Cai, L. Xu, M. R. Anderson, Z. Ge, T. Zuo, X. Wang, M. M. Olmstead, A. L. Balch, H. W. Gibson, H. C. Dorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8581–8589; c) C. D. Angeli, T. Cai, J. C. Duchamp, J. C. Reid, E. S. Singer, H. W. Gibson, H. C. Dorn, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4993–4997.
- [48] S. Osuna, M. Swart, M. Solà, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 129–139.
- [49] B. Cao, T. Wakahara, Y. Maeda, A. Han, T. Akasaka, T. Kato, K. Kobayashi, S. Nagase, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 716–720.
- [50] X. Lu, X. He, L. Feng, Z. Shi, Z. Gu, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 3713–3716.
- [51] L. Feng, X. Lu, X. He, Z. Shi, Z. Gu, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 1010–1013.
- [52] H. C. Dorn, E. B. Iezzi, J. Duchamp, U.S. Patent Application 20040054151, March 18, **2004**.
- [53] C. M. Cardona, A. Kitaygorodskiy, A. Ortiz, M. A. Herranz, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5092–5097.
- [54] C. M. Cardona, A. Kitaygorodskiy, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10448–10453.
- [55] T. Cai, Z. Ge, E. B. Iezzi, T. E. Glass, K. Harich, H. W. Gibson, H. C. Dorn, *Chem. Commun.* **2005**, 3594–3596.
- [56] M. Yamada, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1402–1403.
- [57] T. Cai, C. Slebodnick, L. Xu, K. Harich, T. E. Glass, C. Chancellor, J. C. Fettinger, M. M. Olmstead, A. L. Balch, H. W. Gibson, H. C. Dorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6486–6492.
- [58] C. M. Cardona, B. Elliott, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6480–6485.
- [59] A. Rodriguez-Fortea, J. M. Campanera, C. M. Cardona, L. Echegoyen, J. M. Poblet, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8356–8360; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8176–8180.
- [60] L. Echegoyen, C. J. Chancellor, C. M. Cardona, B. Elliott, J. Rivera, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Chem. Commun.* **2006**, 2653–2655.

- [61] N. Martin, M. Altable, S. Filippone, A. Martin-Domenech, L. Echegoyen, C. M. Cardona, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 116–120; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 110–114.
- [62] N. Chen, E.-Y. Zhang, K. Tan, C.-R. Wang, X. Lu, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2011–2013.
- [63] 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.
- [64] T. Cai, L. Xu, H. W. Gibson, H. C. Dorn, C. J. Chancellor, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10795–10800.
- [65] J. R. Pinzón, C. M. Cardona, M. A. Herranz, M. E. Plonska-Brzezinska, A. Palkar, A. J. Athans, N. Martin, A. Rodriguez-Forte, J. M. Poblet, G. Bottari, T. Torres, S. S. Gayathri, D. M. Guldi, L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 864–877.
- [66] R. D. Bolksar, 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.
- [67] M. D. Diener, J. M. Alford, S. J. Kennel, S. Mirzadeh, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5131–5138.
- [68] L. Feng, T. Nakahodo, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, T. Kato, E. Horn, K. Yoza, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17136–17137.
- [69] a) L. Feng, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, Q. Piao, Y. Maeda, Y. Lian, T. Akasaka, E. Horn, K. Yoza, T. Kato, N. Mizorogi, S. Nagase, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5578–5586; b) L. Feng, T. Tsuchiya, T. Wakahara, T. Nakahodo, Q. Piao, Y. Maeda, T. Akasaka, T. Kato, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5990–5991.
- [70] M. A. Herranz, F. Diederich, L. Echegoyen, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2299–2316.
- [71] O. Lukyanova, C. M. Cardona, J. Rivera, L. Z. Lugo-Morales, C. J. Chancellor, M. M. Olmstead, A. Rodríguez-Forte, J. M. Poblet, A. L. Balch, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10423–10430.
- [72] M. N. Chaur, F. Melin, A. J. Athans, B. Elliott, K. Walker, B. C. Holloway, L. Echegoyen, *Chem. Commun.* **2008**, 2665–2667.
- [73] T. Cai, L. Xu, C. Shu, H. A. Champion, J. E. Reid, C. Anklan, M. R. Anderson, H. W. Gibson, H. C. Dorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2136–2137.
- [74] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, T. Akasaka, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9606–9607.
- [75] a) H. Nikawa, T. Kikuchi, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, G. M. A. Rahman, T. Akasaka, Y. Maeda, K. Yoza, E. Horn, K. Yamamoto, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9684–9685; b) T. Wakatsugu, 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.
- [76] I. E. Kareev, S. F. Lebedkin, V. P. Bubnov, E. B. Yagubskii, I. N. Ioffe, P. A. Khavrel, I. V. Kuvychko, S. H. Strauss, O. V. Boltalina, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1880–1883; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1846–1849.
- [77] Y. Takano, A. Yomogida, H. Nikawa, M. Yamada, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, T. Kato, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16224–16230.
- [78] N. B. Shustova, A. A. Popov, M. A. Mackey, C. E. Coumbe, J. P. Phillips, S. Stevenson, S. H. Strauss, O. V. Boltalina, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11676–11677.
- [79] C. Shu, T. Cai, L. Xu, T. Zuo, J. Reid, K. Harich, H. C. Dorn, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15710–15717.
- [80] C. Hao, Z. Liu, X. Guo, Z. Liu, W. Xu, Y. Sun, S. Liu, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, *11*, 1677–1680.
- [81] a) L. Feng, X. Zhang, Z. Yu, J. Wang, Z. Gu, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4021–4022; b) X. Lu, J. Xu, X. He, Z. Shi, Z. Gu, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 953–955.
- [82] X. Li, L. Fan, D. Liu, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, S. Yang, K. Tan, X. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10636–10637.
- [83] S. Zhang, D. Sun, X. Li, F. Pei, S. Liu, *Fullerene Sci. Technol.* **1997**, *5*, 1635–1643.
- [84] a) L. J. Wilson, D. W. Cagle, T. P. Thrash, S. J. Kennel, S. Mirzadeh, J. M. Alford, G. J. Ehrhardt, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190*–*192*, 199–207; b) D. W. Cagle, S. J. Kennel, S. Mirzadeh, J. M. Alford, L. J. Wilson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 5182–5187.
- [85] D. Sun, H. Huang, S. Yang, Z. Liu, S. Liu, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1003–1006.
- [86] a) H. Kato, K. Suenaga, M. Mikawa, M. Okumura, N. Miwa, A. Yashiro, H. Fujimura, A. Mizuno, Y. Nishida, K. Kobayashi, H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *324*, 255–259; b) H. Kato, Y. Kanazawa, M. Okumura, A. Tanimaka, T. Yokawa, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4391–4397.
- [87] E. B. Iezzi, F. Cromer, P. Stevenson, H. C. Dorn, *Synth. Met.* **2002**, *128*, 289–291.
- [88] X. Lu, X. Zhou, Z. Shi, Z. Gu, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2397–2400.
- [89] Y. Zhang, J. Xiang, J. Zhuang, Y. Li, B. Xin, F. Liu, K. Hou, Y. Tang, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1264–1265.
- [90] a) C.-Y. Shu, L.-H. Gan, C.-R. Wang, X.-L. Pei, H.-b. Han, *Carbon* **2006**, *44*, 496–500; b) C.-Y. Shu, X.-Y. Ma, J.-F. Zhang, F. D. Corwin, J. H. Sim, E.-Y. Zhang, H. C. Dorn, H. W. Gibson, P. P. Fatouros, C.-R. Wang, X.-H. Fang, *Bioconjugate Chem.* **2008**, *19*, 651–655; c) P. P. Fatouros, F. D. Corwin, Z.-J. Chen, W. C. Broaddus, J. L. Tatum, B. Kettenmann, Z. Ge, H. W. Gibson, J. L. Russ, A. P. Leonard, J. C. Duchamp, H. C. Dorn, *Radiology* **2006**, *240*, 756–764; d) E.-Y. Zhang, C.-Y. Shu, L. Feng, C.-R. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 14223–14226.
- [91] H. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. F. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
- [92] a) W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 167–170; b) W. Krätschmer, W. Fostiropoulos, L. D. Lamb, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354–358.
- [93] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harish, F. Cromer, M. R. Jordan, J. Kraft, E. Hadju, R. Bible, M. M. Olmstead, K. Maitra, A. J. Fisher, A. L. Balch, H. C. Dorn, *Nature* **1999**, *401*, 55–57.
- [94] L. Dunsch, M. Krause, J. Noack, P. Georgi, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 309–315.
- [95] M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno, H. Shinohara, *Nature* **1995**, *377*, 46–49.
- [96] 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.
- [97] C. R. Wang, M. Inakuma, H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 379–384.
- [98] T. Inoue, T. Tomiyama, T. Sugai, H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *382*, 226–231.
- [99] T. Inoue, T. Tomiyama, T. Sugai, T. Okasaki, T. Suematsu, N. Fujii, H. Utsumi, K. Nojima, H. Shinohara, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7573–7579.
- [100] K. Tan, X. Lu, *Chem. Commun.* **2005**, 4444–4446.
- [101] T. Yumura, Y. Satu, K. Suenaga, S. Iijima, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20251–20255.
- [102] K. Tan, X. Lu, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1171–1176.
- [103] Y. Sato, T. Yumura, K. Suenaga, H. Moribe, D. Nishide, M. Ishida, H. Shinohara, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 193401.
- [104] 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.
- [105] Y. Iiduka, T. Wakahara, K. Nakajima, T. Tsuchiya, T. Nakahodo, Y. Maeda, T. Akasaka, N. Mizorogi, S. Nagase, *Chem. Commun.* **2006**, 2057–2059.

- [106] H. Yang, C. Lu, Z. Liu, H. Jin, Y. Che, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17296–17300.
- [107] Y. Yamazaki, K. Nakajima, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Waelchli, N. Mizorogi, S. Nagase, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8023–8026; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7905–7908.
- [108] H. Shinohara, M. Inakuma, N. Hayashi, H. Sato, Y. Saito, T. Kato, S. Bandow, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8597–8599.
- [109] R. Valencia, A. Rodriguez-Forte, J. M. Poblet, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4550–4555.
- [110] 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.
- [111] J. M. Campanera, C. Bo, J. M. Poblet, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7396–7399; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7230–7233.
- [112] a) A. A. Popov, L. Dunsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11835–11849; b) A. A. Popov, L. Dunsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17726–17746.
- [113] M. N. Chaur, F. Melin, J. Ashby, B. Elliott, A. Kumbhar, A. M. Rao, L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8213–8219.
- [114] a) F. Melin, M. N. Chaur, S. Engmann, B. Elliott, A. Kumbhar, A. J. Athans, L. Echegoyen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9190–9193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9032–9035; b) M. N. Chaur, F. Melin, B. Elliott, A. Kumbhar, A. J. Athans, L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4594–4599.
- [115] C. R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara, *Nature* **2000**, *408*, 426–427.
- [116] B. Q. Mercado, C. M. Beavers, M. M. Olmstead, M. N. Chaur, K. Walker, B. C. Holloway, L. Echegoyen, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7854–7855.
- [117] 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.
- [118] T. Zuo, K. Walker, M. M. Olmstead, F. Melin, B. C. Holloway, L. Echegoyen, H. C. Dorn, M. N. Chaur, C. J. Chancellor, C. M. Beavers, A. L. Balch, A. J. Athans, *Chem. Commun.* **2008**, 1067–1069.
- [119] S. Yang, A. A. Popov, L. Dunsch, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1278–1281; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1256–1259.
- [120] S. Yang, A. A. Popov, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13659–13663.
- [121] H. Kato, A. Taninaka, T. Sugai, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7782–7783.
- [122] A. A. Popov, M. Krause, S. Yang, J. Wong, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3363–3369.
- [123] M. Yamada, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7627–7631.
- [124] a) Y. Lian, Z. Shi, X. Zhou, Z. Gu, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1704–1714; b) V. P. Bubnov, E. E. Laukhina, I. E. Kareev, V. K. Koltover, T. G. Prokhorova, E. B. Yagubskii, Y. P. Kozmin, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1004–1008; c) T. Kodama, K. Higashi, T. Ichikawa, S. Suzuki, H. Nishikawa, I. Ikemoto, K. Kikuchi, Y. Achiba, *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 464–465; d) R. D. Bolkskar, J. M. Alford, *Chem. Commun.* **2003**, 1292–1293; e) B. Sun, Z. Gu, *Chem. Lett.* **2002**, *1164*–1165; f) B. Sun, L. Feng, Z. Shi, Z. Gu, *Carbon* **2002**, *40*, 1591–1595; g) M. D. Diener, J. M. Alford, *Nature* **1998**, *393*, 668–671; h) D. Fuchs, H. Rietschel, R. H. Michel, A. Fischer, P. Weis, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 725–729; i) T. Tsuchiya, T. Wakahara, S. Shirakura, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Kobayashi, S. Nagase, T. Kato, K. M. Kadish, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4343–4346; j) T. Tsuchiya, T. Wakahara, Y. Lian, Y. Maeda, T. Akasaka, T. Kato, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22517–22520.
- [125] B. Elliott, L. Yu, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10885–10888.
- [126] a) S. Stevenson, K. Harich, H. Yu, R. R. Stephen, D. Heaps, C. Coumbe, J. P. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8829–8835; b) S. Stevenson, M. A. Mackey, C. E. Coumbe, J. P. Phillips, B. Elliott, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6072–6073.
- [127] a) S. Stevenson, M. C. Thompson, H. L. Coumbe, M. A. Mackey, C. E. Coumbe, J. P. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16257–16262; b) S. Stevenson, M. A. Mackey, M. Thompson, H. L. Coumbe, P. K. Madasu, C. E. Coumbe, J. P. Phillips, *Chem. Commun.* **2007**, 4263–4265.
- [128] M. Krause, L. Dunsch, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1445–1449.
- [129] a) T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Achiba, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11006–11007; b) T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Achiba, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Proc. Electrochem. Soc.* **1994**, 94–24, 1077–1086; c) K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, T. Akasaka, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2008–2011; d) K. Kikuchi, Y. Nakao, S. Suzuki, Y. Achiba, T. Suzuki, Y. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9367–9368; e) T. Suzuki, K. Kikuchi, Y. Nakao, S. Suzuki, Y. Achiba, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Proc. Electrochem. Soc.* **1995**, 95–10, 259–266; f) T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, *Synth. Met.* **1995**, *70*, 1443–1446; g) U. Kirbach, L. Dunsch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2380–2383; h) T. Suzuki, K. Kikuchi, F. Oguri, Y. Nakao, S. Suzuki, Y. Achiba, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4973–4982; i) W. Wang, J. Ding, S. Yang, X.-Y. Li, *Proc. Electrochem. Soc.* **1997**, 97–14, 417–428; j) L. Dunsch, U. Kirbach, P. Kuran, *Proc. Electrochem. Soc.* **1997**, 97–42, 761–771; k) T. Akasaka, S. Okubo, T. Wakahara, K. Yamamoto, T. Kato, T. Suzuki, S. Nagase, K. Kobayashi, *Proc. Electrochem. Soc.* **1999**, 99–12, 771–778; l) B. Sun, M. Li, H. Luo, Z. Shi, Z. Gu, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3545–3549.
- [130] J. Xu, M. Li, Z. Shi, Z. Gu, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 562–567.
- [131] Y. Zhang, J. Xu, C. Hao, Z. Shi, Z. Gu, *Carbon* **2006**, *44*, 475–479.
- [132] P. B. Burbank, J. R. Gibson, H. C. Dorn, M. R. Anderson, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *417*, 1–4.
- [133] a) K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Nakao, N. Nakahara, T. Wakabayashi, H. Shiromaru, K. Saito, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 67–71; b) K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, T. Akasaka, T. Suzuki, Y. Maruyama, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12831–12833; c) T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Nakao, Y. Achiba, K. Kobayashi, S. Nagase, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1228–1230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1094–1096.
- [134] a) T. Akasaka, T. Wakahara, S. Nagase, K. Kobayashi, M. Waelchli, K. Yamamoto, M. Kondo, S. Shirakura, S. Okubo, Y. Maeda, T. Kato, M. Kako, Y. Nakadaira, R. Nagahata, X. Gao, E. Van Caemelbecke, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9316–9317; b) T. Akasaka, T. Wakahara, S. Nagase, K. Kobayashi, M. Waelchli, K. Yamamoto, M. Kondo, S. Shirakura, Y. Maeda, T. Kato, M. Kako, Y. Nakadaira, X. Gao, E. Van Caemelbecke, K. M. Kadish, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2971–2974; c) T. Wakahara, S. Okubo, M. Kondo, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Waelchli, M. Kako, K. Kobayashi, S. Nagase, T. Kato, K. Yamamoto, X. Gao, E. Van Caemelbecke, K. M. Kadish, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *360*, 235–239.
- [135] a) M. R. Anderson, H. C. Dorn, S. A. Stevenson, *Carbon* **2000**, *38*, 1663–1670; b) H. Kato, A. Taninaka, T. Sugai, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7782–7783; c) B. Cao, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. Kondo, Y. Maeda, G. M. Aminur Rahman, T. Akasaka, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9164–9165; d) M. Yamada, T. Nakahodo, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Kako, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14570–14571; e) M.

- Yamada, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7627–7631.
- [136] M. Yamada, L. Feng, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, Y. F. Lian, M. Kako, T. Akasaka, T. Kato, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6049–6051.
- [137] M. Yamada, C. Someya, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, M. T. H. Liu, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1171–1176.
- [138] a) T. Cai, L. Xu, M. R. Anderson, Z. Ge, T. Zuo, X. Wang, M. M. Olmstead, A. L. Balch, H. W. Gibson, H. C. Dorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8581–8589; b) L. Zhang, N. Chen, L. Z. Fan, C. R. Wang, S. H. Yang, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *608*, 15–21; c) M. E. Plonska-Brzezinska, A. J. Athans, J. P. Phillips, S. Stevenson, L. Echegoyen, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *614*, 171–174.
- [139] P. Jakes, K.-P. Dinse, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8854–8855.
- [140] a) S. Yang, M. Zalibera, P. Raptá, L. Dunsch, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7848–7855; b) N. Chen, E. Y. Zhang, C. R. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13322–13325; c) M. N. Chaur, F. Melin, B. Elliott, A. J. Athans, K. Walker, B. C. Holloway, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14826–14829; d) T. Zuo, M. M. Olmstead, C. M. Beavers, A. L. Balch, G. Wang, G. T. Yee, C. Shu, L. Xu, B. Elliott, L. Echegoyen, J. C. Duchamp, H. C. Dorn, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5234–5244.
- [141] a) L. Alvarez, T. Pichler, P. Georgi, T. Schwieger, H. Peisert, L. Dunsch, Z. Hu, M. Knupfer, J. Fink, P. Bressler, M. Mast, M. S. Golden, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 035107; b) M. Krause, X. Liu, J. Wong, T. Pichler, M. Knupfer, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7088–7093; c) H. Shiozawa, H. Rauf, T. Pichler, D. Grimm, X. Liu, M. Knupfer, M. Kalbac, S. Yang, L. Dunsch, B. Buchner, D. Batchelor, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 195409.
- [142] J. M. Campanera, C. Bo, M. M. Olmstead, A. L. Balch, J. M. Poblet, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12356–12364.
- [143] M. N. Chaur, R. Valencia, A. Rodriguez-Fortea, J. M. Poblet, L. Echegoyen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1453–1456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1425–1428.
- [144] S. Yang, P. Raptá, L. Dunsch, *Chem. Commun.* **2007**, 189–191.
- [145] S. Yang, M. Kalbac, A. Popov, L. Dunsch, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7856–7863.
- [146] P. Raptá, A. A. Popov, S. Yang, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5858–5865.
- [147] R. Valencia, A. Rodriguez-Fortea, J. M. Poblet, *Chem. Commun.* **2007**, 4161–4163.
- [148] O. Lukoyanova, C. M. Cardona, M. Altable, S. Filippone, Á. Martín Domenech, N. Martín, L. Echegoyen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7590–7593; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7430–7433.
- [149] T. Wakahara, A. Sakuraba, Y. Iiduka, M. Okamura, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, S. Okubo, T. Kato, K. Kobayashi, S. Nagase, K. M. Kadish, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *398*, 553–556.
- [150] a) H. Huang, G. Gu, S. Yang, J. Fu, P. Yu, G. K. L. Wong, Y. Du, *Proc. Electrochem. Soc.* **1997**, *97–14*, 401–407; b) G. Gu, H. Huang, S. Yang, P. Yu, J. Fu, G. K. Wong, X. Wan, J. Dong, Y. Du, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *289*, 167–173; c) C. Hong, F. Ji-Kang, Z. Xin, R. Ai-Min, W. Quan Tian, J. D. Goddard, *THEOCHEM* **2003**, *629*, 271–277; d) E. Xenogianopoulos, S. Couris, E. Koudoumas, N. Tagmatarchis, T. Inoue, H. Shinozaki, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *394*, 14–18; e) H. Hu, W.-D. Cheng, S.-P. Huang, Z. Xie, H. Zhang, *J. Theor. Comput. Chem.* **2008**, *7*, 737–749.
- [151] a) S.-I. Kobayashi, S. Mori, S. Iida, H. Ando, T. Takenobu, Y. Taguchi, A. Fujiwara, A. Taninaka, H. Shinohara, Y. Iwasa, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8116–8117; b) A. J. Perez-Jimenez, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17640–17645.
- [152] P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, R. B. Lauffer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2293–2352.
- [153] S. Laus, B. Sitharaman, E. Toth, R. D. Balskar, L. Helm, L. J. Wilson, A. E. Merbach, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5633–5639.
- [154] E. B. Iezzi, J. C. Duchamp, K. R. Fletcher, T. E. Glass, H. C. Dorn, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1187–1190.
- [155] J.-J. Yin, F. Lao, P. P. Fu, W. G. Wamer, Y. Zhao, P. C. Wang, Y. Qiu, B. Sun, G. Xing, J. Dong, X.-J. Liang, C. Chen, *Biomaterials* **2009**, *30*, 611–621.