

Methan als Selektivitätsverstärker in der Lichtbogensynthese von endohedralen Fullerenen: selektive Synthese des Einzelmolekülmagneten $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}$ und dessen Kongener $\text{Dy}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}$

Katrin Junghans, Christin Schlesier, Aram Kostanyan, Nataliya A. Samoylova, Qingming Deng, Marco Rosenkranz, Sandra Schiemenz, Rasmus Westerström, Thomas Greber, Bernd Büchner und Alexey A. Popov*

Abstract: Methan erhöht als reaktives Gas drastisch die Selektivität der Lichtbogensynthese von *M*-Ti-Carbidclusterfullerenen (*M* = Y, Nd, Gd, Dy, Er, Lu). Ferner ermöglicht die Optimierung der Prozessparameter die Synthese von $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}$ -I und dessen einfache Isolierung in einem einzigen chromatographischen Schritt. Neben einem zweiten Isomer des $\text{M}_2\text{TiC@C}_{80}$ wurde außerdem eine neue Clusterart mit endohedralem Acetylidgruppe, $\text{M}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}$, entdeckt. Weiterhin wirken $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}$ -I,II und $\text{Dy}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}$ -I als Einzelmolekülmagneten (SMMs), jedoch verschlechtert das zweite Kohlenstoffatom im Cluster des $\text{Dy}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}$ die SMM-Eigenschaften erheblich.

Das Forschungsgebiet der endohedralen Metallofullerene (EMFs) wurde 1999 revolutioniert, als entdeckt wurde, dass geringe Mengen gasförmigen Stickstoffs im Lichtbogen-generator eine neue Sorte von EMF mit einem Trimetallnitridcluster im Kohlenstoffkäfig, $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$, liefern.^[1] Der Einsatz von NH_3 statt molekularem Stickstoff als reaktives Gas ermöglichte eine weitaus größere Selektivität bei der Synthese von Nitridclusterfullerenen, da die Ausbeute an leeren Fullerenen unter diesen Bedingungen drastisch reduziert wurde.^[2] Ferner gab die Entdeckung der Nitridclusterfullerene den Anstoß für eingehende Untersuchungen anderer Clusterfullerene und führte zu einer Vielfalt an EMF-

Familien mit endohedralem S,^[3] O,^[4] C,^[5] CH,^[6] CN^[7] und weiteren nichtmetallischen Zentren.^[8]

Ein Vorteil der trimetallischen Cluster in Nitridclusterfullerenen ist die Möglichkeit, zwei oder sogar drei verschiedene Metalle in einem EMF-Molekül zu kombinieren. Zudem können heterometallische Nitridclusterfullerene neue Eigenschaften aufweisen, welche in homometallischen Nitridclusterfullerenen nicht auftreten. Abhängig von der Anzahl der Lanthanoidionen im Cluster kann beispielsweise ein ungewöhnliches Redoxverhalten,^[9] die Stabilisierung nicht gewöhnlicher Kohlenstoffkäfige^[10] oder eine starke Abweichung der chemischen Reaktivität^[11] und des Magnetisierungsverhaltens^[12] beobachtet werden. Ein großer Nachteil ist jedoch die zunehmende Schwierigkeit der chromatographischen Trennung von EMFs mit mehreren Metallen.

Während Nitridclusterfullerene gewöhnlich mit Metallen der dritten Gruppe wie Sc, Y und dreiwertigen Lanthanoiden gebildet werden,^[13] zeigten Yang et al., dass in einem heterometallischen Nitridcluster mit Sc oder Y ein einzelnes Ti-Ion eingeführt werden kann.^[14] Aufgrund des dreiwertigen Ti haben $\text{M}_2\text{TiN@C}_{80}$ -Clusterfullerene ungewöhnliche elektronische und chemische Eigenschaften.^[15] Beim Versuch, Ti-basierte Nitridclusterfullerene mit Lu und dem reaktiven Gas NH_3 bzw. mit Melamin als feste organische Stickstoffquelle zu erhalten, entdeckten wir kürzlich eine neue Sorte von Clusterfullerenen, $\text{Lu}_2\text{TiC@C}_{80}$. Diese besitzt ein endohedrales μ_3 -Carbidion und eine Ti-C-Doppelbindung.^[16] Weiterhin ist das neue Molekül isostrukturell zu $\text{Lu}_2\text{ScN@C}_{80}$, wobei das Sc-N-Fragment durch das isoelektronische Ti=C-Fragment ersetzt wird. Während bei der Lu/Ti/ NH_3 - oder Lu/Ti/Melamin-Synthese hauptsächlich $\text{Lu}_3\text{N@C}_{2n}$ -Nitridclusterfullerene entstehen, ist $\text{Lu}_2\text{TiC@C}_{80}$ nur ein Nebenprodukt. Dadurch ist eine weitere Untersuchung dieser neuen Clusterart ausgeschlossen. Wir zeigen hier, dass 1) $\text{M}_2\text{TiC@C}_{80}$ -Clusterfullerene mit hoher Selektivität für viele Lanthanoide hergestellt werden können, indem Methan als reaktives Gas genutzt wird, 2) dieser Syntheseweg sowohl nennenswerte Mengen eines weiteren Käfigisomers des $\text{M}_2\text{TiC@C}_{80}$ als auch eine neue Art Clusterfullerene, $\text{M}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}$, liefert und schließlich 3) dass sich $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}$ wie ein Einzelmolekülmagnet (SMM) verhält, während sich die Magnetisierungseigenschaften des $\text{Dy}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}$ aufgrund des zusätzlichen Kohlenstoffatoms in der zentralen Gruppe verschlechtern.

Die EMFs wurden mittels einer Lichtbogensynthese in einer Heliumatmosphäre mit geringen Mengen von Methan

[*] K. Junghans, C. Schlesier, N. A. Samoylova, Q. Deng, M. Rosenkranz, S. Schiemenz, Prof. Dr. B. Büchner, Dr. A. A. Popov
Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung
Helmholtzstraße 20, 01069 Dresden (Deutschland)
E-Mail: a.popov@ifw-dresden.de

A. Kostanyan, Dr. R. Westerström, Prof. Dr. T. Greber
Physik-Institut der Universität Zürich
8057 Zürich (Schweiz)

A. Kostanyan
Swiss Light Source, Paul Scherrer Institut
5232 Villigen PSI (Schweiz)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201505870> zu finden.

© 2015 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

und mit Graphitstäben, welche ein Gemisch aus Ti, Lanthanoid (Y, Ce, Nd, Gd, Dy, Er, und Lu) und Graphitpulver enthielten, hergestellt. Überdies ist die Funktion des CH_4 bei dieser Art der Synthese gleich der des NH_3 ^[2] in der Nitrid-clustersynthese: Das reaktive Gas steigert die Selektivität der Reaktion, indem die Bildung leerer Fullerene unterdrückt wird und das EMF mit dem gewünschten zentralen Atom(en) als Hauptprodukt entsteht. Abbildung 1 zeigt, dass Carbid-

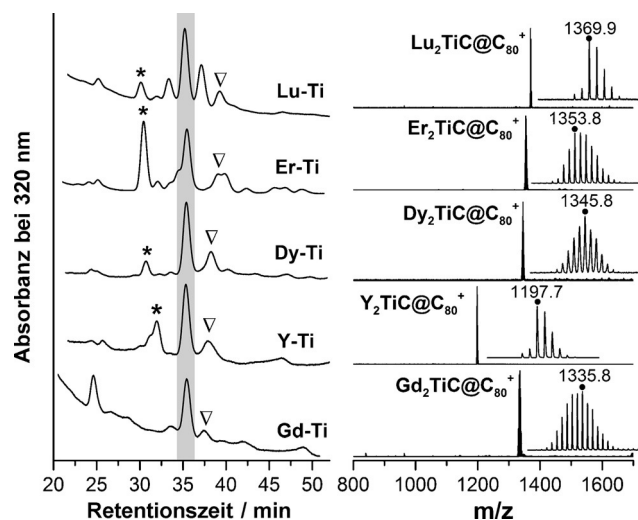


Abbildung 1. Links: HPLC-Chromatogramme des Rohextrakts der Metall/Ti/ CH_4 -Lichtbogensynthese (Buckyprep-Säule, Toluol als Eluent); Sterne markieren die Fraktion mit $\text{M}_3\text{N}@C_{80}$, der grau hinterlegte Bereich hebt die Fraktion mit $\text{M}_2\text{TiC}@C_{80}$ -I hervor, während Dreiecke die Fraktion mit $\text{M}_2\text{TiC}@C_{80}$ -II/ $\text{M}_2\text{TiC}_2@C_{80}$ -I kennzeichnen. Rechts: Positionen-MALDI-Massenspektren von isoliertem $\text{M}_2\text{TiC}@C_{80}$ -I; der Einschub verdeutlicht die Isotopenverteilung und Massenzahl des stärksten Peaks (mit Punkt markiert).

clusterfullerene mit Lu, Dy, Er, Y und Gd unter optimalen Bedingungen die häufigsten Produkte sind. In der Fraktion, welche bei 36 min eluiert, ist $\text{M}_2\text{TiC}@C_{80}$ -I (römische Ziffer bezeichnet das Isomer) das Haupt- bzw. der einzige Bestandteil. Folglich kann reines $\text{M}_2\text{TiC}@C_{80}$ -I (Lu, Dy, Gd) in einem HPLC-Trennungsschritt aus dem Fullerenextrakt gewonnen werden. Bei anderen Metallen enthält die Hauptfraktion weiterhin geringe Mengen M_2C_{82} , welches leicht in einem zweiten HPLC-Schritt entfernt werden kann (siehe Hintergrundinformationen (SI), Abbildungen S2 und S4).

Der Ionenradius der Lanthanoide (R^{3+}) spielt eine entscheidende Rolle für die Gesamtausbeute der EMFs. Während Lu ($R^{3+} = 0.86 \text{ \AA}$), Er (0.90 \AA) und Dy (0.91 \AA) ähnliche Mengen an $\text{M}_2\text{TiC}@C_{80}$ -I je Synthese liefern, sind die Ausbeuten von $\text{Gd}_2\text{TiC}@C_{80}$ -I (0.94 \AA) und $\text{Nd}_2\text{TiC}@C_{80}$ -I (0.98 \AA) dagegen etwa 6- bzw. 20-mal geringer als die von $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}$ -I. $\text{Ce}_2\text{TiC}@C_{80}$ (1.01 \AA) wird dagegen gar nicht gebildet. Yttrium ($R^{3+} = 0.90 \text{ \AA}$) stellt wiederum eine Ausnahme dar. Die Ausbeute an $\text{Y}_2\text{TiC}@C_{80}$ -I ist etwa 4-mal geringer verglichen mit $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}$ -I, trotz der ähnlichen Ionenradien von Dy^{3+} und Y^{3+} .

Bei den Synthesen mit Lu bzw. Er entstehen erhebliche Mengen an M_2C_{82} und M_2C_{84} (vermutlich Dimetallofullerene $\text{M}_2@C_{82}$ und Carbide $\text{M}_2\text{C}_2@C_{82}$). Außerdem führen Stick-

stoffverunreinigungen im Generator zur Bildung von Nitrid-clusterfullerenen $\text{M}_3\text{N}@C_{80}$. Die Ausbeute dieser EMFs sinkt immerhin mit steigendem Ionenradius schneller als die Ausbeute von $\text{M}_2\text{TiC}@C_{80}$ -I. $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}$ -I kann so mit einer hohen Selektivität und in einer verhältnismäßig hohen Ausbeute hergestellt werden. Zwar konnte eine vergleichbar hohe Selektivität für Y und Gd (Abbildung 1) erreicht werden, jedoch ist deren Gesamtausbeute niedriger.

Die Aufklärung der Molekülstruktur von $\text{Lu}_2\text{TiC}@C_{80}$ durch Einkristallröntgenstrukturanalyse und ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde bereits zuvor berichtet.^[16] Aufgrund der Rotation des Lu_2TiC -Clusters im C_{80} -I_h(7) ergibt sich ein einfaches, Zwei-Linien- ^{13}C -Spektrum der Käfigkohlenstoffatome. Durch den Einsatz von ^{13}C -Pulver für die Synthese von $\text{Lu}_2\text{TiC}@C_{80}$ -I in dieser Arbeit ist der Nachweis der ^{13}C -Resonanz des zentralen Kohlenstoffatoms bei 340.98 ppm möglich (Abbildung 2). Dabei ist dieser Wert wesentlich

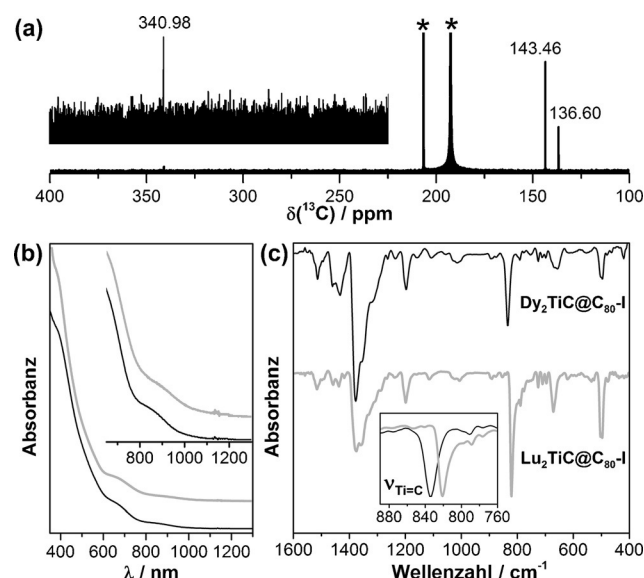


Abbildung 2. a) ^{13}C -NMR-Spektrum des ^{13}C -angereicherten $\text{Lu}_2\text{TiC}@C_{80}$ -I, Sterne markieren die Signale von Lösungsmittel und Locksubstanz. b) Vis/NIR-Absorptionsspektrum von $\text{M}_2\text{TiC}@C_{80}$ -I in Toluol. c) FTIR-Spektrum von $\text{M}_2\text{TiC}@C_{80}$ -I (grau: M = Lu; schwarz: M = Dy). Der Einschub in (c) vergleicht die beiden Spektren im Bereich der Ti=C-Streckschwingungen.

größer als die chemischen Verschiebungen von endohedralen Kohlenstoffatomen, die bisher bekannt sind: 220–260 ppm in $\text{M}_2\text{C}_2@C_{2n}$ -Clusterfullerenen,^[8c] 292.4 ppm in $\text{YCN}@C_{82}$ ^[17] bzw. 328.3 ppm im $\text{Sc}_3\text{C}_2@C_{80}^-$ -Anion.^[18] Zu beachten ist, dass große Tieffeldverschiebungen metallgebundener Kohlenstoffatome nicht ungewöhnlich sind bei Ti-Alkyliiden mit Ti=C-Doppelbindung.^[19] Besonders hohe Verschiebungen im Bereich von 400–600 ppm werden für α -Kohlenstoffatome in μ_3 -überbrückenden Alkyliiden des Titan in Titancubangestruen beschrieben.^[20]

Die hohe Selektivität macht $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}$ -I zum geeigneten Syntheseprodukt für weitere Untersuchungen von dessen Eigenschaften. Der Vergleich der Vis/NIR- und IR-Absorptionsspektren beweist, dass die Dy- und Lu-Verbindungen isostrukturell sind (Abbildung 2). Beide haben sehr ähnliche

Vis/NIR-Spektren mit dem niedrigsten Energieband bei 910 nm (Abbildung 2b) und nahezu identischem Schwingungsmuster (Abbildung 2c). Aufgrund des größeren Ionenradius des Dy^{3+} wird das zentrale Kohlenstoffatom jedoch näher an das Titan gedrückt. Dies resultiert in einer höheren Frequenz der $\text{Ti}=\text{C}$ -Streckschwingung in $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}$ (834 cm^{-1} versus 821 cm^{-1} in $\text{Lu}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}$). Auch wurden vergleichbare Unterschiede der Schwingungsfrequenz mit steigendem Lanthanoidionenradius bei den Streckschwingungen in $\text{M}_2\text{ScN}@C_{80}$ beobachtet.^[21] In ähnlicher Weise können über deren Absorptionsspektren auch die weiteren isostrukturellen $\text{M}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}$ -EMFs ermittelt werden (Abbildung S7). Ferner weisen alle Verbindungen ein ähnliches Redoxverhalten mit der reversiblen Ti-basierten Reduktion bei -1.0 V (gegen $\text{Fe}(\text{Cp})_2^{+/0}$) und einer käfigbasierten Oxidation bei $+0.6\text{ V}$ auf (Abbildungen 3, S8 und Tabelle 1). Zu beobachten ist, dass die Reduktionspotentiale von der Lanthanoidgröße abhängen, während die Oxidation unabhängig vom Metall ist.

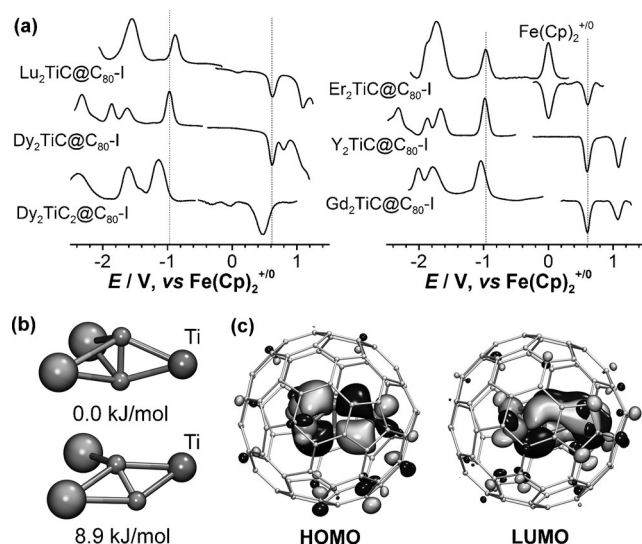


Abbildung 3. a) Square-Wave-Voltammetrie von $\text{M}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}$ ($\text{M} = \text{Lu}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Y}, \text{Gd}$) und $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}$ in $o\text{-DCB}/\text{TBAPF}_6$ gemessen. b) Zwei Konformationen des Lu_2TiC_2 -Clusters im DFT-optimierten $\text{Lu}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}$ (Atome sind als Kugeln dargestellt mit abnehmendem Radius von Lu über Ti bis C). c) HOMO und LUMO von $\text{Lu}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}$ berechnet nach der PBE/TZVP-Methode.

Tabelle 1: Redoxpotentiale (in V) von $\text{M}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}$ und $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}$.^[a]

EMF	Ox-II	Ox-I	Red-I	Red-II	Red-III	Red-IV
$\text{Lu}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}$	1.10	0.63	-0.87	-1.53	—	—
$\text{Er}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}$		0.62	-0.96	-1.72	—	—
$\text{Y}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}$	1.07	0.60	-0.99	-1.67	-1.89	-2.32
$\text{Gd}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}$	1.07	0.60	-1.04	-1.72	-1.91	-2.44
$\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}$		0.61	-0.97	-1.62	-1.87	-2.33
$\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}$		0.47	-1.14	-1.58	-2.29	—

[a] Alle Potentiale wurden mittels Square-Wave-Voltammetrie bestimmt und beziehen sich auf das $\text{Fe}(\text{Cp})_2^{+/0}$ -Redoxpaar, die Werte für $\text{Lu}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}$ sind aus Lit. [16].

Die erhöhte Selektivität bei der Synthese mit dem reaktiven Gas CH_4 erleichtert die Entdeckung anderer Ln-Ti-Carbidclusterfullerene, was im ersten Bericht über $\text{Lu}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}$ nicht möglich war.^[16] Die Bildung von $\text{M}_2\text{TiC}@C_{2n}$ mit größeren Käfigen ($\text{C}_{82}, \text{C}_{84}$) ist massenspektrometrisch nachgewiesen, obgleich diese nur in ziemlich kleinen Mengen entstehen, sodass ihre Isolation zurzeit nicht praktikabel erscheint (siehe SI). Wesentlich wichtiger ist die erfolgreiche Identifizierung des zweiten $\text{M}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}$ -Isomers sowie einer neuen Sorte von M-Ti-Carbidclusterfullerenen $\text{M}_2\text{TiC}_2@C_{80}$ mit einem weiteren Kohlenstoffatom (die neuen Clusterfullerene weisen ebenfalls ein zweites Isomer auf, siehe Abbildungen S1b und S2a). Allerdings haben $\text{M}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-II}$ und $\text{M}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}$ sehr ähnliche Retentionszeiten und eluieren in einer Fraktion (Abbildungen 1 und 4). Eine Trennung der Dy- bzw. Lu-EMFs wurde mittels Recycling-HPLC ausgeführt, wie in den Abbildungen S1 und S3 zu erkennen ist. In Abbildung 4 werden die Retentionszeiten und Massenspektren von isoliertem $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-II}$ und $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}$ miteinander verglichen (in jeder Probe sind nach wie vor wenige Prozente des jeweils andern enthalten). In den Absorptionsspektren von $\text{M}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-II}$ und $\text{M}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}$ ($\text{M} = \text{Dy}, \text{Lu}$) in Abbildung 4b,c fehlen eindeutige Merkmale. Sie reichen für das erste Fulleren bis etwa 1000 nm und für das zweite bis 1100 nm . Die große Ähnlichkeit zwischen dem M_2TiC - und M_2ScN -Cluster legt an-

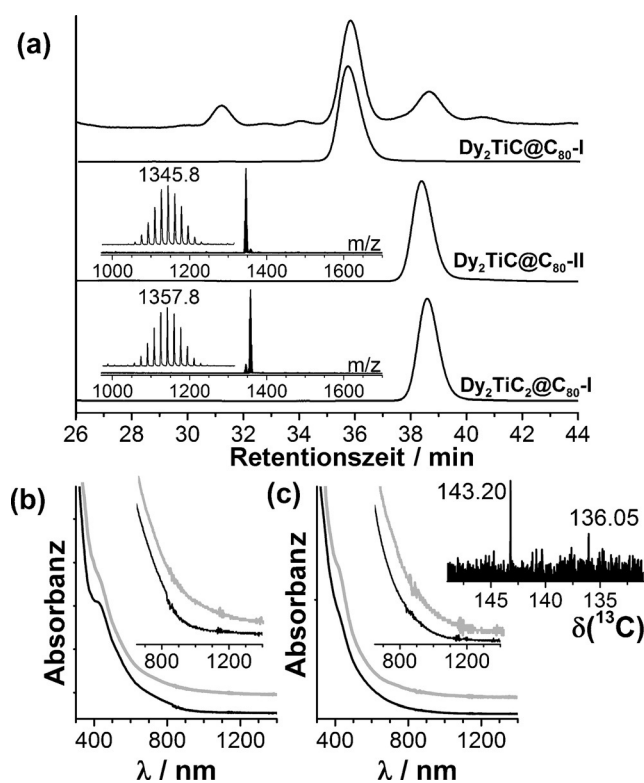


Abbildung 4. a) HPLC-Chromatogramm des Dy-Ti-Extrakte (oben) und der einzelnen $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-I}$, $\text{Dy}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-II}$ und $\text{Dy}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}$; die Einschübe zeigen deren Massenspektren. b,c) UV/Vis-NIR-Absorptionsspektren von b) $\text{M}_2\text{TiC}@C_{80}\text{-II}$ und c) $\text{M}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}$ (schwarz: $\text{M} = \text{Dy}$, grau: $\text{M} = \text{Lu}$); der Einschub zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Lu}_2\text{TiC}_2@C_{80}\text{-I}$.

dererseits nahe, dass $\text{M}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-II}$ wahrscheinlich eine $D_{5h}(6)$ -Käfigsymmetrie hat. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des $\text{Lu}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}\text{-I}$ (Abbildung 4c Einschub) weist zwei ^{13}C -Signale bei 143.20 und 136.05 ppm auf (gegenüber 143.46 und 136.60 ppm in $\text{Lu}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}$). Somit kann die Käfigsymmetrie des $\text{M}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}\text{-I}$ als $I_h(7)$ beschrieben werden.

DFT-Rechnungen zeigen, dass der M_2TiC_2 -Cluster zwei Konformationen mit ähnlichen Energien hat. In der stabileren ist die C_2 -Gruppe senkrecht zur M_2Ti -Ebene positioniert und geht eine μ_2 -Koordination mit allen Metallatomen ein (Abbildung 3b). Hingegen ist in der zweiten Konformation (mit 9 kJ mol^{-1} höherer Energie) das C_2 -Fragment aus der M_2Ti -Ebene gekippt. Es geht hierbei eine μ_2 -Koordination mit Ti und einem Lanthanoid und eine μ_1 -Koordination mit dem anderen Lanthanoid ein. Bei Raumtemperatur bewegt sich die C_2 -Gruppe wahrscheinlich fließend. Die Struktur und Dynamik des M_2TiC_2 -Clusters ähneln denen des M_3C_2 -Clusters in $\text{Sc}_3\text{C}_2\text{@C}_{80}$ ^[22] und $\text{Lu}_3\text{C}_2\text{@C}_{88}$ ^[23]

Im $\text{M}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}$ befindet sich das LUMO am Cluster mit einem großen Ti-Anteil und das HOMO am Fulleren.^[16] Eine ähnliche räumliche Verteilung wird für die Grenzorbitale des $\text{M}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-II}$ berechnet. In $\text{Lu}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}\text{-I}$ sind dagegen beide, HOMO und LUMO, überwiegend am endohedralen Cluster lokalisiert und beinhalten einen großen Beitrag des Acetylidfragments. Das LUMO des $\text{Lu}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}$ befindet sich weitgehend am Ti, während zum HOMO beide, Lu und Ti, zu gleichen Teilen beitragen (Abbildung 3). Somit beruhen Reduktion und Oxidation des $\text{M}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}\text{-I}$ auf Clusterprozessen. $\text{Dy}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}\text{-I}$ weist beispielsweise zwei reversible Reduktionsstufen und eine Oxidationsstufe auf. Verglichen mit $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}$ sind die Redoxpotentiale um ca. 0.15 V kathodisch verschoben (Abbildung 3, Tabelle 1).

Kürzlich haben wir entdeckt, dass heterometallische Nitridclusterfullerene $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N@C}_{80}$ ($x=1-3$) eine langsame Relaxation der Magnetisierung mit einer temperaturabhängigen Abklingrate zeigen, d. h. sie verhalten sich wie Einzelmolekülmagnete (SMMs).^[12,24] Aufgrund des ferromagnetischen Austauschs und der Dipolwechselwirkung der zwei Dy^{3+} -Ionen ist $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$ der stärkste der drei SMMs. Leider ist die selektive Synthese von heterometallischen Nitridclusterfullerenen nicht möglich. Bei der Lichtbogensynthese des Dy-Sc-Systems entsteht immer ein Gemisch der $\text{Dy}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N@C}_{2n}$ -Verbindungen ($x=0-3$) mit jeweils unterschiedlicher Isomerie als auch weiteren Käfiggrößen,^[25] sodass die Isolierung von $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$ ein langwieriger Prozess ist. Folglich zeigt die selektive Synthese von $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}$, welches isostrukturell zu $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}\text{-I}$ ist, einen geeigneteren Weg zu EMF-basierten Dy-SMMs auf, solange sich die magnetischen Eigenschaften der beiden EMFs gleichen sollten.

In Abbildung 5 sind die Magnetisierungskurven von $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}$ dargestellt, welche für verschiedene Temperaturen bei einer Feldrampe von 5 mT s^{-1} erfasst wurden. Das

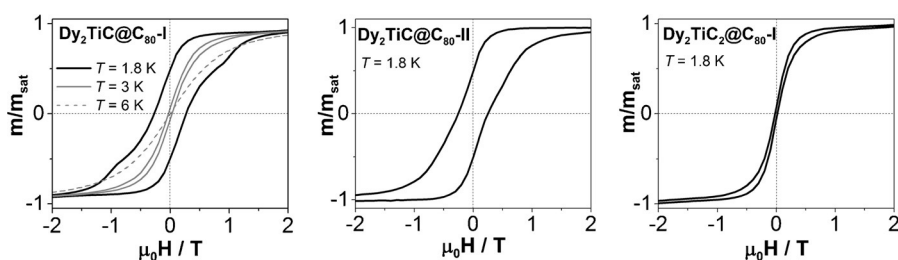


Abbildung 5. Magnetisierungskurven von $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}$, $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-II}$ und $\text{Dy}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}\text{-I}$ mit SQUID gemessen. Alle gezeigten Kurven wurden bei 1.8 K mit einer Rampe von 5 mT s^{-1} gemessen; für $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}$ sind auch die Messungen bei 3 K und 6 K dargestellt.

System besitzt eine Magnetisierungshysterese, deren Breite temperaturabhängig ist. Die Beobachtungen legen nahe, dass dieses System eine Relaxation der Magnetisierung besitzt, deren Abklingrate von der Temperatur abhängt. Bei konstanter Temperatur ist die Hysteresebreite ebenfalls von der Geschwindigkeit der Feldänderung abhängig, wie in Abbildung S9 veranschaulicht wird. Ein ähnliches Verhalten wurde zuvor bei $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$ beobachtet und ist charakteristisch für SMMs. Die Restmagnetisierung kann durch die Temperatur quantifiziert werden, bei welcher die feldfreie Magnetisierungsrelaxationszeit 100 s beträgt (die sogenannte 100-s -Sperrrtemperatur, $T_{\text{B}100}$; blocking temperature).^[26] Im vorliegenden Fall erhalten wir $T_{\text{B}100} = 1.7\text{ K}$ für $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}$ verglichen mit $T_{\text{B}100} = 3.6\text{ K}$ für $\text{Dy}_2\text{ScN@NC}_{80}$.^[12,26c] Die höhere $T_{\text{B}100}$ der Nitridclusterfullerene deutet darauf hin, dass das Nitridion des endohedralen Clusters für einen starken SMM vorteilhaft ist.

Durch die Isolierung von $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-II}$ und $\text{Dy}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}\text{-I}$ ist es möglich, den Einfluss der Käfigisomerie und des Carbidgeclusters auf die magnetischen Eigenschaften zu untersuchen. Die dazugehörigen Magnetisierungskurven wurden bei 1.8 K gemessen und sind in Abbildung 5 dargestellt. Die zwei Isomere des $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}$ haben die gleiche Feldabhängigkeit und innerhalb von 0.1 K die gleichen $T_{\text{B}100}$ -Werte. Im Unterschied dazu weist das $\text{Dy}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}$ eine wesentlich geringere Hysterese als die beiden $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}$ -Isomere auf. Mit einem $T_{\text{B}100}$ unter 1.5 K bildet $\text{Dy}_2\text{TiC}_2\text{@C}_{80}$ den schwächsten Magneten in der Reihe. Somit hat offensichtlich der Austausch eines einzelnen Carbidgeions gegen eine Acetylidgruppe im endohedralen Cluster einen verschlechternden Effekt auf die Eigenschaften der SMMs.

Wir haben gezeigt, dass durch das reaktive Gas Methan Lanthanoid-Ti-Carbidclusterfullerene mit einer hohen Selektivität hergestellt werden können. Insbesondere $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}$ ist das erste heterometallische EMF, welches als Hauptprodukt und ohne größeren chromatographischen Aufwand isoliert werden kann. Gleich seinem Analogon $\text{Dy}_2\text{ScN@C}_{80}$ ist $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}\text{-I}$ ein Einzelmolekülmagnet. Somit kann die Gruppe der EMF-SMMs um die Carbidgeclusterfullerene erweitert werden. Die Untersuchungen des zweiten Isomers des $\text{Dy}_2\text{TiC@C}_{80}$ zeigen zudem, dass die Kohlenstoffkäfigisomerie einen geringen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften hat, da sich beide Isomere gleich verhalten. Gleichzeitig konnten wir den stärksten Einfluss auf die SMM-Merkmale an der zentralen, nichtmetallischen

Gruppe ausmachen: Die Intensität der Dy₂-SMMs sinkt in der Reihe Dy₂ScN > Dy₂TiC > Dy₂TiC₂.

Danksagung

Wir danken Christin Scheunert und Pauline Voigt für die Unterstützung bei der Fullerenherstellung sowie der DFG (Projekt PO 1602/1-2 und DU225/31-1), dem SNF (200021L_147201) innerhalb des DACH-Programms und dem ERC (Grant „GraM3“) für Förderung. Rechenressourcen wurden vom Zentrum für Informationsdienste und Hochleistungsrechnen (ZIH) der TU Dresden bereitgestellt.

Stichwörter: Acetylide · Carbide · Einzelmolekülmagnete · Endohedrale Fullerene · Lanthanoide

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13411–13415
Angew. Chem. **2015**, *127*, 13609–13613

- [1] S. Stevenson, G. Rice, T. Glass, K. Harich, F. Cromer, M. R. Jordan, J. Craft, E. Hadju, R. Bible, M. M. Olmstead, K. Maitra, A. J. Fisher, A. L. Balch, H. C. Dorn, *Nature* **1999**, *401*, 55–57.
- [2] L. Dunsch, M. Krause, J. Noack, P. Georgi, *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 309–315.
- [3] L. Dunsch, S. Yang, L. Zhang, A. Svitova, S. Oswald, A. A. Popov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5413–5421.
- [4] a) B. Q. Mercado, M. M. Olmstead, C. M. Beavers, M. L. Easterling, S. Stevenson, M. A. Mackey, C. E. Coumbe, J. D. Phillips, J. P. Phillips, J. M. Poblet, A. L. Balch, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 279–281; b) 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.
- [5] C. R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 397–399; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 411–413.
- [6] M. Krause, F. Ziegls, A. A. Popov, L. Dunsch, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 537–540.
- [7] T.-S. Wang, L. Feng, J.-Y. Wu, W. Xu, J.-F. Xiang, K. Tan, Y.-H. Ma, J.-P. Zheng, L. Jiang, X. Lu, C.-Y. Shu, C.-R. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16362–16364.
- [8] a) S. Yang, F. Liu, C. Chen, M. Jiao, T. Wei, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11822–11839; b) A. A. Popov, S. Yang, L. Dunsch, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5989–6113; c) X. Lu, L. Feng, T. Akasaka, S. Nagase, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7723–7760.
- [9] Y. Zhang, A. A. Popov, *Organometallics* **2014**, *33*, 4537–4549.
- [10] a) Y. Zhang, K. B. Ghiassi, Q. Deng, N. A. Samoylova, M. M. Olmstead, A. L. Balch, A. A. Popov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 495–499; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 505–509; b) S. Yang, A. A. Popov, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13659–13663.
- [11] N. Chen, E. Y. Zhang, K. Tan, C. R. Wang, X. Lu, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2011–2013.
- [12] R. Westerström, J. Dreiser, C. Piamonteze, M. Muntwiler, S. Weyeneth, K. Krämer, S.-X. Liu, S. Decurtins, A. Popov, S. Yang, L. Dunsch, T. Greber, *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 060406.
- [13] a) L. Dunsch, S. Yang, *Small* **2007**, *3*, 1298–1320; b) J. Zhang, S. Stevenson, H. C. Dorn, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1548–1557.
- [14] a) C. Chen, F. Liu, S. Li, N. Wang, A. A. Popov, M. Jiao, T. Wei, Q. Li, L. Dunsch, S. Yang, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3039–3045; b) S. Yang, C. Chen, A. Popov, W. Zhang, F. Liu, L. Dunsch, *Chem. Commun.* **2009**, 6391–6393.
- [15] a) A. A. Popov, C. Chen, S. Yang, F. Lipps, L. Dunsch, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4857–4871; b) S. Yang, C. Chen, X. Li, T. Wei, F. Liu, S. Wang, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10844–10846.
- [16] A. L. Svitova, K. Ghiassi, C. Schlesier, K. Junghans, Y. Zhang, M. Olmstead, A. Balch, L. Dunsch, A. A. Popov, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3568, DOI: 3510.1038/ncomms4568.
- [17] S. Yang, C. Chen, F. Liu, Y. Xie, F. Li, M. Jiao, M. Suzuki, T. Wei, S. Wang, Z. Chen, X. Lu, T. Akasaka, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1487.
- [18] Y. Yamazaki, K. Nakajima, T. Wakahara, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Waelchli, N. Mizorogi, H. Nagase, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7905–7908; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8023–8026.
- [19] D. J. Mindiola, B. C. Bailey, F. Basuli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3135–3146.
- [20] a) A. Martín, M. Mena, M. d. C. Morales-Varela, C. Santamaría, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1914–1921; b) A. Abarca, M. Galakhov, P. Gómez-Sal, A. Martín, M. Mena, J.-M. Poblet, C. Santamaría, J. P. Sarasa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 534–537; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 544–547; c) R. Andrés, P. Gómez-Sal, E. de Jesús, A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 115–117; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 72–74.
- [21] a) S. Yang, A. A. Popov, C. Chen, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7616–7623; b) S. F. Yang, M. Kalbac, A. Popov, L. Dunsch, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1990–1995.
- [22] a) K. Tan, X. Lu, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1171–1176; b) 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.
- [23] W. Xu, T.-S. Wang, J.-Y. Wu, Y.-H. Ma, J.-P. Zheng, H. Li, B. Wang, L. Jiang, C.-Y. Shu, C.-R. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 402–405.
- [24] a) R. Westerström, A.-C. Uldry, R. Stania, J. Dreiser, C. Piamonteze, M. Muntwiler, F. Matsui, S. Rusponi, H. Brune, S. Yang, A. Popov, B. Büchner, B. Delley, T. Greber, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, 087201; b) R. Westerström, J. Dreiser, C. Piamonteze, M. Muntwiler, S. Weyeneth, H. Brune, S. Rusponi, F. Nolting, A. Popov, S. Yang, L. Dunsch, T. Greber, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9840–9843.
- [25] T. Wei, F. Liu, S. Wang, X. Zhu, A. A. Popov, S. Yang, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5750–5759.
- [26] a) D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, New York, **2006**; b) D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110–5148; c) R. Westerström, A. Popov, T. Greber, **2015**, DOI: arXiv:1506.03657.

Eingegangen am 26. Juni 2015
Online veröffentlicht am 9. September 2015