

satz zu derjenigen, die in der genannten Untersuchung vorhergesagt wird. Unklar bleibt jedoch weiter die – verglichen mit der C(O)–N-Bindung – relative Unabhängigkeit der C=O-Bindungslänge vom Verdrillungswinkel.

Weitere Untersuchungen über den C(O)–N-Rotationseffekt auf andere Spektren sowie über die Zusammenhänge mit der Amidresonanz werden derzeit durchgeführt.

Eingegangen am 27. August,
veränderte Fassung am 8. Dezember 1994 [Z 7274]

Stichworte: Amide · NMR-Spektroskopie · Strukturaufklärung · Thione

- [1] Übersicht: A. Greenberg, *Mol. Struct. Energ.* **1988**, *7*, 139.
- [2] M. K. Rosen, R. F. Standaert, A. Galat, M. Nakatsuka, S. L. Schreiber, *Science* **1990**, *248*, 863; M. W. Albers, C. T. Walsh, S. L. Schreiber, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4984; M. K. Rosen, S. L. Schreiber, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 384.
- [3] M. Tichy, E. Duskova, K. Blaha, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 237; A. Greenberg, Y.-Y. Chiu, J. L. Johnson, J. F. Liebman, *Struct. Chem.* **1991**, *2*, 117.
- [4] H. Pracejus, M. Kehlen, H. Kehlen, H. Matschiner, *Tetrahedron* **1965**, *21*, 2257.
- [5] F. Bernardi, L. Lunazzi, P. Zanirato, G. Cerioni, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 1337.
- [6] C. W. Fong, H. G. Grant, *Aust. J. Chem.* **1981**, *34*, 2307.
- [7] A. J. Bennet, V. Somayaji, R. S. Brown, B. D. Santarsiero, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7563.
- [8] L. Treschanke, P. Rodemacher, *J. Mol. Struct.* **1985**, *122*, 47.
- [9] A. Greenberg, T. D. Thomas, C. R. Bevilacqua, M. Coville, D. Ji, J.-C. Tsai, G. Wu, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7093.
- [10] W. G. Klemperer, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 246; D. W. Boykin, A. L. Baumstark, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 3613; D. W. Boykin, A. L. Baumstark in ¹⁷O NMR Spectroscopy in Organic Chemistry (Hrsg.: D. W. Boykin), CRC, Boca Raton, **1991**, S. 39–94.
- [11] Die Verdrillungswinkel der C(O)–N-Bindungen wurden röntgenkristallographisch gemäß der Definition von Winkler und Dunitz bestimmt. Siehe: F. K. Winkler, J. D. Dunitz, *J. Mol. Biol.* **1971**, *59*, 169.
- [12] K. B. Wiberg, K. E. Laidig, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5935.
- [13] S. Yamada, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1083.
- [14] Halbwertsbreiten der Resonanzsignale: **1a**, 270 Hz; **1b**, 260 Hz; **1c**, 540 Hz; **1d**, 780 Hz; **1e**, 490 Hz; **2a**, 87 Hz; **2b**, 180 Hz; **2c**, 360 Hz.
- [15] R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dang, *Adv. Quantum Chem.* **1981**, *14*, 63.
- [16] R. F. W. Bader, K. E. Cheeseman, K. E. Laidig, K. B. Wiberg, C. M. Breneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6530; C. Breneman, K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361; C. L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2865; A. Greenberg, Y.-Y. Chiu, J. L. Johnson, J. F. Liebman, *Struct. Chem.* **1991**, *2*, 117; K. E. Laidig, R. F. W. Bader, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6312; K. B. Wiberg, C. M. Breneman, *ibid.* **1992**, *114*, 831; A. Greenberg, C. A. Venanzi, *ibid.* **1993**, *115*, 6951; K. B. Wiberg, P. R. Rablen, *ibid.* **1993**, *115*, 9234; R. D. Bach, I. Mintcheva, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6135; F. J. Luque, M. Orozco, *ibid.* **1993**, *58*, 6397.
- [17] Diese Arbeit. Vollständige Einzelheiten zur Struktur im Kristall werden an anderer Stelle veröffentlicht.

(Nb,Ta)₉(S,Te)₅, ein metallreiches Chalkogenid mit mikroporöser Metallteilstruktur**

Thomas Degen und Bernd Harbrecht*

Niob und Tantal bilden mehrere komplexe strukturierte, metallreiche Chalkogenide. Verbindungen wie Nb₂S₈^[1], Nb₅Se₄^[2] oder Ta₆S^[3] sind schon länger bekannt, andere wie Ta₆S (triklin)^[4], Ta₃S₂^[5], Ta₂Se^[6], Nb_{4.7}Te₄^[7], Ta₂Te₃^[8] und Ta₆Te₅^[9] wurden erst kürzlich beschrieben. Auffälliges Merkmal dieser metallreichen Chalkogenide ist die ausgeprägte Strukturvielfalt. Sie ist nicht allein in unterschiedlichen Zusammensetzungen begründet, sondern auch dadurch bedingt, daß sich die Sulfide von den Seleniden und diese wiederum von den Telluriden, aber auch die niobreichen von den tantalreichen Chalkogeniden in ihrem Aufbau signifikant unterscheiden. So haben selbst Verbindungen gleicher Valenzelektronenzahl, beispielsweise Ta₂S^[10], Ta₂Se^[6] und Nb₂Se^[11], völlig verschiedene Strukturen: Während die Metallteilstruktur des Sulfids aus sich durchdringenden und verknüpften Ta₁₃-Ikosaedern besteht, enthalten die Strukturen der Selenide Fragmente der kubisch-innenzentrierten (bcc) Elementstruktur, die in Nb₂Se räumlich verknüpft, in Ta₂Se dagegen auf zwei Dimensionen beschränkt sind.

Die strukturelle Diversifizierung sowohl durch das Metall als auch durch das Chalkogen birgt erwiesenermaßen ein beachtliches Synthesepotential: So sind durch partielle Substitution strukturell modifizierte Phasen bekannten Metallgehaltes wie Ta_{6-x}V_xS^[12], AuTa₅S^[13] oder Ta₂S_{1-x}Se_x^[14] zugänglich, aber auch ternäre Phasen wie Au_xTa_{15-x}S₂^[13], Ta_n(S,Se)₄ (*n* = 9, 10)^[14b] und (Nb,Ta)_nS₄ (*n* = 10–12)^[15], die mitunter nur kleine, inselartige Homogenitätsbereiche im jeweiligen Dreistoffsysteum aufweisen. Hier berichten wir über eine neue Phase^[16], deren Existenzgebiet im quaternären System Nb/Ta/S/Te liegt. Sie ist durch Reduktion eines Gemenges aus Niobdichalkogeniden durch die Metalle in zugeschweißten Tantalampullen in Gegenwart von Iod als Mineralisator (*T* = 1873–1473 K, 12 h) zugänglich. Die Phase fällt in Form eines watteartigen Bausches an, in dem sich auch einzelne, bis zu 50 µm dicke Kristallnadeln befinden. EDX-Analysen zufolge unterscheiden sich das faserige Produkt und die nadelförmigen Kristalle einer Charge nicht merklich in ihrer Zusammensetzung. Phasen unterschiedlicher Chargen weisen ein nahezu konstantes Stoffmengenverhältnis *n*_S/*n*_{Ta} (ca. 2) auf, selbst wenn von äquimolaren Mengen der Dichalkogenide ausgegangen wird. Dagegen kann das Stoffmengenverhältnis *n*_{Nb}/*n*_{Ta} erheblich schwanken, bisherigen Untersuchungen nach von etwa 1 bis 3.

Die Struktur von (Nb,Ta)₉(S,Te)₅^[17] (Abb. 1) enthält, wie zahlreiche andere Strukturen niobreicher Chalkogenide und Pnktide, Fragmente der bcc-Struktur des Elements. Neuartig ist allerdings, daß so komplexe, kolumnare bcc-Fragmente (Abb. 2) über räumlich ausgedehnte Metall-Metall-Bindungsbereiche – dafür sprechen zahlreiche M–M-Abstände im Bereich 283–342 pm – zu einer auffällig weitmaschigen Metallteilstruktur vernetzt sind. Die verbleibenden Valenzen auf den inneren Oberflächen der Poren sind von Chalkogenatomen abgesättigt. Ihrer oberflächenbedeckenden Funktion gemäß sind sie einsei-

[*] Prof. Dr. B. Harbrecht, Dipl.-Chem. T. Degen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-5660

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für finanzielle Unterstützung sowie Herrn Dr. M. Nieger für die Messung der Beugungsintensitäten eines Einkristalls.

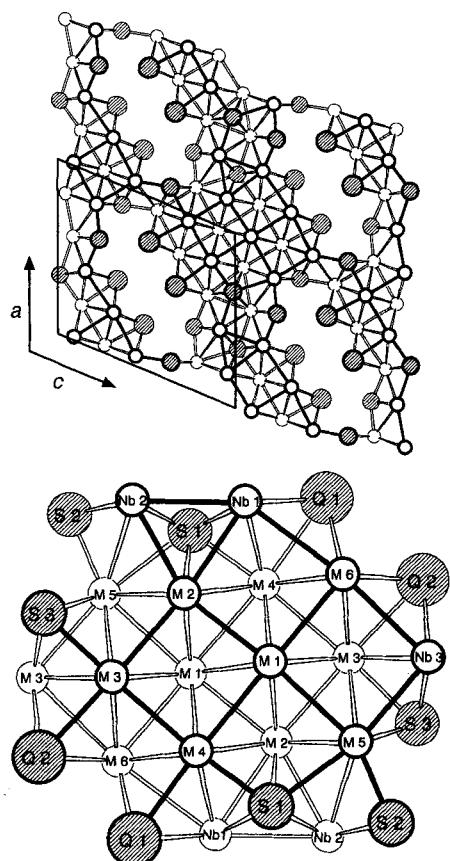


Abb. 1. Ausschnitt aus der Struktur von $(\text{Nb},\text{Ta})_9(\text{S},\text{Te})_5$, dargestellt als Projektion längs b : unten: doppelte asymmetrische Einheit, oben: vier Elementarzellen. Alle Atome befinden sich in Spiegelebenen senkrecht b , jeweils in den Höhen $y = 1/4, 3/4$; Atome benachbarter Schichten sind über 2_1 -Schraubung symmetrieverknüpft und durch unterschiedlich dicke Kreise gekennzeichnet; Besetzungs faktoren der gemischt besetzten Lagen M1–M6 und Q1, Q2 siehe Text.

tig vier-, fünf- oder sechsfach von Metallatomen koordiniert und umschließen selbst kanalartige Hohlräume, die potentiell als Rezeptoren für weitere, kleine Metallatome fungieren könnten.

Den auf den ersten Blick willkürlichen Koordinationsfiguren der Chalkogenatome liegt ein gemeinsames Prinzip zugrunde: stets stellen sie Fragmente eines von neun Metallatomen gebildeten Vierzehnflächners, eines Tetraakaidekaeders, dar. Im Sinne des für die Borane entwickelten Topologiekonzeptes^[18] entspricht die Koordinationsfigur um S3 mit der Koordinationszahl sechs (mittlerer Abstand: 254.5 pm) einem *hypho*-Fragment. Die Polyeder um die gemischt besetzten, mit Q1 (Q: Chalkogen; (80(1)% Te, 20% S; 291.1 pm) und Q2 (74(1)% Te, 26% S, 289.3 pm) gekennzeichneten, fünffach koordinierten Atome entsprechen einem sub-*hypho*-Fragment. S2 ist nur vierfach koordiniert (249.2 pm). Eine besondere Funktion kommt S1 zu, das entscheidend zur Verknüpfung der bcc-Fragmente untereinander beiträgt. Seine neun umgebenden Metallatome (262.1 pm) bilden den *closo*-Cluster, der ansonsten nur in den metallreichsten Sulfiden, z.B. $\text{Au}_x\text{Ta}_{15-x}\text{S}_2$ (265.6 pm)^[13], vorkommt. Die mittleren Abstände korrelieren erwartungsgemäß mit den Koordinationszahlen und zeigen bei topologisch gleicher Koordinationsgeometrie (Q1, Q2) selbst geringfügig unterschiedliche Besetzungsverhältnisse an. Benachbarte Chalkogenatome (kürzeste Abstände: 339.8 pm (S2–S3), 341.6 pm (b -Gitterkonstante)) sind in van-der-Waals-Kontakt.

Während die Analyse der Elektronendichte unter der Annahme der vollständigen Besetzung aller 14 kristallographisch un-

abhängigen Positionen für die Chalkogenteilstruktur zwei (von fünf) gemischt besetzte Lagen (Q1, Q2) liefert, sind in der Metallteilstruktur sechs (M1–M6) der neun Lagen statistisch von Niob und Tantal besetzt. Dennoch ist die spezifische Verteilung der Metallatome eher durch eine Minimierung der Enthalpie denn durch eine Maximierung der Entropie gesteuert. Tantal reichert sich, wie in den gemischten Sulfiden $(\text{Nb},\text{Ta})_9\text{S}_4$ ^[15], einhergehend mit der im Vergleich zu Niob größeren Kohäsionsenergie, bevorzugt im Innern der bcc-Fragmente an: M1 im Zentrum mit maximalem Ta-Gehalt (67.4(9)% ist primär ausschließlich von acht plus sechs Metallatomen koordiniert. Die kristallchemisch ähnlichen Atome M2 (50.5(9)%), M3 (49.1(9)% und M4 (48.7(9)% haben jeweils zwei Chalkogenatome in der Vierzehnerkoordination. Erheblich weniger Tantal befindet sich auf M5 (24.3(9)% und M6 (9.6(9)%). Von den 14 bzw. 13 Nachbarn sind jeweils vier Chalkogenatome. Nb1 und Nb3 besetzen peripherie Positionen der bcc-Fragmente und sind – wie Nb2 – primär jeweils von fünf Chalkogenatomen koordiniert.

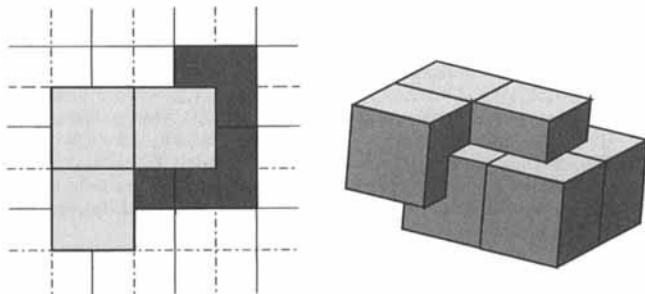


Abb. 2. Schematische Darstellung der kolumnaren bcc-Fragmente von $(\text{Nb},\text{Ta})_9(\text{S},\text{Te})_5$ als Ausschnitt aus 4^4 -Netzen (links) und als sich durchdringende Würfel (rechts).

Dieses Verteilungsmuster ist wegen der größeren Anzahl von Nb-Q-Kontakten aber auch dann begünstigt, wenn die Affinität von Niob zum Chalkogen größer ist als die von Tantal. Hierauf deuten die Zersetzungsdrücke über den metallreichen Sulfiden hin, die über $\text{Ta}_2\text{S}/\text{Ta}_6\text{S}$ größer sind als über $\text{Nb}_{21}\text{S}_8/\text{Nb}_{14}\text{S}_5$ ^[19]. Extended-Hückel-Rechnungen liefern allerdings stärkere Ta-S- als Nb-S-Bindungswechselwirkungen^[20]. Träfe diese Abstufung zu und wären die M-Q-Bindungen ausschlaggebend für die Besetzung, sollte sich Tantal an der Peripherie der Fragmente anreichern. Hiergegen sprechen alle bisherigen Befunde^[15]. Offenbar wird die Aufteilung der Metallatome von Unterschieden in den Kohäsionsenergien dominiert.

Die Verbindung $(\text{Nb},\text{Ta})_9(\text{S},\text{Te})_5$ gibt Anlaß zur Vermutung, daß sich in den metallreichen Zustandsgebieten mehrkomponentiger, chalcogenhaltiger Systeme Phasen von noch ausgeprägterer, vielleicht sogar zeolithähnlicher Porosität verbergen. Sie aufzuspüren, erscheint uns lohnenswert.

Eingegangen am 12. Oktober 1993 [Z 7396]

Stichworte: Chalcogenverbindungen · Festkörperstrukturen · Niobverbindungen · Tantalverbindungen

- [1] H. F. Franzen, T. A. Beineke, B. R. Conard, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 412.
 [2] K. Selte, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 2560.
 [3] H. F. Franzen, J. G. Smeggill, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*, 125.
 [4] B. Harbrecht, *J. Less-Common Met.* **1988**, *138*, 225; H. Nozaki, H. Wada, S. Takekawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1991**, *60*, 3510.

- [5] a) H. Wada, M. Onoda, *Mater. Res. Bull.* **1989**, *24*, 191; b) S. J. Kim, K. S. Nanjundaswamy, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 159; c) K. Ahn, T. Hughbanks, *J. Solid State Chem.* **1993**, *102*, 446; d) T. Degen, B. Harbrecht, *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck.
- [6] B. Harbrecht, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1660.
- [7] R. Dronkowski, A. Simon, P. Plambeck-Fischer, *Z. Kristallogr.* **1992**, *198*, 101.
- [8] M. Conrad, B. Harbrecht, *J. Alloys Compd.* **1992**, *187*, 181.
- [9] M. Conrad, B. Harbrecht, *IVth Eur. Conf. Solid State Chem.*, Dresden, **1992**, S. 324.
- [10] H. F. Franzen, J. G. Smegall, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 1736.
- [11] B. R. Conard, L. J. Norrby, H. F. Franzen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 1729.
- [12] B. Harbrecht, H. F. Franzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *551*, 74.
- [13] a) V. Wagner, Dissertation, Universität Dortmund, **1994**; b) B. Harbrecht, V. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 969.
- [14] a) K. S. Nanjundaswamy, T. Hughbanks, *J. Solid State Chem.* **1992**, *98*, 278; b) B. Harbrecht, T. Degen, *7. Tagung Festkörperanalytik*, Chemnitz, **1993**, S. 136.
- [15] a) X. Yao, H. F. Franzen, *J. Solid State Chem.* **1990**, *86*, 88; b) X. Yao, H. F. Franzen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1426; c) X. Yao, H. F. Franzen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598/599*, 353.
- [16] $(\text{Nb}, \text{Ta})_9(\text{S}, \text{Te})_8$ war zusammen mit einer weiteren metallreichen Phase, $\text{Ta}_3(\text{S}, \text{Te})_2$, $C2/c$, $Z=16$, $a=1547.5(6)$, $b=1421.3(4)$, $c=1041.1(4)$ pm, $\beta=108.65(3)^\circ$, $R(F_0)=0.045$. Teil eines Tagungsbeitrags: T. Degen, B. Harbrecht, *5. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie*, Bonn, **1994**.
- [17] Daten zur Röntgenstrukturanalyse von $(\text{Nb}, \text{Ta})_9(\text{S}, \text{Te})_8$: Mo κ -Strahlung, CAD4-Diffraktometer, SDP Plus (Enraf Nonius), Kristallgröße: $0.03 \times 0.03 \times 0.30$ mm 3 , Raumgruppe $P2_1/m$, $Z=2$, $a=1226.4(3)$, $b=341.6(1)$, $c=1355.2(3)$ pm, $\beta=112.52(2)^\circ$, $\omega-2\theta$ -Abtastung, $\theta_{\max}=32^\circ$, 3782 Reflexe, 983 symmetriuneutrale Reflexe mit $I_0 > 3 \sigma(I_0)$, Absorptionskorrektur (Psi-Abtastung), $R_{\text{int}}(F)=0.045$, 94 Variablen, $R(F_0)/R_w(F_0)=0.061/0.074$, röntgenographisch ermittelte Zusammensetzung: $\text{Nb}_{6.50}\text{Ta}_{2.50(8)}\text{S}_{3.46}\text{Te}_{1.54(2)}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58765 angefordert werden.
- [18] a) W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, Benjamin, New York, **1963**; b) R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 67; c) R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 67; d) K. Wade, *ibid.* **1976**, *18*, 1.
- [19] Nur die Dampfdrücke über den tantalreichen Sulfiden sind mit der Knudsen-Effusionsmethode bei Temperaturen um 1600 K so genau bestimmbar, daß sich aus den Daten thermodynamische Größen bestimmen lassen: B. Harbrecht, S. R. Schmidt, H. F. Franzen, *J. Solid State Chem.* **1984**, *53*, 113.
- [20] a) X. Yao, G. J. Miller, H. F. Franzen, *J. Alloys Compd.* **1992**, *183*, 7; b) X. Yao, G. Marking, H. F. Franzen, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1552.

Elektrochemische und ab-initio-Untersuchung des Dimetallofullerenens $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ **

Toshiyasu Suzuki*, Yusei Maruyama, Tatsuhisa Kato, Koichi Kikuchi, Yasuhiko Nakao, Yohji Achiba, Kaoru Kobayashi, Shigeru Nagase*

Metallofullerene sind Fullerene, die in ihren Kohlenstoffkäfigen Metallatome enthalten^[1]. Zwar sind ihre Strukturen, einschließlich der der C-Gerüste und der Positionen der Metallatome, noch nicht aufgeklärt worden, da allerdings neuere

[*] Dr. T. Suzuki

Fundamental Research Laboratories, NEC Corporation
34, Miyukigaoka, Tsukuba 305 (Japan)
Telefax: Int. + 298/56-6136

Prof. S. Nagase, K. Kobayashi
Department of Chemistry, Faculty of Education
Yokohama National University

Yokohama 240 (Japan)

Prof. Y. Maruyama, Prof. T. Kato
Institute for Molecular Science, Okazaki (Japan)

Prof. K. Kikuchi, Y. Nakao, Prof. Y. Achiba

Tokyo Metropolitan University, Tokio (Japan)

[**] Diese Arbeit wurden vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Nr. 06224230) gefördert.

Methoden zur Reinigung der Metallofullerene zur Verfügung stehen, sind nun weiterführende Untersuchungen mit diesen neuartigen Molekülen möglich^[2-10]. Theoretische Betrachtungen führten zu der Annahme, daß die elektronische Struktur deutlich durch einen Elektronentransfer vom stark elektropositiven Metallatom zum elektronegativen Kohlenstoffkäfig geprägt ist^[11, 12]. Vor kurzem berichteten wir, daß $\text{La}@\text{C}_{82}$ und $\text{Y}@\text{C}_{82}$ in Übereinstimmung mit ab-initio-Rechnungen^[12a] nahezu identische elektrochemische Eigenschaften aufweisen^[6, 7]. Es ist interessant zu klären, wie sich die Redoxeigenschaften der Metallofullerene ändern, wenn sich zwei Lanthanatome im Käfig befinden. Der Einbau von zwei Lanthanatomen sollte zu einer Zunahme des Gesamtladungstransfers von den beiden Metallatomen zum Käfig und zu einer Wechselwirkung zwischen den Metallatomen führen. Seit dem ersten Nachweis von $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ durch Massenspektrometrie im Jahr 1991^[13] wurde wenig über dessen elektronische Struktur bekannt. (Anders als $\text{La}@\text{C}_{82}$ ist $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ EPR-inaktiv.) Wir berichten hier über die elektrochemischen Eigenschaften von $\text{La}_2@\text{C}_{80}$, die sich deutlich von denen leerer Fullerene und denen von Monometallofullerenen unterscheiden, sowie über eine ab-initio-Untersuchung von $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ auf dem HF-Niveau.

$\text{La}_2@\text{C}_{80}$ wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von $\text{La}@\text{C}_{82}$ erhalten und durch HPLC rein isoliert^[14]. Das Cyclovoltammogramm (CV) von $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ zeigt Peaks für zwei reversible Oxidationen und zwei reversible Reduktionen (Abb. 1 und Tabelle 1). Das Differentialpulsvoltammogramm (DPV) weist

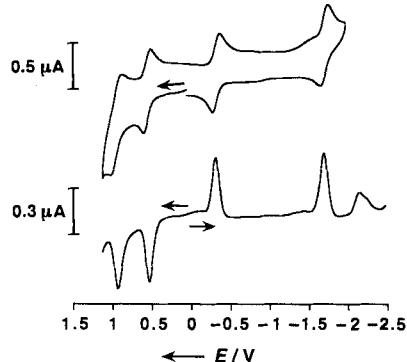


Abb. 1. CV (oben) und DPV (unten) von $\text{La}_2@\text{C}_{80}$. Vorschubgeschwindigkeit 20 mVs^{-1} , in 1,2-Dichlorbenzol/0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$.

vier wohldefinierte Signale mit gleicher Stromintensität und ein deformiertes Signal bei -2.13 V auf (Abb. 1). Wenn der CV-Scan über dieses Potential hinaus fortgesetzt wird, ist die zweite Reduktion irreversibel. Das erste Reduktionspotential von $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ ist gegenüber denen von $\text{La}@\text{C}_{82}$ -A^[6] und $\text{La}@\text{C}_{82}$ -B^[8] (Haupt- bzw. Nebenprodukt) anodisch verschoben (Tabelle 1), was zu der Annahme führt, daß das Dimetallofulleren ein stärkerer Elektronenacceptor ist als die Monometallofullerenen.

Tabelle 1. Redoxpotentiale [V] von Metallofullerenen und leeren Fullerenen [a].

Verbindung	$E_{\text{ox}2}$	$E_{\text{ox}1}$	$E_{\text{red}1}$	$E_{\text{red}2}$	$E_{\text{red}3}$	$E_{\text{red}4}$
$\text{La}_2@\text{C}_{80}$	+0.95	+0.56	-0.31	-1.71	-2.13[b]	-
$\text{La}@\text{C}_{82}$ -A	+1.07[b]	+0.07	-0.42	-1.37	-1.53	-2.26
$\text{La}@\text{C}_{82}$ -B	+1.08[b]	-0.07	-0.47	-1.40[c]	-	-2.01
C_{60}	-	+1.21[b]	-1.12	-1.50	-1.95	-2.41
C_{76}	+1.25	+0.81	-0.94	-1.26	-1.72	-2.13

[a] Halbzellpotentiale, soweit nicht anders angegeben, gegen Fc/Fc^+ . [b] Irreversibel; die Werte wurden durch DPV erhalten. [c] Zweielektronenprozeß.