

**EXAFS-Messungen:** Die EXAFS-Daten wurden an der Daresbury-SRS-Anlage (Station 8.1) aufgenommen und mit XFIT(WIN95)- und EXCUR-Programmen ausgewertet [18]. Die Station war mit einem Si(220)-Monochromator ausgestattet, und die Daten wurden mit einem Dreizehn-Elemente-Canberra-Fluoreszenzdetektor im Fluoreszenzmodus gesammelt. Eine pulverisierte Probe des zu untersuchenden Katalysators wurde in eine selbsttragende Halterung gepreßt und in eine In-situ-Reaktionszelle montiert, durch welche die Reaktionsmischung aus Cyclohexan und *tert*-Butylhydroperoxid gedrückt wurde. Erwärmung auf die gewünschte Temperatur wurde mit einem Strahl heißer Luft direkt auf die Mitte der Probe erreicht. Nähere Angaben zum Aufbau der Zelle werden anderswo veröffentlicht. Es wurden Spektren sowohl vor als auch während der Katalyse aufgenommen, wobei die Probe auf ca. 60 °C erwärmt wurde und die Reaktanten die Zelle mit 0.1 mL min<sup>-1</sup> passierten. Das System konnte sich 1 h stabilisieren, erst dann wurde die erste Messung durchgeführt (normale Röntgenabsorptionsspektroskopie mit 45 min Meßzeit). In allen Fällen wurden die Reaktionsprodukte gesammelt und später über GC/MS analysiert.

Eingegangen am 23. September 1996,  
veränderte Fassung am 14. März 1997 [Z 9580]

**Stichworte:** Cobalt · EXAFS · Heterogene Katalyse · Mesoporensität · Oxidation

- [1] a) N. M. Emanuel, Z. K. Maizus, I. P. Skibida, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 97; b) G. W. Parshall, *Homogeneous Catalysis: The Application of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, Wiley, New York, **1980**; c) E. P. Talsi, V. D. Chinakov, V. P. Balenko, V. N. Sidelnikov, K. I. Zamaraev, *Molecular Catalysis*, Wiley, New York, **1980**; d) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal Catalysed Oxidation of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [2] a) A. B. Blake, J. R. Chipperfield, S. Lau, D. E. Webster, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3719; b) C. F. Hendriks, H. C. A. van Beek, P. M. Heertjes, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1979**, *18*, 43; c) W. Partenheimer, R. K. Gipe in *Catalytic Selective Oxidation* (Hrsg.: S. T. Oyama, J. W. Hightower), ACS Symp. Ser. 523, **1993**, 81.
- [3] a) A. Onopchenko, J. G. D. Schultz, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3338; b) J. K. Kochi, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, Academic Press, New York, **1978**.
- [4] Mesopore Materialien ermöglichen das Prinzip der Formselektivität, das man im allgemeinen mit mikroporösen Zeoliten in Verbindung bringt, mit einer Organometall-Oberflächenchemie zu verknüpfen. Die Resultate dieser ersten Studie mit Cyclohexan als Substrat könnten Anregungen geben, Reaktionen zu untersuchen, bei denen Formselektivität wichtig ist.
- [5] a) J. K. Kochi, R. T. Tang, T. Bernath, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7114; b) P. J. Andrusis, M. J. S. Dewar, T. Dietz, R. L. Hunt, *ibid.* **1966**, *88*, 5473; c) W. S. Trahanovsky, D. W. Brixius, *ibid.* **1973**, *95*, 6778.
- [6] A. F. Masters, J. K. Beattie, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] S. Uemura, A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2565.
- [8] F. Rey, G. Sankar, T. Maschmeyer, J. M. Thomas, R. G. Bell, G. N. Greaves, *Top. Catal.* **1996**, *3*, 121.
- [9] C. E. Sumner, Jr., G. R. Steinmetz, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4290.
- [10] a) J. S. Beck, J. C. Vartuli, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 76; b) Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science* **1995**, *268*, 1324.
- [11] a) Dieser Ansatz (die Ergebnisse wurden mit Mesitylen als internem Standard kalibriert) wurde für die In-situ-XAS-Experimente als notwendig erachtet, da die TOF mit dem Flußsystem wie erwartet niedrig waren und geeignete chlorierte Lösungsmittel die XAS-Messungen beeinträchtigen. b) Reaktionsbedingungen: 10 mL TBHP, 9.5 mL Cyclohexan, 0.5 mL Mesitylen (interner Standard), 150 mg Katalysator, gerührt in einem Rührkesselreaktor bei 70 °C unter Argon. Bis zu 20 0.1-mL-Aliquote wurden während eines Katalyselaufes für die Analyse entnommen. Anfangs wurde MCM 41 mit einer geringen Menge Dichlordimethylsilan umgesetzt, um einen Großteil der Silanolgruppen auf der äußeren Oberfläche zu funktionalisieren, da angenommen wird, daß die Gruppen auf der äußeren Oberfläche schneller reagieren als die auf der inneren Oberfläche. Um sicher zu gehen, daß sich der Katalysator überwiegend in den MCM 41-Kanälen befindet, wurde MCM 41 nur nach dieser Vorbehandlung mit unterschiedlichen Alkylverbindungen umgesetzt. Dies Prozedere ergab bei verwandten Systemen den gewünschten Effekt, wie Rastertransmissionselektronenmikroskopie zeigte (unveröffentlichte Ergebnisse).
- [12] Die Auftragung der kinetischen Daten zeigt keine Induktionsphase (Probenentnahme alle 5 min), sondern einen typischen exponentiellen Verlauf.
- [13] Die Mikroanalyse ergab ein Verhältnis von Alkylbromid zu gebundenem Cobalt von 100:1. NMR-Untersuchungen waren nicht empfindlich genug, um die Glycinreste zu identifizieren, was bei einer solch kleinen Beladung nicht unerwartet ist.
- [14] Der Anstieg der Selektivität des Katalysatorsystems mit der Zeit kann damit erklärt werden, daß die Nebenprodukte Dicyclohexylperoxid und Cyclohexyl-*tert*-butylperoxid zu Cyclohexanon zerfallen und andere Nebenprodukte weiter reagieren können, so daß deren Signale in der Basislinie verschwinden. Wegen der lösungsmittelfreien Bedingungen wurde nicht versucht, eine vollständige Massenbilanz aufzustellen.

- [15] a) J. M. Thomas, G. N. Greaves, *Science* **1994**, *265*, 1675; b) I. J. Shannon, G. Sankar, T. Maschmeyer, M. Sheky, D. Madile, A. Waller, *Catal. Lett.* **1997**, *44*, 23.
- [16] J. K. Beattie, T. W. Hambley, J. A. Klepetko, A. F. Masters, P. Turner, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2141.
- [17] K. Dimitrou, K. Folting, W. E. Streib, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6432.
- [18] a) XFIT (WIN95); P. J. Ellis, H. C. Freeman, *J. Synchrotron Radiat.* **1995**, *2*, 190; b) EXCURV92-Program: N. Binstead, J. W. Campell, S. J. Gurman, P. Stephenson, SERC Daresbury Laboratories, **1992**.

## <sup>13</sup>C- und <sup>139</sup>La-NMR-Untersuchungen an La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> – der erste Nachweis kreisförmiger Bewegungen von Metallatomen in endohedralen Dimetallofullerenen\*\*

Takeshi Akasaka,\* Shigeru Nagase,\* Kaoru Kobayashi, Markus Wälchli, Kazunori Yamamoto, Hideyuki Funasaka, Masahiro Kako, Tsutomu Hoshino und Tomoki Erata

Endohedrale Metallofullerene stoßen auf großes Interesse, weil von derartigen kugelförmigen Molekülen neuartige, von denen der leeren Fullerene nicht ableitbare Eigenschaften zu erwarten sind.<sup>[1]</sup> Die höheren Fullerene können sogar zwei Metallatome aufnehmen, wobei lösliche und recht luftstabile Dimetallofullerene entstehen. Die Schwierigkeit, reine Proben in großen Mengen herzustellen, behindert allerdings die experimentelle Charakterisierung von solchen endohedralen Dimetallofullerenen. Ein bedeutender in den letzten Jahren erreichter Fortschritt ist die Isolierung und Reinigung der endohedralen Dimetallofullerene Sc<sub>2</sub>@C<sub>84</sub><sup>[2]</sup> und La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub><sup>[3]</sup> in makroskopischen Mengen. Dies ermöglichte die Untersuchung der Redox-eigenschaften<sup>[3]</sup> und der Reaktivitäten.<sup>[4]</sup> Auch STM-<sup>[5]</sup> und TEM-Untersuchungen<sup>[6]</sup> wurden durchgeführt, um sicherzustellen, daß in den Fullerenkäfigen zwei Metallatome vorhanden sind.

[\*] Prof. T. Akasaka

Graduate School of Science and Technology, Niigata University  
Niigata 950-21 (Japan)  
Telefax: Int. + 25/262-7390  
E-mail: akasaka@gs.niigata-u.ac.jp

Prof. S. Nagase, Dr. K. Kobayashi  
Department of Chemistry, Graduate School of Science  
Tokyo Metropolitan University  
Hachioji, Tokyo 192-03 (Japan)

Dr. M. Wälchli  
Bruker Japan, Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)

Dr. K. Yamamoto, Dr. H. Funasaka  
Nuclear Fuel Technology Development Division, Tokai Works  
Power Reactor & Nuclear Fuel Development Corporation  
Tokai, Ibaraki 319-11 (Japan)

Dr. M. Kako  
Department of Chemistry, The University of Electro-Communications  
Chofu, Tokyo 182 (Japan)

Prof. T. Hoshino  
Department of Applied Biochemistry, Faculty of Agriculture  
Niigata University  
Niigata 950-21 (Japan)

Prof. T. Erata  
Division of Molecular Chemistry, Graduate School of Engineering  
Hokkaido University  
Sapporo 060 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Uchida Energy Science Promotion Foundation und dem japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas, No. 09238211) unterstützt.

Die Bestimmung der Käfigstrukturen und -symmetrien ist zum Verständnis des Wachstumsmechanismus seit langem von grundlegendem Interesse, denn bei den höheren Fullerenen sind viele Käfigisomere denkbar. Es gibt eine Reihe neuerer theoretischer<sup>[4, 7, 8]</sup> und experimenteller Untersuchungen<sup>[9, 10]</sup> zu diesem Thema. Seit seiner Entdeckung 1991<sup>[11]</sup> ist  $\text{La}_2@C_{80}$  als gut zugängliches Dimetallofulleren allgemein bekannt. Dennoch konnten trotz vieler Versuche seine Käfigstruktur und -symmetrie experimentell noch nicht bestätigt werden. Weiterhin interessiert zunehmend, ob die eingeschlossenen Metallatome fest an die Fullerenkäfige gebunden oder relativ frei beweglich sind, da in Käfigen frei drehbare Moleküle sehr hilfreich für das Design funktionaler molekularer „Werkzeuge“ sind.<sup>[12]</sup> Es ist allerdings nur sehr wenig über das dynamische Verhalten von Metallatomen bekannt, die in Kohlenstoffkäfigen eingeschlossen sind. Messungen der  $^{13}\text{C}$ - und  $^{139}\text{La}$ -NMR-Spektren von  $\text{La}_2@C_{80}$  ermöglichten nun dessen strukturelle Charakterisierung und den ersten experimentellen Nachweis einer Kreisbewegung der beiden Lanthanatome.

Von  $C_{80}$  sind sieben Isomere formulierbar, die das Gesetz der isolierten Fünfecke erfüllen (Symmetrien  $D_2$ ,  $D_{5d}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_{2v^-}$ ,  $D_3$ ,  $D_{5h}$  und  $I_h$ ).<sup>[13]</sup> Die Isomerenverteilung war eine offene Frage, da  $C_{80}$  ein zwischen  $C_{60}$  und  $C_{96}$  „fehlendes“ Fulleren war. Nach der erfolgreichen Isolierung konnte aber vor kurzem durch Analyse des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums gezeigt werden, daß das  $D_2$ -Isomer das am häufigsten vorkommende ist (>90%).<sup>[14]</sup> Es ist plausibel anzunehmen, daß bei der Bildung von  $\text{La}_2@C_{80}$  zwei Lanthanatome in diesem häufig vorkommenden  $D_2$ -Isomer eingeschlossen werden. Berechnungen<sup>[8]</sup> zufolge ist  $\text{La}_2@C_{80}$  allerdings am stabilsten, wenn die beiden Lanthanatome im instabilsten Isomer, dem  $I_h$ -symmetrischen Käfig – dieser ist ca. 52 kcal mol<sup>-1</sup> weniger stabil als das  $D_2$ -Isomer –, eingeschlossen sind:  $\text{La}_2@I_h-C_{80}$  ist 63 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als  $\text{La}_2@D_2-C_{80}$ . Dies liegt daran, daß in  $I_h$ -symmetrischem  $C_{80}$  nur zwei Elektronen in den vierfach entarteten HOMOs vorhanden sind, so daß sechs weitere Elektronen aufgenommen werden können, wobei sich der stabile geschlossenschalige Zustand  $(\text{La}^{3+})_2C_{80}^{6-}$  bildet, der eine große HOMO-LUMO-Lücke aufweist. Die Rechnungen zufolge stabilste endohedrale  $\text{La}_2@I_h-C_{80}$ -Struktur ist in Abbildung 1 gezeigt. Sie ist  $D_{2h}$ -

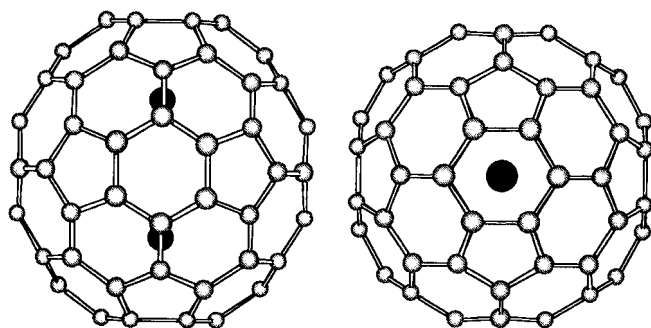


Abb. 1. Zwei Ansichten der optimierten  $D_{2h}$ -symmetrischen Struktur von  $\text{La}_2@C_{80}$ .

symmetrisch. Die beiden Lanthanatome befinden sich auf der  $C_2$ -Achse unterhalb der Mitten von zwei der Sechsringe und haben denselben Abstand zum Käfigzentrum sowie einen großen Abstand von 3.655 Å voneinander.<sup>[8]</sup>

Das bei 296 K gemessene  $^{139}\text{La}$ -NMR-Spektrum von  $\text{La}_2@C_{80}$  ist in Abbildung 2 gezeigt; es enthält ein einziges Signal bei  $\delta = -402.6$  mit einer Linienbreite von 113 Hz. Dies spricht für äquivalente Lanthanatome im  $C_{80}$ -Käfig. Um Ein-

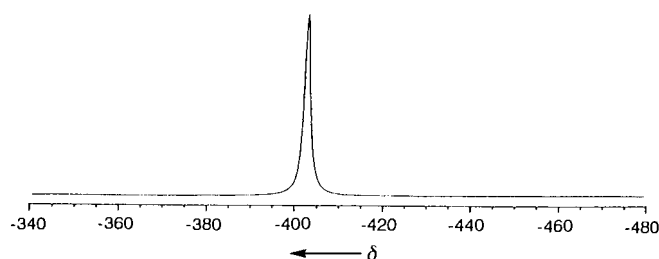


Abb. 2.  $^{139}\text{La}$ -NMR-Spektrum von  $\text{La}_2@C_{80}$  in  $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ .

blicke in die Käfigstruktur zu erhalten, wurde bei 300 K das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer  $^{13}\text{C}$ -angereicherten Probe (25%  $^{13}\text{C}$ ) aufgenommen. Eine endohedrale  $D_{2h}$ -Struktur (Abb. 1) sollte 13  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale liefern, da 13 nichtäquivalente Kohlenstoffatome vorliegen. Wie Abbildung 3 entnommen werden

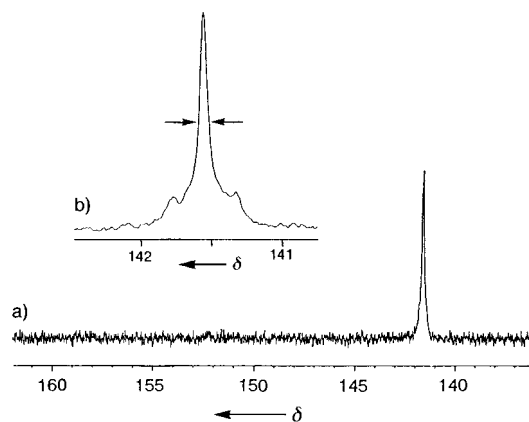


Abb. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{La}_2@C_{80}$  in  $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$  bei 150 (a) und 125 MHz (b). Die Linienbreite in (b) beträgt 0.08 ppm.

kann, enthält das Spektrum jedoch nur ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 141.61$  mit Satelliten, die von  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungen herrühren. Um diesen Befund zu erklären, wurden Modellstrukturen für  $\text{La}_2@C_{80}$ -Komplexe unterschiedlicher Symmetrie analysiert. Dabei wurden die beiden Lanthanatome jeweils auf die Positionen mit der höchsten Symmetrie gebracht, doch auch so resultieren 20, 5, 23, 22, 14 und 6 nichtäquivalente Kohlenstoffatome für die  $D_2$ -,  $D_{5d}$ -,  $C_{2v}$ -,  $C_{2v^-}$ -,  $D_3$ - bzw.  $D_{5h}$ -symmetrischen Käfige. Die Zahl der nichtäquivalenten Kohlenstoffatome ändert sich nicht, wenn die beiden Lanthanatome zufällig verteilt werden. Weiterhin sollten die chemischen Verschiebungen der nichtäquivalenten Kohlenstoffatome wenigstens einen Bereich von einigen ppm überstreichen.<sup>[14]</sup> Offensichtlich sind diese Voraussagen nicht mit dem experimentell beobachteten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in Einklang.

Es ist interessant, daß sich nur beim  $I_h$ -Käfig die Gesamtsymmetrie ändert und dabei höher wird. Die zufällige Bewegung von zwei Lanthanatomen im runden  $I_h$ -Käfig führt zu zwei Arten leicht verschiedener Kohlenstoffatome; zur einen Art gehören zwanzig, zur anderen sechzig Atome. Wie aus der Linienbreite von 0.08 ppm in Abbildung 3 b zu schließen ist, sollten die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der beiden Atomtypen zu klein sein, als daß zwei getrennte Signale beobachtet werden können, was die kugelförmige Gestalt des Käfigs widerspiegelt. Dies stimmt gut mit der kleinen Differenz der chemischen Verschiebungen (0.07 ppm) überein, die für  $I_h-C_{80}^{6-}$  auf dem HF-GIAO/6-31G//HF/6-31G-Niveau unter Verwendung des Gaussian94-Programms<sup>[15]</sup> berechnet wurde, und

eben so stützt es die postulierte elektronische Struktur  $(\text{La}^{3+})_2\text{C}_{80}^{6-}$ . Das Auftreten von nur einem oder höchstens zwei Signalen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist ein überzeugender Beleg dafür, daß sich die eingeschlossenen Lanthanatome im  $I_h$ -Käfig schnell im Kreis bewegen.

Die in Abbildung 4 schematisch gezeigte Bewegung der Metallatome stimmt mit den Ergebnissen unserer Berechnungen

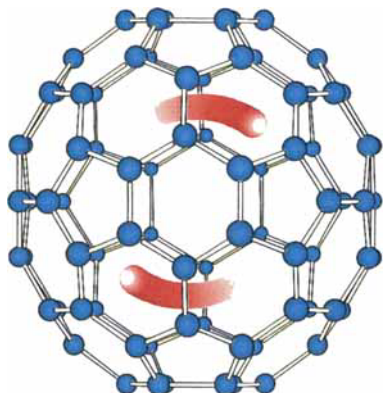


Abb. 4. Kreisbewegung zweier Lanthanatome im  $I_h$ -symmetrischen  $\text{C}_{80}$ -Käfig.

überein, denen zufolge zwei Lanthanatome für eine Kreisbewegung im  $I_h$ -Käfig nur eine kleine Energiebarriere von ca.  $5 \text{ kcal mol}^{-1}$  überwinden müssen.<sup>[16]</sup> Weil es diese Energiebarriere gibt, sollte allerdings die Bewegung der Lanthanatome bei abnehmender Temperatur aufhören, und sie sollten an den stabilsten Positionen „anhalten“. Um dies experimentell zu verifizieren, wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt. Spektren, die bei 258 K aufgenommen wurden, enthielten breite  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale, was wir auf die Überlappung von 13 Signalen zurückführen, wie man sie für eine  $D_{2h}$ -symmetrische Struktur (Abb. 1) erwartet. Weiterhin enthält sogar das bei 258 K aufgenommene  $^{139}\text{La}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal, was die Annahme stützt, daß  $\text{La}_2@C_{80}$  bei niedrigen Temperaturen  $D_{2h}$ -symmetrisch ist.

Das dynamische Verhalten der Metallatome sollte sich auch in der  $^{139}\text{La}$ -NMR-Linienbreite widerspiegeln, da die Kreisbewegung zweier  $\text{La}^{3+}$ -Ionen dort ein neues Magnetfeld bedingt, wo sich die Ionen befinden. Normalerweise trägt die Wechselwirkung zwischen den Lanthan-Kernspins und dem Magnetfeld (die Spin-Bahn-Wechselwirkung) nicht signifikant zur Relaxationszeit und damit zur Linienbreite bei, weil in Lösung Molekülrotationen durch Solvensmoleküle wirkungsvoll gelöscht werden. Bei  $\text{La}_2@C_{80}$  kann die Rotation der Lanthanatome allerdings wegen des einzigartigen Schutzes durch den Käfig aufrechterhalten werden, so daß die Spin-Bahn-Wechselwirkung einen drastischen Einfluß auf den Relaxationsprozeß hat. Die Relaxation über eine Spin-Bahn-Wechselwirkung führt ganz anders als andere Relaxationsarten mit zunehmender Temperatur zu einer Signalverbreiterung.<sup>[17]</sup> Wie in Abbildung 5 deutlich zu sehen ist, tritt eine starke Verbreiterung des  $^{139}\text{La}$ -NMR-Signals auf, wenn man die Temperatur von 305 auf 363 K erhöht. Dagegen ist das Verhalten im Temperaturbereich zwischen 259 und 305 K normal (Abnahme der Linienbreite mit zunehmender Temperatur) und wird durch die Gesamtrotation des  $\text{La}_2@C_{80}$ -Moleküls bedingt (Quadrupol-dominierte Relaxation).

Wir konnten somit experimentell bestätigen, daß zwei Lanthanatome im  $I_h$ -symmetrischen  $\text{C}_{80}$ -Käfig eingeschlossen sind. Sie verweilen dort nicht an bestimmten Plätzen, sondern rotie-

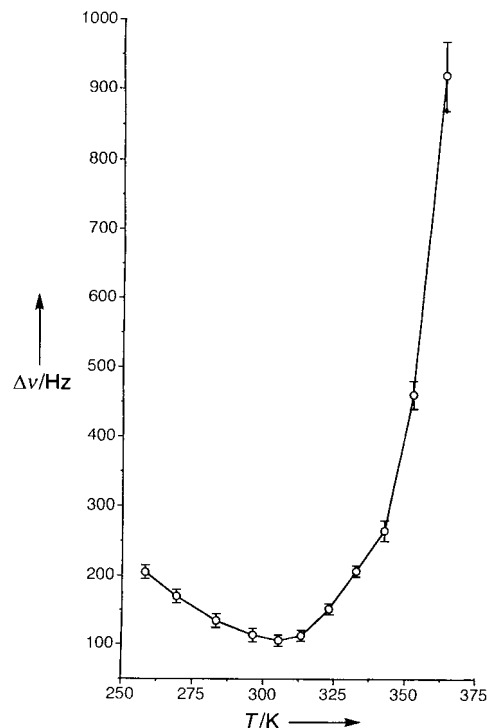


Abb. 5. Linienbreite  $\Delta\nu$  des  $^{139}\text{La}$ -NMR-Signals von  $\text{La}_2@C_{80}$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

ren im runden Käfig sogar bei Raumtemperatur, was im Gegensatz zum Verhalten der Scandiumatome in  $\text{Sc}_2@C_{84}$ <sup>[16]</sup> steht.

## Experimentelles

$\text{La}_2@C_{80}$  wurde wie bereits beschrieben [3] hergestellt und gereinigt. Die  $^{13}\text{C}$ -angereicherte Probe wurde durch Einsatz von Lanthan-Kohlenstoff-Compositstäben, die mit 90%  $^{13}\text{C}$  enthaltendem amorphem Kohlenstoff hergestellt worden waren, bei der Verbrennung im Lichtbogen erhalten. Unter Argon wurden 0.1 mg  $\text{La}_2@C_{80}$  in  $[\text{D}_4]$ -o-Dichlorbenzol gelöst. Für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen wurde  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$  (acac = Acetylacetonat) als Relaxierungsmittel zugesetzt. Die  $^{139}\text{La}$ -NMR-Spektren wurden bei 70.6 MHz auf einem Bruker-DMX500-Spektrometer gemessen (Akquisitionszeit 107 ms, Wartezeit zwischen den Pulsen 143 ms). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden bei 125 und 150 MHz auf Varian-Unity-Plus-500SW-, Bruker-DMX500- und Bruker-DMX600-Spektrometern gemessen. Die  $^{139}\text{La}$ -Verschiebung wurde mit 0.6 M  $\text{LaCl}_3/\text{D}_2\text{O}$  als externem Standard ( $\delta = 0$ ) skaliert. Die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen sind relativ zum Signal der *ipso*-Kohlenstoffatome von o-Dichlorbenzol als internem Standard ( $\delta = 131.0$ ) angegeben, und zwar tieffeldverschoben dazu.

Eingegangen am 9. Dezember 1996,  
veränderte Fassung am 1. April 1997 [Z 9865]

**Stichworte:** Fullerene · Lanthan · Metallofullerene · NMR-Spektroskopie

- [1] Für neuere Übersichtsartikel siehe: a) D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, *Nature* **1993**, 366, 123–128; b) S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka in *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Hrsg.: K. M. Kadish, R. S. Ruoff), The Electrochemical Society, Pennington, **1995**, S. 747–762; c) R. H. Michel, D. Fuchs, R. D. Beck, M. M. Kappes in *Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives* (Hrsg.: H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth), World Scientific, Singapur, **1995**, S. 89–104; d) F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1071–1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 981–985; e) S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 2131–2142; f) S. Nagase, K. Kobayashi, T. Akasaka in *Fullerenes and Fullerene Nanotubes* (Hrsg.: H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth), World Scientific, Singapur, **1996**, S. 161–167; g) T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi in *Fullerenes and Fullerene Nanotubes* (Hrsg.: H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth), World Scientific, Singapur, **1996**, S. 200–204; h) R. W. Saalfrank, *Nature* **1996**, 383, 124–125; i) H. Shinohara, M. Takada, M. Sakata, T. Hashizume, T. Sakurai in *Cluster-Assembled Solids* (Hrsg.: K. Sattler), Transtech Publications, im Druck.

- [2] H. Shinohara, H. Yamaguchi, N. Hayashi, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, Y. Saito, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4259–4261.
- [3] 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.
- [4] T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi, T. Suzuki, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Achiba, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2303–2304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2139–2141.
- [5] H. Shinohara, N. Hayashi, H. Sato, Y. Saito, X.-D. Wang, T. Hashizume, T. Sakurai, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13438–13440.
- [6] R. Beyers, C.-H. Kiang, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, D. S. Bethune, H. C. Dorn, P. Burbank, K. Harich, S. Stevenson, *Nature* **1994**, *370*, 196–199.
- [7] S. Nagase, K. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 319–324.
- [8] K. Kobayashi, S. Nagase, T. Akasaka, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 230–236.
- [9] E. Yamamoto, M. Tansho, T. Tomiyama, H. Shinohara, H. Kawahara, Y. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2293–2294.
- [10] Y. Miyake, S. Suzuki, Y. Kojima, K. Kikuchi, K. Kobayashi, S. Nagase, M. Kainosho, Y. Achiba, Y. Maniwa, K. Fisher, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9579–9581.
- [11] M. M. Alvarez, E. G. Gillan, K. Holczer, R. B. Kaner, K. S. Min, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10561–10563.
- [12] T. C. Bedard, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10662–10671.
- [13] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos in *An Atlas of Fullerenes*, Clarendon, Oxford, **1995**.
- [14] F. H. Hennrich, R. H. Michel, A. Fischer, S. Richard-Schneider, S. Gilb, M. M. Kappes, D. Fuchs, M. Bürk, K. Kobayashi, S. Nagase, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1839–1841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1732–1734.
- [15] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 94*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, **1995**.
- [16] K. Kobayashi, S. Nagase, T. Akasaka, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 502–506.
- [17] Siehe z. B.: R. G. Kidd in *NMR of Newly Accessible Nuclei*, Vol. 1 (Hrsg.: P. Laszlo), Academic Press, New York, **1983**, S. 103–131.

## Kronenether mit Trithiadiazapentalen-Trithiotriuret-Redoxsystem\*\*

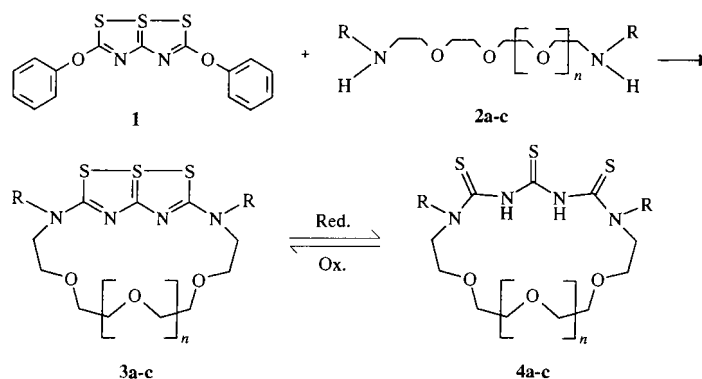
Heinz Graubau,\* Franz Tittelbach, Gerhard Lutze, Karsten Gloe,\* Melinda Mackrodt, Torsten Krüger, Norbert Krauß, Alfred Deege und Heike Hinrichs

Professor Leonard F. Lindoy zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Wirt-Gast-Chemie vielfältig funktionalisierbarer Makrocyclen ist von großem praktischem Interesse. Besondere Auf-

merksamkeit erfahren makrocyclische Verbindungen, deren Eigenschaften sich durch chemische oder physikalische Einwirkung reversibel ändern lassen.<sup>[1]</sup> Dies geschieht über Funktionseinheiten im Makrocyclen, die beispielsweise reversibel isomerisieren, wie die Azogruppe,<sup>[2]</sup> oder reversible Redoxreaktionen eingehen, wie Dithiol-Disulfid-Systeme.<sup>[3]</sup> Auf diese Weise können gezielt Änderungen der Wirtseigenschaften wie Bindungsstärke und -selektivität erreicht und zur Bindung, Abtrennung oder Detektion wertvoller oder toxischer Substanzen genutzt werden.<sup>[4]</sup> Ein interessanter Ansatz, um zu im genannten Sinne modifizierbaren makrocyclischen Wirtverbindungen für Kationen zu gelangen, ist die Verknüpfung von Trithiadiazapentaleneinheiten mit Diaminopolyethern zu Pentaleno-Kronenverbindungen. Dabei sind die Trithiapentalene wegen ihres besonderen Bindungscharakters ein sowohl in theoretischer als auch in synthetischer Hinsicht interessanter Synthesebaustein.<sup>[5]</sup>

Die von uns hergestellten 2,5-Bis(aryloxy)-3,3aλ<sup>4</sup>,4-trithia-1,6-diazapentalene<sup>[6a]</sup> bieten sich insbesondere zu Reaktionen mit Nucleophilen an. So führt die Umsetzung des Diphenylderivats **1** mit α,ω-Diaminopolyethern **2** im Molverhältnis 1:1 in hohen Ausbeuten zu verbrückten Bispentalenen, die als Ausgangsverbindungen für Großhohlraumoleküle dienen können.<sup>[6b]</sup> Hier beschreiben wir die Synthese und die mit Extraktions- und Transportstudien ermittelten Komplexbildungseigenschaften der Pentaleno-Kronenether **3a–c** und der aus ihnen durch Reduktion zugänglichen Thioharnstoffderivate **4a–c**.



2,3,4	n	R
a	1	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
b	2	CH <sub>3</sub>
c	3	CH <sub>3</sub>

Der beschriebene Syntheseweg ermöglicht den Zugang zu einer Klasse von Kronenethern, die das Redoxsystem Trithiadiazapentalen-Trithiotriuret zur Steuerung der Erkennungseigenschaften enthalten.

Zu den Verbindungen **3** gelangt man durch Umsetzung von **1** mit **2** im Molverhältnis 1:2. Ein Ringschluß erfolgt allerdings nur, wenn die Polyetherkette ausreichend lang ist ( $n \geq 1$ ). Die Strukturen der Pentaleno-Kronenverbindungen **3a–c** konnten <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch und FAB-massenspektrometrisch gesichert werden, und sie werden durch das Ergebnis einer Röntgenkristallstrukturanalyse von **3b**<sup>[7]</sup> bestätigt (Abb. 1).

Die Makrocyclen **3** lassen sich mit Zink in Essigsäure zu den entsprechenden Trithiotriureten **4** reduzieren. Die Reoxidation gelingt quantitativ durch Luftsauerstoff. Als Feststoffe sind die Verbindungen **4a–c** bei Raumtemperatur gegenüber Luftsauerstoff mehrere Monate stabil.

[\*] Dr. H. Graubau, Dr. F. Tittelbach, Dr. G. Lutze  
Institut für Angewandte Chemie Adlershof  
Rudower Chaussee 5, D-12484 Berlin  
Telefax: Int. + 30/63924103

Prof. Dr. K. Gloe, M. Mackrodt, T. Krüger  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität  
Mommensenstraße 13, D-01062 Dresden  
Telefax: Int. + 351/463-7287  
E-mail: karsten.gloe@chemie.tu-dresden.de

Dr. N. Krauß  
Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin

A. Deege, H. Hinrichs  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Akademie der Naturforscher Leopoldina (H. Graubau) und vom Fonds der Chemischen Industrie (H. Graubau und K. Gloe) gefördert. Herrn Prof. Dr. M. T. Reetz (MPI für Kohlenforschung, Mülheim) danken wir für die großzügige Hilfe bei den Transportversuchen und Herrn Prof. Dr. H. Schneider (MPI für biophysikalische Chemie, Göttingen) für die Unterstützung bei der Bestimmung der Stabilitätskonstanten. M. Mackrodt dankt für ein Promotionsstipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes.