

## Synthese der ersten Addukte der Dimetallofullerene $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ und $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$ durch Addition eines Disilirans\*\*

Takeshi Akasaka\*, Shigeru Nagase\*, Kaoru Kobayashi, Toshiyasu Suzuki, Tatsuhisa Kato, Koichi Kikuchi, Yohji Achiba, Kazunori Yamamoto, Hideyuki Funasaka und Takeshi Takahashi

Endohedrale Monometallofullerene, also Fullerene mit einem Metallatom innerhalb des Kohlenstoffkäfigs, sind seit langem von besonderem Interesse, da sie als Vorstufen für neue Substanzen und Werkstoffe mit bislang unbekannten Eigenschaften dienen könnten<sup>[1]</sup>. Inzwischen hat man sich auch der Charakterisierung von Dimetallofullerenen zugewendet, die über zwei Metallatome im Käfig verfügen<sup>[2–6]</sup>. Kürzlich wurde mit der Reinigung von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ <sup>[3]</sup> und  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$ <sup>[4a, 5]</sup> in größeren Mengen ein bedeutender Fortschritt erzielt. Bis jetzt weiß man aber noch wenig über deren physikalische Eigenschaften<sup>[3]</sup>, und auch über ihre chemischen Eigenschaften liegen noch keine Veröffentlichungen vor. Kürzlich gelang uns die Derivatisierung der Monometallofullerene  $\text{La}_2@\text{C}_{82}$ <sup>[7]</sup> und  $\text{Gd}_2@\text{C}_{82}$ <sup>[8]</sup> zu exohedralem Addukten. Dies veranlaßte uns zu untersuchen, wie sich die Fullerene-Reaktivität ändert, wenn sich zwei Metallatome statt einem im Käfig befinden. Wir berichten nun über die erste exohedrale Funktionalisierung von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  und  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$ .

Eine Lösung von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  in 1,2-Dichlorbenzol wurde mit 1,1,2,2-Tetramesityl-1,2-disiliran **1**<sup>[9]</sup> im Überschuß bei 20 °C belichtet. Das Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrum des Reaktionsproduktes bestätigt die Bildung des 1:1-Adduktes  $\text{La}_2@\text{C}_{80}(\text{Mes}_2\text{Si})_2\text{CH}_2$  durch Signale bei  $m/z$  1784–1788 (Abb. 1). Molekülionensignale von Mehrfachaddukten wie  $\text{La}_2@\text{C}_{80}[(\text{Mes}_2\text{Si})_2\text{CH}_2]_2$  traten nicht auf. Das Ion  $[\text{La}_2@\text{C}_{80}]^+$  ( $m/z$  1238–1242) liefert wie  $[\text{La}_2@\text{C}_{82}]^+$  beim exohedralem Addukt  $\text{La}_2@\text{C}_{82}(\text{Mes}_2\text{Si})_2\text{CH}_2$ <sup>[7]</sup> den Basispeak. In beiden Fällen liegt also ein intensives Fragment-Ionen-Signal infolge der Eliminierung der exohedralem Gruppe  $(\text{Mes}_2\text{Si})_2\text{CH}_2$  aus dem Addukt-Ion vor. Das Isotopenmuster des Molekülions entspricht dem für  $\text{La}_2@\text{C}_{80}(\text{Mes}_2\text{Si})_2\text{CH}_2$  erwarteten<sup>[10]</sup>. Mit  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$  wurden sehr ähnliche Ergebnisse erzielt. Bemerkenswert ist, daß  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  und  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$  ähnlich wie die Monometallofullerene durch photochemische Reaktion mit **1** die Addukte  $\text{La}_2@\text{C}_{80}(\text{Mes}_2\text{Si})_2\text{CH}_2$  bzw.  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}(\text{Mes}_2\text{Si})_2\text{CH}_2$  bilden. Diese erfolgreichen exohedralem Derivatisierungen der endohedralem Dimetallofullerene sollten den Zugang zu neuen Organodimetallofullerenen öffnen, die in Materialwissenschaft und Biochemie Anwendungen finden könnten.

[\*] Prof. T. Akasaka

Department of Chemistry, University of Tsukuba  
Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)  
Telefax: Int. + 298/53-6503

Prof. S. Nagase, K. Kobayashi

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Metropolitan University  
Hachioji, Tokyo 192-03 (Japan)

Dr. T. Suzuki

NEC Corporation

Prof. T. Kato

Institute for Molecular Science

Prof. K. Kikuchi, Prof. Y. Achiba  
Tokyo Metropolitan University

Dr. K. Yamamoto, Dr. H. Funasaka, Dr. T. Takahashi  
Power Reactor & Nuclear Fuel Development Corporation

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Iketani Science and Technology Foundation sowie durch einen Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Area (Nr. 06224204) des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.

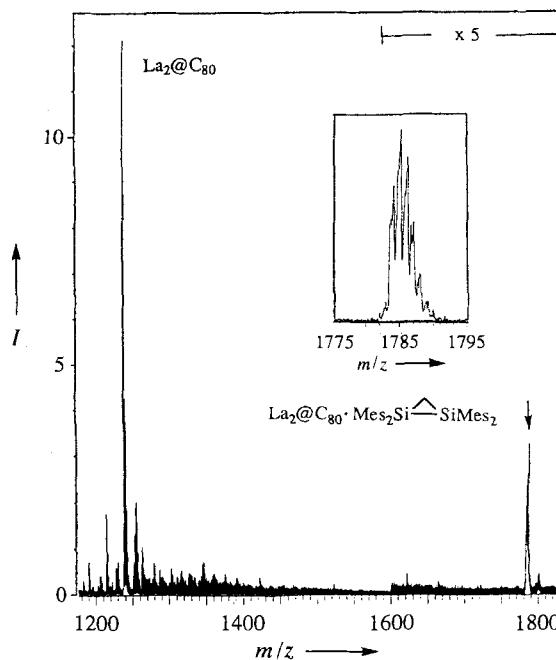


Abb. 1. Das FAB-Massenspektrum des Adduktes  $\text{La}_2@\text{C}_{80}(\text{Mes}_2\text{Si})_2\text{CH}_2$  im Bereich  $m/z$  1200–1850. Der Bereich  $m/z$  1775–1795 ist zusätzlich gespreizt dargestellt. Mes = 2,4,6-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> $\text{C}_6\text{H}_2$ .

Weiterhin wurde die thermische Reaktivität der beiden Dimetallofullerene gegenüber **1** untersucht. Im Vergleich zu den leeren Fullererenen  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ ,  $\text{C}_{76}$ ,  $\text{C}_{78}$ ,  $\text{C}_{82}$  und  $\text{C}_{84}$  weist  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  eine bemerkenswerte Eigenschaft auf (Tabelle 1): Während die leeren Fullerene nur photochemisch mit **1** reagieren, geht  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  auch unter thermischen Bedingungen eine Reaktion mit **1** ein. Nach einstündigem Erwärmen einer Lösung von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  und **1** in 1,2-Dichlorbenzol auf 80 °C konnte das Monoaddukt FAB-massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Daß  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  auch thermisch mit **1** reagiert, wird durch seine Eigenschaft als starker Elektronenacceptor verständlich. Ab-initio-Molekülorbitalrechnungen ergaben für das LUMO-Niveau von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  einen Wert, der 1–2 eV niedriger ist als die bei den leeren Fullererenen. Dies stimmt mit dem im Vergleich zu den leeren Fullererenen positiveren Reduktionspotential von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  (–0.31 V<sup>[3]</sup>) überein (Tabelle 1)<sup>[11]</sup>. Die Oxidationspotentiale von  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$  und

Tabelle 1. Reaktivitäten, Redoxpotentiale [V] sowie HOMO- und LUMO-Niveaus [eV] ausgewählter Metallofullerene und leerer Fullerene.

Verbindung	Reaktivität [a]	$E_{\text{ox}}$ [b]	$E_{\text{red}}$ [b]	HOMO	LUMO	
	Licht	Wärme				
$\text{La}_2@\text{C}_{80}$	+	+	+0.56 [c]	–0.31 [c]	–7.18	–2.55
$\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$	+	–	+0.53	–0.97 [d, e]	–6.77	–1.38
$\text{C}_{60}$	+	–	+1.21 [d, e, f]	–1.12 [f]	–8.33	–0.63
$\text{C}_{70}$	+	–	+1.19 [f]	–1.09 [f]	–7.97	–0.84
$\text{C}_{76}$	+	–	+0.81 [c]	–0.94 [c]	–7.42	–1.13
$\text{C}_{78}$	+	–	+0.85	–0.73	–7.44	–1.49
$\text{C}_{82}$	+	–	+0.72	–0.69	–7.36	–1.52
$\text{C}_{84}$	+	–	+1.04 [d, e]	–0.75	–7.79	–1.34
$\text{La}_2@\text{C}_{82}$	+	+	+0.07 [f]	–0.42 [f]		
$\text{Gd}_2@\text{C}_{82}$	+	+	+0.09 [g]	–0.39 [g]		

[a] +: Bildung des 1:1-Adduktes; -: keine Bildung des 1:1-Adduktes und keine Veränderung des eingesetzten Fullerens. [b] Sofern nicht anders vermerkt, sind die Halbzepotentielle aus den Cyclovoltammogrammen angegeben. [c] Siehe Lit. [3b]. [d] Die Werte wurden durch Differentialpulsvoltammetrie erhalten. [e] Irreversibel. [f] Siehe Lit. [16]. [g] Siehe Lit. [8].

$\text{La}_2@\text{C}_{80}$  sind zwar nahezu gleich groß, die thermische Reaktion von  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$  mit **1** wird aber, wie die der leeren Fullerene, durch das höhere Reduktionspotential verhindert. Dies wird durch das höhere LUMO-Niveau von  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$  bestätigt<sup>[12]</sup>. So gesehen überrascht es nicht, daß auch  $\text{La}@\text{C}_{82}$ <sup>[7]</sup> und  $\text{Gd}@\text{C}_{82}$ <sup>[8]</sup> thermisch mit **1** reagieren, da ihre Reduktionspotentiale ähnlich niedrig sind wie das von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  (Tabelle 1). Es ist deshalb anzunehmen, daß die thermische Addition von **1** durch einen Elektronentransfer von **1** auf die als starke Elektronenacceptoren wirkenden Metallofullerene eingeleitet wird.

Zwar steht eine Untersuchung der Strukturen noch aus, doch ist die erfolgreiche chemische Derivatisierung von Dimetallofullerenen ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu neuen Verbindungen mit neuartigen Eigenschaften und wird zu einer Bereicherung der Metallofullerenchemie führen. Besonders vielversprechend für zukünftige Anwendungen ist die ausgeprägte Elektronenacceptoreigenschaft von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ <sup>[13]</sup>, weshalb sich dessen Reaktivität möglicherweise von der der leeren Fullerene signifikant unterscheidet.

## Experimentelles

$\text{La}_2@\text{C}_{80}$  [3],  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$  [14] und die leeren Fullerene [15] wurden nach der von uns entwickelten Methode hergestellt und gereinigt. In einem verschlossenen Glasgefäß wurde eine Lösung von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  (0.1 mg,  $10^{-4}$  M) in 1,2-Dichlorbenzol entgast und mit 1,1,2,2-Tetramesityl-1,1-disiliran 1 [9] im Überschuß bei 20 °C mit einer Wolfram-Halogenlampe (Grenzwellenlänge <400 nm) belichtet. Die Farbe der Lösung blieb unverändert dunkelbraun. Das Reaktionsprodukt wurde durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Toluol als Eluens isoliert und an einem Jeol-SX-102-Massenspektrometer im Positiv-Ionen-FAB-Modus mit 3-Nitrobenzylalkohol als Matrix analysiert. Die Redoxpotentiale wurden nach einer bereits beschriebenen Methode gemessen [3, 8, 16]. Das FAB-Massenspektrum von  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$  ( $\text{Mes}_2\text{Si}_2\text{CH}_2$  sowie das Cyclo- (CV) und das Differentialpulsvoltammogramm (DPV) von  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$  können bei T. A. angefordert werden.

Die MO-Rechnungen wurden auf dem Hartree-Fock-Niveau mit dem Programm Gaussian 92/DFT [17] durchgeführt. Die effektiven Kernpotentiale wurden für Sc mit dem (5s5p5d)/[4s4p3d]- und für La mit dem (5s5p3d)/[4s4p3d]-Basisatz (Standardnotation) beschrieben [18]. Für C wurde der Split-valence-3-21G-Basisatz verwendet [19]. Die Geometrien wurden vollständig optimiert für  $\text{C}_{60}$  ( $I_h$ ),  $\text{C}_{70}$  ( $D_{5h}$ ),  $\text{C}_{76}$  ( $D_2$ ),  $\text{C}_{78}$  ( $C_{2v}$ ),  $\text{C}_{82}$  ( $C_2$ ),  $\text{C}_{84}$  ( $D_{2d}$ ),  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  ( $D_{2h}$ ) und  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$  ( $D_{2d}$ ). Die Startgeometrien von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  [3] und  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$  [6], in denen zwei Metallatome im  $\text{C}_{80^-}$  ( $I_h$ ) bzw.  $\text{C}_{84^-}$ -Käfig ( $D_{2d}$ ) platziert sind, wurden aus früheren Untersuchungen übernommen. Die daraus resultierenden optimierten Strukturen von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  und  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$  sind in Abb. 2 dargestellt. Aus den berechneten Grenzorbitalen folgt, daß das Disiliran an unterschiedlichen Positionen gebunden werden kann.

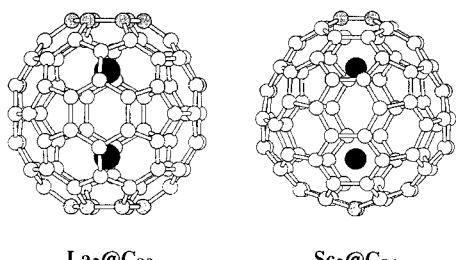


Abb. 2. Die optimierten Strukturen von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  ( $D_{2h}$ ) und  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$  ( $D_{2d}$ ). In  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  beträgt der La-La-Abstand 3.655 Å, und die La-Atome (schwarz) sind jeweils 2.567–2.598 Å von den in der Darstellung grau gekennzeichneten C-Atomen entfernt (C–C 1.453–1.479 Å). In  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$  beträgt der Sc-Sc-Abstand 4.029 Å, und die Sc-Atome (schwarz) haben zu den in der Darstellung grau gekennzeichneten C-Atomen jeweils einen Abstand von 2.358 Å (C=C 1.434 Å). Die elektronischen Strukturen im Singulett-Grundzustand lassen sich formal als  $(\text{La}^{3+})_2\text{C}_{80}^{6-}$  bzw.  $(\text{Sc}^{2+})_2\text{C}_{84}^{4-}$  beschreiben.

- [1] a) J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, K. Tittle, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7779; b) Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7564; c) Übersichtsartikel über Metallofullerene: D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, *Nature (London)* **1993**, *366*, 123.
- [2] a) M. M. Alvarez, E. G. Gillan, K. Holczer, R. B. Kaner, K. S. Min, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10561; b) C. Yeretzian, K. Hansen, M. M. Alvarez, K. S. Min, E. G. Gillan, K. Holczer, R. B. Kaner, R. L. Whetten, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *196*, 337.
- [3] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Nakao, Y. Achiba, K. Kobayashi, S. Nagase, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1094.
- [4] a) H. Shinohara, H. Yamaguchi, N. Hayashi, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, Y. Saito, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4259; b) H. Shinohara, N. Hayashi, H. Sato, Y. Saito, X.-D. Wang, T. Hashizume, T. Sakurai, *ibid.* **1993**, *97*, 13438.
- [5] 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 (London)* **1994**, *370*, 196.
- [6] S. Nagase, K. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 319.
- [7] T. Akasaka, T. Kato, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Nature (London)* **1995**, *374*, 600.
- [8] T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi, T. Suzuki, T. Kato, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 1343.
- [9] a) T. Akasaka, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10366; b) T. Akasaka, E. Mitsuhashi, W. Ando, K. Kobayashi, S. Nagase, *ibid.* **1994**, *116*, 2627.
- [10] H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito, A. Izuoka, T. Sugawara, H. Ito, T. Sakurai, T. Matsuo, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1992**, *6*, 413.
- [11] Redoxpotentiale von  $\text{C}_{84}$ : a) M. S. Meier, T. F. Guarr, J. P. Selegue, V. K. Vance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, *63*; b) P. Boulas, M. T. Jones, K. M. Kadish, R. S. Ruoff, D. C. Lorents, D. S. Tee, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9393.
- [12] Entsprechend nicht-lokalen Dichtefunktional-Rechnungen (3-Parameter-Austausch-Funktional [12a] mit Gradientenkorrelation [12b]) ist die Elektronenaffinität von  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$  um 1.48 eV kleiner als die von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  (4.44 eV): a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [13]  $\text{Sc}_2@\text{C}_{80}$  ist noch nicht isoliert worden. Es sollte aber mit einem LUMO-Niveau von –3.73 eV ebenfalls ein starker Elektronenacceptor sein.
- [14]  $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$  wurde durch ein zweistufiges HPLC-Verfahren isoliert: K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Nakao, N. Nakahara, T. Wakabayashi, H. Shiromaru, K. Saito, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 67.
- [15] Die leeren Fullerene wurden durch Extraktion von Ruß und anschließende HPLC-Trennung an einer 2-(1-Pyrenyl)ethyldimethylsilyl-modifizierten Kieselgelsäure (Cosmosil 5PYE, 20 mm Innendurchmesser, 250 mm Länge) mit Toluol als Eluens erhalten: K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, T. Akasaka, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2008.
- [16] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Achiba, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11006.
- [17] GAUSSIAN 92/DFT: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, **1993**.
- [18] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [19] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939.

Eingegangen am 22. Mai 1995 [Z 8016]

**Stichworte:** Fullerene · Lanthanverbindungen · Scandiumverbindungen