

- [1] Reaktivität von $\text{BuC}\equiv\text{P}$ gegenüber Zirconocenen: a) P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 764; b) P. Binger, B. Biedenbach, A. T. Herrmann, R. Milczarek, R. Schneider, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1990**, *49*/50, 337; c) P. Binger, T. Wetting, R. Schneider, F. Zurmühlen, U. Bergsträsser, J. Hoffmann, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 207.
- [2] Reaktivität von $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}_2$ gegenüber Metallocenen der Gruppe 4: a) W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *48*, 1; b) H. Schmidbaur, R. Pichl, Z. *Naturforsch. B* **1985**, *40*, 352; c) G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, Y.-H. Tsay, C. Krüger, *Organometallics* **1985**, *4*, 1310; d) G. Erker, P. Czisch, C. Krüger, J. M. Wallis, *ibid.* **1985**, *4*, 2059; e) G. Erker, U. Dorf, P. Czisch, J. L. Petersen, *ibid.* **1986**, *5*, 668.
- [3] a) J.-P. Majoral, N. Dufour, F. Meyer, A.-M. Caminade, R. Choukroun, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, *6*, 507; b) N. Dufour, J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, R. Choukroun, *Organometallics* **1991**, *10*, 45.
- [4] N. Dufour, A.-M. Caminade, M. Basson-Bert, A. Igau, J.-P. Majoral, *Organometallics* **1992**, *11*, 1131–1137.
- [5] Übersichtsartikel zur Iminophosphoran-Chemie: E. Niecke in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 293–320; E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217.
- [6] Die Reaktion von Organometallverbindungen mit $(\text{NPCl}_2)_3$ oder $(\text{NPF}_2)_4$ führte zu cyclischen Metallaphosphazenen. H. R. Allcock, *Chem. Eng. News* **1985**, *63* (11), 22–36, zit. Lit.
- [7] Versuche, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3** zu erhalten, schlugen fehl. Die Umsetzung von **1** mit $[\text{Cp}_2^*\text{ZrMe}_2]$ führte zu nicht identifizierbaren Produkten.
- [8] Der Iminophosphoran-Strukturtyp wurde von Ashby et al. [9] für die ionische, dimere Phosphorverbindung $[\text{Li}(\text{PhN}-\text{PPh}_2)(\text{OEt}_2)]_2$ in Betracht gezo- gen. Der durch Röntgenbeugung ermittelte P-N-Abstand (1.672 \AA) liegt im Bereich von P-N-Einfachbindungsängen (1.62 – 1.74 \AA).
- [9] M. T. Ashby, Li Zhong, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1321.

Bindungsverhältnisse in endohedralem Metall-Fulleren-Komplexen: f-Orbital-Kovalenz in Ce@C_{28} **

Von Notker Rösch*, Oliver D. Häberlen und Brett I. Dunlap

Die Technik zur Synthese leerer Fullerene im makroskopischen Maßstab^[11] ist weit genug entwickelt, um Wirt-Gast-Komplexe mit ein bis drei endohedralem Metallatomen in ausreichendem Umfang bereitzustellen^[22]. Die Wirt-Fullerenen in diesen Komplexen haben mindestens die Größe C_{82} , so daß einem einzelnen Gast-Atom ein großer Bewegungsspielraum zur Verfügung steht^[33]. Das kleinste experimentell bedeutsame Fullerene, C_{28} ,^[44] bildet endohedrale Verbindungen mit Uran, Hafnium, Zirconium und Titan, die allerdings nur spektrometrisch nachweisbar sind^[55]. Experimentelle Befunde lassen darauf schließen, daß die Stabilisierung dieses Fulleren durch vierwertige Atome – wie aus den relativen Häufigkeiten der Ausbeuten an diesen Verbindungen zu erkennen – in der Reihenfolge $\text{Ti} < \text{Zr} < \text{Hf} < \text{U}$ zunimmt^[22]. Die vorgeschlagene tetraedrische Struktur von C_{28} ^[55] ist in Abbildung 1 dargestellt. Titan, das kleinste der endohedralem Atome, ist in C_{28} deutlich (um ca. 0.5 \AA) zu einem der vier „schwarzen“, tetraedrisch angeordneten Atome hin verschoben.

[*] Prof. Dr. N. Rösch, Dipl.-Phys. O. D. Häberlen

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Dr. B. I. Dunlap
Theoretical Chemistry Section, Code 6179
Naval Research Laboratory
Washington, DC 20375-5000 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie über das Naval Research Laboratory vom U. S. Office of Naval Research gefördert. Der Aufenthalt von B. I. Dunlap an der TU München, während dem diese Arbeiten durchgeführt wurden, wurde durch ein NATO-Stipendium ermöglicht (CRG 920132).

ben, die zudem jeweils zusammen mit ihren nächsten Nachbarn, den „grauen“ Atomen, die Ecken eines Tetraeders bilden^[66]. Der experimentell belegte Trend bezüglich der Stabilität der Verbindungen M@C_{28} ließe sich damit erklären, daß ein größeres endohedrales Atom einfacher starke Bindungen zu allen vier Ecken des Tetraeders aus schwarzen Atomen bilden kann.

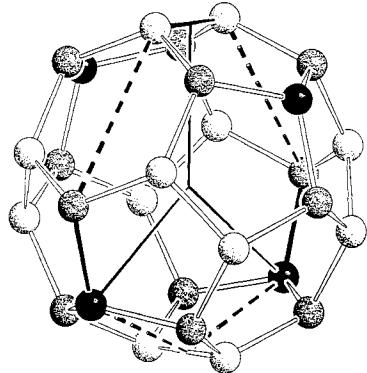


Abb. 1. Struktur des tetraedrischen Fullerenes C_{28} . Eine der sechs symmetriäquivalenten Ebenen, welche aus jedem der drei Sätze symmetriäquivalenter Atome zwei Atome sowie beide Arten von Symmetrieeachsen enthält, ist hervorgehoben. In dieser Ebene zeigen zwei dreizählige Achsen von der Mitte zu je einem schwarzen Atom und eine zweizählige Achse vom Zentrum zum Mittelpunkt einer Bindung zwischen zwei benachbarten weißen Atomen. In den vier Sechsecken, die den schwarzen Atomen diametral gegenüber stehen, wechseln sich graue und weiße Atome ab.

Ein derartiger Bindungstyp wird durch eine sp^3 - oder sd^3 - (oder sogar eine sf^3 -) Hybridisierung am Zentralatom ermöglicht. Alternativ kann man sich eine Stabilisierung des C_{28} durch Bindungen eines endohedralem Atoms zu den sechs Paaren benachbarter „weißer“ Atome vorstellen (siehe Abb. 1), die oktaedrisch um das Zentrum von C_{28} angeordnet sind. Der radiale Abstand dieser Atome zum Mittelpunkt von C_{28} ist sogar etwa 0.1 \AA kürzer als derjenige der schwarzen Atome. Würde diese sechsfache Koordination dominieren, dann wäre eine sp^3d^2 - oder eine sd^2f^3 -Hybridisierung am Zentralatom für eine Bindung von Vorteil. Die Frage nach einer eventuellen f-Orbital-Kovalenz in endohedralem Fullerenkomplexen, d. h. ob die f-Orbitale eines endohedralem Atoms zur Metall-Käfig-Bindung beitragen, kann jedoch nicht beantwortet werden, indem man nur lokalisierte Bindungen zu einzelnen Atomen (oder deren Kombinationen) betrachtet. Werden alle vorhandenen Valenzorbitale (s, p, d und f) eines endohedralem f-Element-Atoms wie Uran zur Bindung mit dem Käfig herangezogen, dann können maximal 16 lokalisierte Bindungen gebildet werden. Gruppentheoretische Betrachtungen legen nahe, daß alle diese Metallorbitale genutzt werden, wenn lokalisierte Bindungen zu den Gruppen der vier schwarzen ($a_1 + t_2$) und der zwölf weißen (oder alternativ der zwölf grauen) Atome ($a_1 + e + t_1 + 2 t_2$) gebildet werden.

Weist eine Verbindung eine hinreichend hohe Symmetrie auf, dann können die Bindungsanteile mit Hilfe der Symmetrie der Molekülorbitale (d. h. der von ihnen induzierten irreduziblen Darstellungen) separiert werden. Schon früher bildeten die Di- π -[8]Annulenkomplexe $[\text{M}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$ mit $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}, \text{Pa}, \text{U}, \text{Np}$ und Pu einen fruchtbaren Boden für derartige Analysen^[7, 8]. Wegen der dort vorliegenden Symmetrie D_{8h} können von allen Valenzelektronen des Metallatoms nur die f-Elektronen zum HOMO mit dem Symmetriertyp e_{3g} beitragen. Rechnungen^[7, 8] sowie eine Analyse der Photoelektronenspektren^[18c] belegten für diese Sand-

wichverbindungen in der Tat einen f-Orbital-Beitrag zur Metall-Ring-Bindung.

Fullerene als annähernd kugelförmige Schalen aus Atomen zeichnen sich häufig gleichfalls durch hohe Symmetrie aus. Deshalb kann für endohedrale Komplexe f-Orbital-Kovalenz mit Hilfe von Symmetrieargumenten abgeschätzt werden. So können im Zentrum von Buckminsterfulleren, dem ikosaedrischen C_{60} , nur f-Orbitale zu Molekülorbitalen der Symmetrie g_u und t_{2u} beitragen; auch im Zentrum des tetraedrischen C_{28} sind von den s-, p-, d- und f-Orbitalen lediglich die f-Orbitale in der Lage, sich an einem t_1 -Molekülorbital zu beteiligen. Die f-Elektronen von $\text{Eu}@\text{C}_{60}$ und $\text{U}@\text{C}_{60}$ bleiben jedoch am Metall lokalisiert^[9], da der Innenraum von C_{60} zu groß für eine ausreichende Überlappung zwischen den zentralen f-Orbitalen und den π -Orbitalen des Kohlenstoffgerüsts ist. Wenn man die Oberfläche eines Fulleren als Kugel mit einem festen Flächenanteil pro Kohlenstoffatom auffaßt, so ist das Volumen des Innenraums eines Fulleren proportional zur Zahl der Kohlenstoffatome hoch $2/3^{[10]}$. In dieser Näherung ist der Volumeninhalt von C_{28} 40 % kleiner als derjenige von C_{60} (und 51 % kleiner als der von C_{82}), weswegen sich auch die f-Elektronen eines Lanthanoid- oder Actinoidatoms an der Bindung in $M@\text{C}_{28}$ beteiligen könnten.

In dieser sphärischen Näherung bietet sich noch eine weitere, einzigartige Methode an, die elektronische Struktur von Fullerenen und endohedralen Fullerenkomplexen zu analysieren. Dazu betrachtet man ein Fullerene als kugelförmige Schale, über die Molekülorbitalte aus je einem Atomorbital mit π -Charakter bezüglich der Kugeloberfläche pro Kohlenstoffatom delokalisiert sind, die entsprechend ihrer Windknotenstruktur in der Reihenfolge s, p, d, f etc. besetzt werden^[11]. Reelle Kugelflächenfunktionen der Ordnung l verfügen über l verschiedene Knotenlinien. Auf einer Fullerenschale sind diese Knotenlinien aufgrund der Lage der Atomkerne leicht verformt, wodurch die m_l -Entartung aufgehoben wird. Die Tatsache, daß HOMO und LUMO von C_{60} zur unvollständig gefüllten h-Schale gehören ($l = 5$), wird aus Höhenliniendiagrammen dieser Orbitale ersichtlich^[12]. Überträgt man diese sphärische Näherung auf C_{28} -Isomere, so zeigt sich, daß diesen vier Elektronen zu einer gefüllten f-Schale fehlen. Vor allem die HOMO-Gruppe des tetraedrischen C_{28} , $8a_1$, $14t_2$ und $7t_1$ (siehe Abb. 2), eignet sich ideal für eine Überlappung mit den f-Orbitalen des Zentralatoms.

Zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse eines Lanthanoidelements im Inneren von C_{28} eignet sich besonders eine Rechnung mit der skalar-relativistischen Erweiterung^[13] der „First-principles“-LCGTO-LDF(linear combination of Gaussian-type orbitals local density functional)-Methode^[14]. Diese Zweikomponentennäherung der vierkomponentigen Dirac-Form der Kohn-Sham-Gleichungen berücksichtigt im wesentlichen Darwin- und Massenveränderungsterme^[13]. Wir wählten Cer als endohedrales Atom, da es vierwertig sein kann, einige Aspekte seiner Organometallchemie auffallende Ähnlichkeit zu der des Uran zeigen^[17] und wir für dieses Atom über einen guten Basissatz aus Gauß-Funktionen für eine quasirelativistische All-Elektronen-LCGTO-Rechnung verfügen^[13a]. Wir verwendeten für C_{28} eine Geometrie, die mit Hilfe empirischer Potentiale^[15] optimiert worden war und die gut mit der übereinstimmt, die sich bei einer Optimierung der Käfiggeometrien für $\text{Ti}@\text{C}_{28}$ und $\text{Zr}@\text{C}_{28}$ im Rahmen einer Hartree-Fock-Rechnung unter der Annahme einer tetraedrischen Symmetrie ergeben hatte^[16b].

Wir nutzten ein LDF-Austauschkorrelationspotential, das zwischen den nahezu exakten Ergebnissen für das freie Elektronengas im vollständig ferromagnetischen und im

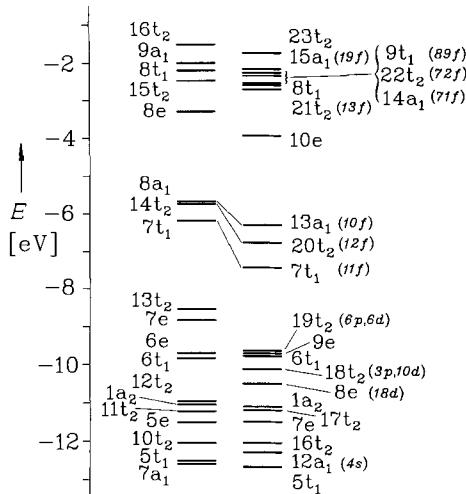


Abb. 2. Einelektronen-Energieniveaus (LDF-Kohn-Sham-Eigenwerte) von C_{28} (links) und $\text{Ce}@\text{C}_{28}$ (rechts). Die LUMOs sind die Orbitale $8e$ bzw. $10e$. Der Grundzustand des Fulleren ist ein offensichtliches Quintett mit halb gefüllten Niveaus $14t_2$ und $8a_1$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind spingemittelte Orbitalenergien abgebildet; die Aufspaltungen, die durch die Spinpolarisation hervorgerufen werden, sind sehr klein, da jedes Orbital gleichmäßig über mindestens vier symmetriekäquivalente Atome delokalisiert ist. Die elektronische Struktur von $\text{Ce}@\text{C}_{28}$ ist durch abgeschlossene Schalen gekennzeichnet. Für jedes Niveau ist die Mulliken-Population von Cer (in Prozent p , zusammen mit dem entsprechenden Drehimpuls) in Klammern angegeben, sofern es sich um einen wesentlichen Beitrag handelt.

vollständig paramagnetischen Grenzfall interpoliert^[16]. Ein Basissatz des Typs 9s/5p für $C^{[17a]}$ wurde um einen Satz von d-Funktionen mit dem Exponenten 0.6 (alle Exponenten in atomaren Einheiten) ergänzt^[17b] und gemäß den Ergebnissen einer spingemittelten Rechnung am Atom auf einen atomaren Basissatz der Form 5s/4p/1d kontrahiert. Der Orbitalbasissatz für Cer, 21s/16p/11d/9f^[13a], wurde entsprechend auf eine atomare Basis der Form 11s/10p/8d/5f kontrahiert. Die 9 C-s- und 21 Ce-s-Orbitalexponenten wurden mit den Faktoren 2 bzw. 2/3 skaliert, um atomzentrierte, s-artige Fitfunktionen zur Darstellung der Ladungsdichte und des Austauschkorrelationspotentials zu erzeugen^[18]. Die 5 C-p- und 16 Ce-p-Orbitalexponenten wurden analog skaliert, um atomzentrierte Fitfunktionen des Typs r^2 zu erzeugen. Um nichtsphärische Anteile in der Nähe der Atome besser wiedergeben zu können, wurden die Fit-Basen beider Atome um Funktionen mit höheren Drehimpulsquantenzahlen ergänzt. Die Fit-Basen für Kohlenstoff wurden um p-artige Funktionen erweitert, deren Exponenten eine geometrische Reihe bilden (0.1, 0.25, 0.625, 1.5625 und 3.90625)^[18b]. Diese Exponenten wurden mit einem Faktor drei skaliert, um für Ce f-artige Exponenten (bei tetraedrischer Symmetrie ist dies die kleinste nicht verschwindende Drehimpulsquantenzahl, die im Zentrum beiträgt) zu erzeugen, so daß die Basisfunktionen radiale Maxima in den gleichen Abständen aufwiesen.

Die Symmetrie von C_{28} ist so hoch, daß bereits die Beobachtung eines einzigen geeignet gewählten Querschnitts ein relativ vollständiges Bild liefert. Eine solche Ebene ist durch die hervorgehobenen durchgezogenen und gestrichelten Linien in Abbildung 1 markiert. Wir untersuchten die Auslenkung eines Ce-Atoms entlang der in der Abbildung eingetragenen Symmetriearchsen, wobei wir die Geometrie des Käfigs so festhielten, wie sie sich aufgrund der empirischen Potentiale ergeben hatte. In der Gleichgewichtslage ist Ce (mit einer Genauigkeit von 0.05 Å) im Zentrum lokalisiert. Die Schwingungsfrequenz entlang der dreizähligen Achse beträgt 360 cm⁻¹, entlang der zweizähligen Achse 350 cm⁻¹. Mit 13.7 eV bezogen auf Ce f¹d¹s² (den experimentellen

Grundzustand von Ce) und auf den Grundzustand 5A_2 von C_{28} ist die Bindungsenergie von $Ce@C_{28}$ ziemlich groß, selbst wenn man berücksichtigt, daß mit der LDF-Näherung Bindungsenergien häufig zu groß resultieren^[19] und daß der LDF-Grundzustand für Ce geringfügig vom experimentellen abweicht.

Die elektronischen Strukturen des leeren wie des gefüllten Fullerenen zeigen, daß die sphärische Näherung im Fall von C_{28} verhältnismäßig gut ist. Die Anordnung der Einelektronenorbitale von C_{28} und $Ce@C_{28}$ weist zwei große Energielücken auf, welche die f-ähnlichen Orbitale von den übrigen Orbitalen isolieren (Abb. 2). Von diesen f-ähnlichen Orbitalen sind bei C_{28} das $8a_1$ - und das dreifach entartete $14t_2$ -Niveau jeweils einfach besetzt. In $Ce@C_{28}$ sind die f-ähnlichen Orbitale $13a_1$, $20t_2$ und $7t_1$ jeweils doppelt besetzt und durch die kovalente Wechselwirkung zwischen dem Metallatom und dem Käfig in ihrer Energie deutlich abgesenkt. Analog werden die tieferliegenden d-ähnlichen Orbitale von C_{28} , $13t_2$ und $7e$, nach unten verschoben ($18t_2$ und $8e$ in $Ce@C_{28}$). Diese bindenden Wechselwirkungen sollten sich in den Photoelektronenspektren der beiden Verbindungen nachweisen lassen. Wir berechnen (als Differenz zwischen zwei Gesamtenergien aus All-Elektronen-Rechnungen) die ersten Ionisierungspotentiale von C_{28} und $Ce@C_{28}$ zu 7.40 bzw. 8.27 eV. Bei beiden Verbindungen sollte im Photoelektronenspektrum nach den ersten drei Banden, die der Emission eines Elektrons aus dem HOMO sowie aus dem zweit- und dritt höchsten Niveau (C_{28} : $8a_1$, $14t_2$, $7t_1$; $Ce@C_{28}$: $13a_1$, $20t_2$, $7t_1$) entsprechen, eine Lücke von vergleichbarer Größe auftreten (etwa 2.4 eV). Alle drei Orbitale liegen innerhalb eines Energiefensters von 1.2 eV und weisen eine signifikante Mulliken-f-

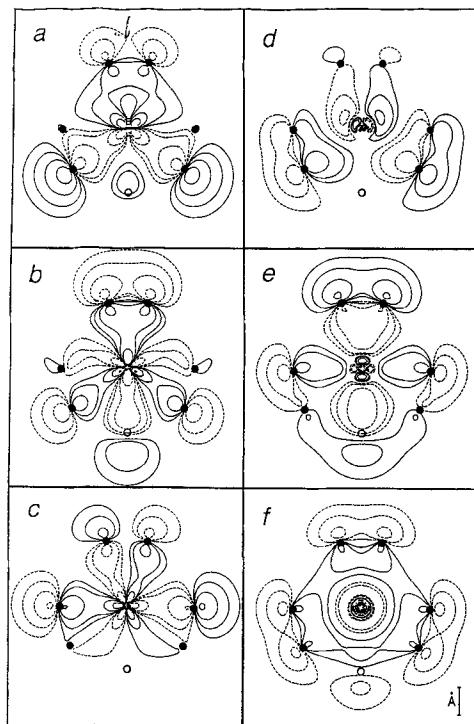


Abb. 3. Höhenliniendiagramme der LDF-Einelektronenorbitale mit wesentlichem Cer-Anteil in der in Abbildung 1 definierten Ebene. Die drei höchsten besetzten Niveaus, a) das $13a_1$ -Orbital, b) das $20t_2$ -Orbital und c) das $7t_1$ -Orbital, weisen Ce-f-Charakter auf, wie aus den Knotenlinien in der Mitte der Diagramme zu erkennen ist. Ein wesentlicher Ce-d-Charakter ist d) beim $18t_2$ -Orbital und e) beim $8e$ -Orbital festzustellen. Einen geringfügigen, s-ähnlichen Beitrag am Cer findet man f) im $12a_1$ -Orbital. Es sind Höhenlinien für die Werte ± 0.015 , ± 0.03 , ± 0.06 und ± 0.12 a.u. dargestellt, durchgezogene und gestrichelte Linien stehen für Werte unterschiedlichen Vorzeichens. Die Position der Kohlenstoffatome in der Ebene und des Bindungsmittelpunkts zwischen zwei weißen Atomen, die außerhalb der Ebene liegen, sind durch schwarze Punkte bzw. einen leeren Kreis verdeutlicht.

Population (ca. 0.1) am Ce-Atom auf (siehe Abb. 2 und Abb. 3a-c). Diese bindenden f-Anteile ähneln in ihrer Größe denen, die für Uranocen [$U(C_8H_8)_2$] bestimmt wurden^[17].

Die $18t_2$ - und $8e$ -Orbitale mit ähnlich großen Mulliken-d-Populationen am Cer zeigen ebenfalls kovalenten Charakter und liegen, innerhalb eines Energieintervalls von 0.4 eV, bei einer ungefähr 3 eV tieferen Einelektronenenergie (Abb. 2 und Abb. 3d, e). Die näherungsweise Entartung dieser d-ähnlichen Orbitale deutet darauf hin, daß die tetraedrischen (vier Ecken) und oktaedrischen (sechs Paare von Bindungen zwischen weißen Atomen) Anteile am Ligandenfeld von ähnlicher Stärke sind. Energetisch noch tiefer – um 2 eV – liegt das einzige Valenzorbital mit merklichem s-Anteil (0.04) (s. Abb. 2 und 3f). Die LUMOs von C_{28} und $Ce@C_{28}$ sind als Käfig- π -Orbitale in ihrem Charakter sehr ähnlich. Die bezüglich der Metall-Käfig-Wechselwirkung antibindenden Ce-f-Orbitale liegen bei höherer Energie ($14a_1$, $22t_2$ und $9t_1$) und zeigen eine Ligandenfeldaufspaltung von 0.26 eV. Alle anderen Ce-Valenzorbitale sind zu noch höheren Energien verschoben und in Abbildung 2 nicht mehr dargestellt.

Ein Höhenliniendiagramm der Differenz zwischen den Ladungsdichten der nichtwechselwirkenden Fragmente Ce und C_{28} und der Verbindung $Ce@C_{28}$ ergibt ein Bild der Bindungsbeiträge aller Orbitale in $Ce@C_{28}$ (Abb. 4). Offensicht-

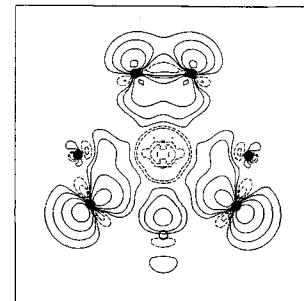


Abb. 4. Höhenliniendiagramm der Ladungsdifferenz zwischen $Ce@C_{28}$ und den nichtwechselwirkenden Fragmenten Ce und C_{28} . Die Werte der Höhenlinien betragen $\pm 0.03 \times 2.5^\circ$ a.u. ($n = 0 - 3$). Durchgezogene und gestrichelte Linien stellen positive bzw. negative Werte dar. Die Positionen der Käfigatome sind wie in Abbildung 3 gezeichnet.

lich bildet Cer starke Bindungen zu den tetraedrischen (schwarzen) Atomen und zu den Paaren oktaedrischer (weißer) Atome (siehe Abb. 1); die Bindungen zu den grauen Atomen sind deutlich schwächer. Die gesamte Mulliken-Ladung am Ce-Atom beträgt +1.1e.

Unsere Rechnungen ergaben, daß Cer im Gegensatz zu Titan^[16] groß genug ist, um das Zentrum von C_{28} zu besetzen, und daß die f-Orbitale deutlich zur kovalenten Bindung des endohedralem Gast-Atoms beitragen. Diese Metallorbitanteile sollten durch photoelektronenspektroskopische Experimente mit variabler Energie nachweisbar sein^[8c].

Aufgrund ihrer hohen Symmetrie ist die Verbindung $Ce@C_{28}$ offensichtlich optimal für eine detaillierte Analyse der Metall-Käfig-Bindung in endohedralem Fullerenzkomplex geeignet. Das Prinzip einer Überlappung, die von einer starken Modulation bezüglich des Raumwinkels gekennzeichnet ist, wird jedoch auch bei weniger symmetrischen Verbindungen anwendbar sein. Starke Bindungen sollten sich immer dann ergeben, wenn die Valenzorbitale des eingeschlossenen Systems mit den Grenzorbitalen des Fullerenkäfigs in den Symmetrieeigenschaften übereinstimmen, wenn beide Partner eine passende radiale Ausdehnung aufweisen und wenn sich insgesamt eine elektronische Struktur mit geschlossenen Schalen ergibt. Dies erinnert an das Isolobalprinzip, das auf der Orbitaltopologie basiert^[20]. In $Sc_3@C_{82}$ ^[2e] beispielsweise paßt ein t -Orbital des C_{82} mit seinen sechs in einer Ebene liegenden Orbitallappen gut zu einem Molekülorbital des Sc_3 -Clusters, das aus der antibin-

denden Kombination von drei coplanaren d-Orbitalen resultiert.

Eingegangen am 27. August 1992 [Z 5539]

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, *Nature* **1990**, *347*, 354.
- [2] a) Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7564; b) M. M. Alvarez, E. G. Gillan, K. Holczer, R. B. Kaner, K. S. Min, R. L. Whetten, *ibid.* **1991**, *95*, 10561; c) R. D. Johnson, M. S. de Vries, J. Salem, D. S. Bethune, C. S. Yannoni, *Nature* **1992**, *355*, 239; d) J. H. Weaver, Y. Chai, G. H. Kroll, C. Jin, T. R. Ohno, R. E. Haufler, T. Guo, J. M. Alford, J. Cocecazo, L. P. F. Chibante, A. Jain, G. Palmer, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *160*, 460; e) H. Shinohara, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, T. Kodama, T. Shida, T. Kato, Y. Saito, *Nature* **1992**, *357*, 52.
- [3] a) J. Cioslowski, E. D. Fleischmann, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3730; b) D. Bakowies, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3704; c) P. P. Schmidt, B. I. Dunlap, C. T. White, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10537; d) J. L. Ballester, B. I. Dunlap, *Phys. Rev. A* **1992**, *45*, 7985; e) B. I. Dunlap, J. L. Ballester, P. P. Schmidt, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, im Druck.
- [4] Q. L. Zhang, S. C. O'Brien, J. R. Heath, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 525.
- [5] a) T. Guo, M. D. Diener, Y. Chai, M. J. Alford, R. E. Haufler, S. M. McClure, T. Ohno, J. H. Weaver, G. E. Scuseria, R. E. Smalley, *Science* **1992**, *257*, 1661; b) T. Guo, G. E. Scuseria, R. E. Smalley, unveröffentlicht.
- [6] B. I. Dunlap, O. D. Häberlen, N. Rösch, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9095.
- [7] a) N. Rösch, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7237; b) N. Rösch, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *94*, 297; c) A. Streitwieser, Jr., S. A. Kinney, J. T. Rigsbee, I. L. Fragala, E. Ciliberto, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7786.
- [8] a) P. M. Boerrigter, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *Chem. Phys.* **1988**, *122*, 357; b) A. H. H. Chang, R. M. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2500; c) J. G. Brennan, J. Green, C. M. Redfern, *ibid.* **1989**, *111*, 2373.
- [9] A. H. H. Chang, W. C. Ermler, R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5004.
- [10] B. I. Dunlap in *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals (NATO ASI Ser. C* **1992**, *374*, 1295).
- [11] R. C. Haddon, L. E. Brus, K. Raghavarchari, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *125*, 459.
- [12] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 1754.
- [13] a) P. Knappe, N. Rösch, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 1153; b) O. D. Häberlen, N. Rösch, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *199*, 491; c) N. Rösch, O. D. Häberlen, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6322.
- [14] B. I. Dunlap, N. Rösch, *Adv. Quantum Chem.* **1990**, *21*, 317.
- [15] a) D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 9458; b) Repräsentanten eines jeden Satzes symmetriäquivalenter Kohlenstoffatome („schwarz“, „grau“ und „weiß“, siehe Abb. 1) des tetraedrischen C_{28} sind durch folgende Koordinaten (in Å) gekennzeichnet: (1.451, 1.451, 1.451), (1.737, 1.737, 0.043) bzw. (2.302, 0.527, 0.527).
- [16] a) D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [17] a) F. B. van Duijneveldt, *IBM Res. Rep. RJ* **1971**, 945; b) *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations* (Hrsg.: S. Huzinaga), Elsevier, New York, 1984.
- [18] a) B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, J. R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 3396, 4993; b) H. Jörg, N. Rösch, J. R. Sabin, B. I. Dunlap, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *114*, 529.
- [19] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory for Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [20] a) R. Hofmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711; b) K. Wade, *Chem. Commun.* **1971**, 792; c) D. M. P. Mingos, *Nature* **1972**, *236*, 99.

Organometalloxide: an lakunare Polyanionen des Lindqvist-Typs gebundene Cyclopentadienylrhodium-Komplexfragmente**

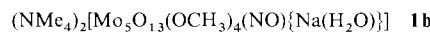
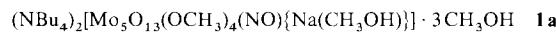
Von Anna Proust, Pierre Gouzerh* und Francis Robert

In den letzten Jahren galt der Chemie metallorganischer Oxide wachsendes Interesse^[1–3], nicht zuletzt auch den von

[*] Prof. Dr. P. Gouzerh, A. Proust, F. Robert
Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, URA CNRS 419
Université Pierre et Marie Curie, Casier 42
4 Place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05 (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (URA 419) gefördert. – Lakunar heißt lückenhaft (defektbehaftet).

Polyoxometallaten abgeleiteten metallorganischen Clustern. Diese können als Modelle für Metalloxidoberflächen dienen und so helfen, ein grundlegendes Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Katalysator und Träger in heterogen katalysierten Prozessen zu erarbeiten^[1, 3, 4]. Bei einigen dieser Verbindungen wurden bifunktionelle katalytische Aktivitäten beobachtet^[5]. Als Liganden verfügen Polyoxometallate über einzigartige Eigenschaften^[4]. Lakunare Anionen können als anorganische Porphyrin-Analoga^[4] betrachtet werden; ihre Koordinationschemie wurde eingehend untersucht^[6]. Geschlossene Anionen sind potentielle mehrzählige Brückenliganden, wenn sie sowohl endständige als auch verbrückende Sauerstoffatome einsetzen. Zum Beispiel bilden die Anionen $[V_6O_{19}]^{8-}$ ^[7], $cis-[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$ ^[8], $[(Cp^*)TiMo_5O_{18}]^{3-}$ ^[9], $\beta-[SiW_9V_3O_{40}]^{7-}$ ^[10] und $[P_2W_{15}Nb_3O_{62}]^{19-}$ ^[11] stabile Addukte mit Kationen wie $[M(Cp^*)]^{2+}$ ($M = Rh, Ir$), $[M(CO)_3]^+$ ($M = Mn, Re$), $[M(CO)_2]^+$ ($M = Rh, Ir$), $[Ru(C_6H_6)]^+$, $[Rh(C_7H_8)]^+$ und $[Ir(C_8H_{12})]^+$. Metavanadathaltige metallorganische Komplexe^[12] und geschlossene cubanartige Cluster^[13] wurden ebenfalls charakterisiert.



Wir berichteten vor kurzem über die Synthese von **1a**, dessen Anion als eine Lakunarspezies vom Lindqvist-Typ betrachtet werden kann^[14]. Die negative Ladungsdichte an den endständigen Sauerstoffatomen wird durch den elektronenziehenden Effekt der $(MoNO)^{3+}$ -Einheit vermindert. Dennoch ist das Anion hinreichend basisch, um mit verschiedenenartigen Elektrophilen zu reagieren; das lakunare Anion braucht sogar eine Stabilisierung, sonst wandelt es sich in das geschlossene Anion $[Mo_6O_{18}(NO)]^{3-}$ um. Das Anion $[Mo_5O_{13}(OCH_3)_4(NO)]^{3-}$ zeigt eine reichhaltige Koordinationschemie. Wir beschreiben hier die Synthese und Charakterisierung zweier (Pentamethylcyclopentadienyl)-rhodium(III)-Komplexe dieses Liganden.

$[Rh(Cp^*)]^{2+}$ wurde durch $[Mo_5O_{13}(OCH_3)_4(NO)]^{3-}$ komplexiert, indem man ein Gemisch von **1a** und $\{(Cp^*)RhCl_2\}_2$ mehrere Stunden in Methanol unter Rückfluß erhitzte. Das Chlorid wurde vorher entweder teilweise oder ganz durch Zugabe von $AgNO_3$ entfernt. Der rote Niederschlag von **2a**, der bei der Reaktion entstand, ergab nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 rote oktaedrische Kristalle von **4a** · CH_2Cl_2 . **4a** erhielt man direkt als roten Niederschlag, wenn drei Viertel des Chlorids entfernt wurden. Die vollständige Entfernung des Chlorids führte zum Ausfallen von **3a** als orangebraunem Feststoff; aus dem Filtrat wurden noch einmal orangefarbene Plättchen von **3a** erhalten. Ging man bei der Reaktion von **1b** aus, das leicht mit NMe_4Br verunreinigt war, kristallisierten beim Abkühlen nacheinander rote Nadeln von **3c** und rote dünne Plättchen von **3b**. Wurde ein Überschuss von NMe_4Br zur Reaktionsmischung gegeben, so erhielt man einen roten Niederschlag von **2b**, der nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 rote Kristalle von **4b** · CH_2Cl_2 ergab.

