

- [1] a) *Supramolecular Architecture: Synthetic Control in Thin Films and Solids* (Hrsg.: T. Bein) (*ACS Symp. Ser.* **1992**, 499); b) T. E. Mallouk, H. Lee, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 829–834.
- [2] O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 807–808.
- [3] Siehe beispielsweise: a) K.-M. Park, R. Kuroda, T. Iwamoto, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 939–941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 884–886; b) T. Kitazawa, H. Sugisawa, M. Takeda, T. Iwamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1855–1856; c) T. Iwamoto in *Inclusion Compounds*, Vol. 5 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. Macnicol), Oxford University Press, Oxford, **1991**, S. 177, zit. Lit.; d) R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu in Lit. [1 a], S. 256.
- [4] U. Behrens, A. K. Brimah, K. Yünlü, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 117–119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 82–83.
- [5] M. Fujita, Y. J. Known, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151–1152; siehe auch Lit. [3 d].
- [6] Elementaranalyse: $C_{10}H_8N_2CuCl$: Ber.: C 47.06, H, 3.16, N 10.98, Cu, 24.90, Cl, 13.89; gef.: C 47.34, H, 3.03, N 11.11, Cu 25.84, Cl, 13.00.
- [7] Die Homogenität des festen Produktes wurde durch Vergleich der berechneten und gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme bestätigt. Das berechnete Diffraktogramm wurde mit dem Programm SHELXTL-XPOW mit den Daten aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse erstellt.
- [8] Einkristalle von $[Cu(4,4'-bipy)Cl]$ wurden bei 293 K vermessen. Tetragonal, Raumgruppe $I4_1/acd$, (Nr. 142), $a = 14.246(4)$ Å, $c = 38.596(12)$ Å, $V = 7833(3)$ Å³, $Z = 16$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.731 \text{ g cm}^{-3}$ und $\mu_a(\text{MoK}_\alpha) = 2.46 \text{ mm}^{-1}$. 1345 unabhängige, absorptionskorrigierte Reflexe mit $2\theta < 45.8^\circ$ (entspricht 0.6fache CuK_α -Kugel) wurden auf einem automatischen Nicolet-Diffraktometer mit 2.0° weiten ω -Scans und MoK_α -Strahlung (Graphitmonochromator) gesammelt. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst (SHELXTL-PC), die erhaltenen Strukturparameter konvergierten nach einer Kleinstfehlerquadrate-Verfeinerung (R_1 (ungeichtet, gegen $|F|$) = 0.050 für 465 unabhängige, absorptionskorrigierte Reflexe mit $2\theta < 45.8^\circ$ und $I > 2\sigma(I)$), wobei die Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix und ein Strukturmodell mit anisotropen Temperaturfaktoren (bei den Kohlenstoffatomen C8, C9, C10 und allen Wasserstoffatomen) eingesetzt wurden. Alle Wasserstoffatome wurden auf idealisierte Positionen ($C_{sp^2}-H$ 0.96 Å) mit dem 1.2fachen isotropen Temperaturfaktor des bindenden C-Atoms fixiert. Weiter Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58460 angefordert werden.
- [9] Verkettungen supramolekulärer Strukturen sind ein interessantes Gebiet der chemischen Topologie. Sie wurde bei molekularen organischen und sehr wenigen ausgedehnten anorganischen Systemen beobachtet: a) J. P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319–327; b) G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, Academic Press, New York, **1988**; c) A. Michaelides, V. Kiritsis, S. Skoulika, A. Aubry, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1525–1526; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1495–1497; d) S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 445–447; e) R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *ibid.* **1990**, 1677–1678.
- [10] A. Dyer, A. Molyneux, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 829–837.
- [11] S. P. Gabuda, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1962**, *146*, 840–843.

La, Ce, Pr, Gd und Sc, sind salzartige Verbindungen. Niedrigwertige Halogenide vom Typ M_2X_3 und M_2X_5 , dagegen scheinen viel seltener zu sein^[11]. Die Suche nach binären Seltenerdmetallmonohalogeniden verlief turbulent, und bei vielen „Erfolgsmeldungen“^[12] stellte sich später heraus, daß innerhalb einer Schweratomstruktur vom $ZrCl$ - oder $ZrBr$ -Typ^[3] Wasserstoff in den Tetraederlücken zwischen den Metall-Doppelschichten eingelagert ist, so daß die wahre Formel MX_n ($\approx 0.67 \leq n \leq 1$) lautet^[4, 5]. Aus diesen Ergebnissen wurde geschlossen, daß es überhaupt keine binären Seltenerdmetallmonohalogenide geben könne. Falls doch, dann sollte nach aller Erfahrung das größere und besser polarisierbare Iodid die stabilsten Verbindungen bilden, entweder in Form gewöhnlicher Salze oder, was wahrscheinlicher wäre, als metallische Phase wie in LaI_2 ^[6].

Wir berichten hier über LaI , das erste wirklich binäre Seltenerdmetallmonohalogenid, das wir im Verlauf unserer Untersuchungen reduzierter Lanthan/Iod/Übergangsmetall-Systeme entdeckten. Dieses präzedenzlose Monohalogenid ist auch das erste vom NiAs-Strukturtyp, wie die [110]-Projektion in Abbildung 1 zeigt. In dieser Struktur besetzt La alle Oktaederlücken (Wyckoff-Punktlage $2a$; 0, 0, 0) zwischen den hexagonal dichtgepackten (hcp) Iodidschichten ($2c$; 1/3, 2/3, 1/4) in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ ^[7]. Außerdem hat LaI von allen bekannten Verbindungen vom NiAs-Strukturtyp das größte c/a -Verhältnis, nämlich 2.47. Der c/a -Wert für dichteste Kugelpackungen beträgt 1.63; der größte bisher bekannte c/a -Wert wurde bei TiS gefunden und beträgt 1.93^[8], was als außergewöhnlich groß galt. Die Elongation der c -Achse ist eine Folge der Optimierung der La-La-Bindungen innerhalb der (002)-Ebenen unter Berücksichtigung der La-I-Wechselwirkungen und der Abstoßungskräfte zwischen den Iodid-Ionen, die eine abgeschlossene Kugelschale haben. Die I-La-I-Winkel für die durch die Symmetrieroberung 3 und $\bar{3}$ verknüpften I-Atome betragen 72.50(1) bzw. 107.50(1)°. Der I-I-Abstand (sechsach) ist mit 3.93 Å etwas kleiner als die sonst in Seltenerdmäßigiden mit cluster- oder kettenartigem Aufbau beobachteten I-I-Abstände (3.96 Å und 3.97 Å in $\text{Y}_6\text{I}_5\text{C}_2$ und $\text{Sc}_3\text{I}_{12}\text{C}$ sind die kürzesten^[9]). Den abstoßenden Wechselwirkungen steht eine gleiche Zahl bindender La-La-Wechselwirkungen mit einem La-La-Abstand von ebenfalls 3.93 Å gegenüber. Dies entspricht nach Pauling einer metallischen Bindungsordnung von 0.128 (6 ×) gegenüber 0.004 für den La-La-Abstand von 4.86 Å in der c -Richtung (2 ×). Diese zwei La-La-Abstände weichen stark von den für eine NiAs-hcp-Struktur mit gleichem La-I-Abstand vorausgesagten Werten von ca. 4.7 bzw. 3.8 Å ab. Die La-I-Abstände von 3.3277(2) Å sind um 0.09 Å größer als die Summe der Radien für Sechsachskoordinierung^[10], sie liegen eher bei den entsprechenden Abständen von LaI_2 (MoSi_2 -Typ mit Achtachskoordinierung), die 3.35 Å lang sind^[11]. Die NiAs-Struktur

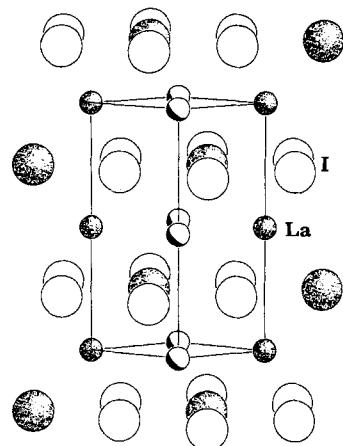


Abb. 1. [110]-Ansicht der LaI -Struktur (NiAs-Typ, La: o, I: ○). Atome in der (110)-Ebene sind durch schattierte Kugeln, Atome in je einer Schicht davor und dahinter durch weiße Kugeln wiedergegeben.

LaI: das erste wahre Seltenerdmetallmonohalogenid vom NiAs-Strukturtyp**

James D. Martin und John D. Corbett*

Seit mehr als 30 Jahren versucht man intensiv, binäre Halogenide M_aX_b von Seltenerdmetallen in niedrigen Oxidationsstufen zu synthetisieren und zu charakterisieren. Von den meisten Seltenerdmetallen sind Dihalogenide mit $X = \text{Cl}$, Br und I bekannt. Sie alle, mit Ausnahme der metallischen Diiodide von

[*] Prof. J. D. Corbett, Dr. J. D. Martin
Department of Chemistry, Iowa State University
Ames, IA 50011 (USA)
Telefax: Int. + 515/294-5718

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation – Solid State Chemistry – (DMR-9207361) gefördert und im Ames Laboratory, Department of Energy, durchgeführt. Wir danken Professor M.-H. Whangbo und Dr. E. Cannadell für hilfreiche Diskussionsbeiträge und Dr. Ming Xu für die Durchführung der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen.

zeichnet sich gegenüber höhersymmetrischen und Schichtstrukturen durch relativ große Flexibilität aus und toleriert, wie in diesem Fall, starke Metall-Metall-Wechselwirkungen sogar in Anwesenheit großer Anionen^[8].

LaI erhält man durch Reduktion von sublimiertem LaI₃ mit La-Metall (Ames Lab, 99.8 Atom-% total, 0.07 Atom-% H) bei 750 °C über mehrere Wochen in einer verschweißten Niobröhre, die sich in einer ausgeglühten, evakuierten Quarzglasamphore befindet. Reaktionen binärer Gemische mit den Komponenten im gewünschten Molverhältnis laufen nicht vollständig ab; nach zehn Wochen war eine Mischung aus LaI ($\approx 40\%$), LaI₂ und La entstanden, wobei die Iodide die Metalloberfläche vollständig bedeckten. Die Obergrenze des Stabilitätsbereiches von LaI scheint bei 800 °C erreicht zu sein, denn in Reaktionen bei dieser Temperatur oder darüber entsteht nur LaI₂, LaI, das nach Guinier-Aufnahmen frei von Verunreinigungen mit anderen Iodiden ist, erhielten wir aus analogen Reaktionen mit La in einfacher Überschüß. In diesen Reaktionen waren auch Mn und Cr zugegen, sie bildeten aber unter den herrschenden Bedingungen keine Iodidphasen und scheinen völlig überflüssig zu sein. In einer solchen Reaktion mit Mn entstanden einige große Einkristalle, die nach den Ergebnissen der rasterelektronenmikroskopischen (SEM) Untersuchungen und den der energiedispersiven Röntgen-Spektroskopie (EDS) La und I im Verhältnis 1:1 enthalten. Bei den langsamen Reaktionen, in denen LaI aus LaI₂ und La entsteht, scheinen Transporteffekte geschwindigkeitsbestimmend zu sein, die ihre Ursache wahrscheinlich im niedrigen LaI₃(g)-Dampfdruck über LaI₂(s) haben. Erste Untersuchungen gaben noch keinen Hinweis auf ähnliche Monoiodide anderer Seltenerdelemente (Pr, Nd, Gd); möglicherweise sind die optimalen Reaktionsbedingungen noch nicht gefunden. LaI sieht metallisch aus, mit einem silbernen bis hellgoldenem Schimmer, und bedeckt typischerweise die Metalloberfläche. Von LaI₂, das eine Schichtstruktur hat, ist es anhand dessen violetten Schimmers und dessen leichter Spaltbarkeit gut zu unterscheiden.

Berichte über lange Reaktionszeiten, erhöhte Ausbeuten bei Reaktionen mit hohem La-Anteil sowie niedrige Zersetzungstemperaturen findet man auch in den frühen Veröffentlichungen über Synthesen von Seltenerdmetallmonohalogeniden, die sich später als Hydride MXH_n^[2, 4, 5] herausstellten. Ursprünglich kam der Wasserstoff unbeabsichtigt ins Reaktionsgemisch, z.B. weil Metalle durch Zersetzung von MH₂ hergestellt wurden oder durch H₂O aus ungenügend ausgeglühten Quarzglas-Reaktionsgefäßen. H₂O im Reaktionsgemisch führte gewöhnlich auch zur Bildung eines MOI-Nebenproduktes. In unseren Produkten waren allerdings keine Spuren von LaOI zu finden. Wir haben auch geprüft, ob Reste von Wasserstoff im LaI-Reaktionsprodukt enthalten sein könnten. Dazu ließen wir in mehreren Ansätzen eine Mischung aus LaI₃, LaH₂ und La bei 750 °C drei bis vier Wochen reagieren. Der Ansatz mit La, I und H im Molverhältnis 1:1:1 lieferte das gewünschte, grün schillernde Produkt in 95% Ausbeute zusammen mit einem schwarzen Pulver unbekannter Zusammensetzung. In diesem Produkt, bei dem wir von der Zusammensetzung LaIH_n mit $n \approx 1$ ausgingen, liegen die Schweratome in einer ZrCl-Schichtstruktur vor mit $a = 4.2063(4)$ und $c = 31.947(7)$ Å. Dieses Produkt wurde in einem verschweißten Nb-Gefäß innerhalb von 9 h bei 770 °C im dynamischen Hochvakuum zu ca. 40% zu LaI (und Spuren von LaOI und LaI₂) zerstellt. Daß dieses LaI sehr wenig, wenn überhaupt, Wasserstoff enthält, beweist ein gleichartiges Experiment mit La, I und H im Molverhältnis 1:1:0.25, bei dem 45–55% LaIH_n, 35–40% LaI, 5–10% LaI₂ (wahrscheinlich durch unvollständige Reaktion) und ca. 5% LaOI entstanden. Offenbar reicht, wie bereits berichtet^[12], unterhalb von $n = 0.6$ der Was-

serstoffgehalt in LaIH_n nicht aus, um auch in LaI Wasserstoff einzulagern. Diese Ergebnisse lassen eine noch unentdeckte ternäre Phase sehr unwahrscheinlich erscheinen, obwohl man das Vorhandensein sehr geringer Spuren von Wasserstoff nicht ausschließen kann.

Der NiAs-Strukturtyp selbst spricht gegen interstitielle Wasserstoffatome: Die Lücken zwischen den trigonal-prismatisch angeordneten Metallatomen im NiAs-Strukturtyp sind ungeeignet für die Einlagerung von Wasserstoffatomen – im Gegensatz zu den ZrCl- und ZrBr-Strukturtypen der MXH_n-Verbindungen, in denen Wasserstoffatome die Tetraederlücken der kondensierten trigonalen Antiprismen der M-Atome besetzen können, die dort in Doppelschichten mit dichtester Packung vorliegen^[5, 12]. In den kürzlich beschriebenen Dihalogeniden wie LaBr₂D_{0.9} liegt eine MoS₂-ähnliche Schichtstruktur vor, in der jedes Metallatom trigonal-prismatisch von Halogenatomen umgeben ist^[13], so daß für die Wasserstoffatome trigonal-planar umgebene Plätze (c) innerhalb der Metallatomschicht (b) bleiben, ohne Kontakt zu Halogenatomen, entsprechend einer Schichtfolge [Ab(c)A]. Dagegen hätten die Wasserstoffatome auf dem äquivalenten Platz in der NiAs-Struktur mit der Schichtfolge [Ab(c)A] eine Umgebung von drei La-Atomen, die, was plausibel scheint, 2.27 Å entfernt sind, aber auch ein coaxiales I-Atom in einem Abstand von nur 2.42 Å. Würde das Wasserstoffatom um 0.53 Å von diesem Iodatom abrücken, so wären alle vier benachbarten Iodatome nur noch 2.96 Å entfernt. Dies ist zu nah, verglichen mit der berechneten Radiensumme von 3.16 Å oder den in Th₆Br₁₅D₇^[14] und Zr₂Br₂D^[15] gefundenen D···Br-Abständen von 3.13 bzw. 3.18 Å, die man wegen der Radiendifferenz zwischen I und Br sogar noch um 0.24 Å korrigieren müßte. Eine solche Lücke mit drei La-, aber auch vier nahen I-Atomen als Nachbarn ist also für die Bindung von H-Atomen überhaupt nicht geeignet.

Wie bei MI₂-Phasen erwartet man auch bei LaI metallische Eigenschaften, doch reichten die Mengen an einphasigem LaI nicht für verlässliche Messungen aus. Leitfähigkeitsmessungen am Einkristall mit zwei La-Kontakten ergaben in den Vorfürsrichtungen nur Kontaktwiderstand, in den anderen Richtungen scheint der Widerstand höher zu sein. Messungen der magnetischen Suszeptibilität von 6 bis 300 K an einer (im Röntgendiffraktogramm) einphasigen Probe wiesen auf Pauli-Paramagnetismus hin mit einem Wert von 2.0×10^{-4} emu mol⁻¹ nach Korrektur des Rumpfbeitrags.

Extended-Hückel-Tight-Binding(EHTB)-Rechnungen^[16] sollten über die elektronische Struktur von LaI Aufschluß geben. Die Beziehungen zwischen den Leitungsbändern des d-Blocks sind in Abbildung 2 dargestellt. Die berechnete Fermi-Fläche der dreidimensionalen Struktur ist wegen des großen c/a -Verhältnisses stark anisotrop und wird am ehesten durch sechs verzerrte, in c^* -Richtung orientierte Zylinder beschrieben mit „Taschen“ für Löcher und Elektronen entlang c^* bzw. $c^*/2$. (Schnitte durch die berechneten Fermi-Flächen in 0.1-Intervallen entlang $0,0,c^*$ liegen als Zusatzinformation vor.) Wegen der Symmetrie sind die zwei Elektronenflächen entlang $c^*/2$ entartet, so daß der verzerrte Zylinder durch die Elektronentasche geschlossen wird. Die Leitfähigkeit sollte daher eine ausgeprägte Anisotropie aufweisen. Durch die starken La-La-Bindungen innerhalb der a,b -Ebene vermischen sich die Leitungsbänder der „ t_{2g} -artigen“ d-Orbitale senkrecht zu c^* sehr stark. Da außerdem die La-La-Bindungen parallel zu c^* schwach sind, entsteht die stark anisotrope Fermi-Fläche trotz der symmetriebedingten Entartung, die die Fläche entlang c^* abschließt.

Wegen der Vermischung der t_{2g} -ähnlichen Leitungsbänder, die vom k -Vektor abhängt, kann LaI nicht zu den 1T-MX₂-Schichtstrukturen (CdI₂-Typ; M = Übergangsmetall) gezählt

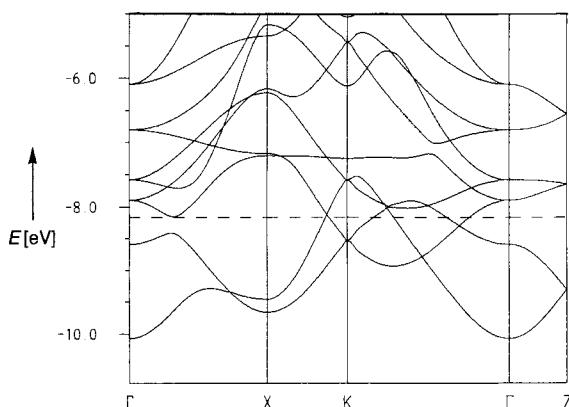


Abb. 2. Die La-Leitungsbänder des d-Blocks aus EHTB-Rechnungen für LaI, E_F gestrichelt (eV). Das Iod-Valenzband liegt unterhalb von -12.0 eV. X = $a^*/2, 0, 0$; K = $a^*/3, b^*/3, 0$; Z = $0, 0, c^*/2$. (Parameter aus E. Canadell, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 287.)

werden, in denen die Bildung von Metallatomclustern durch Ladungsdichtewellen induziert wird^[17]. Anhand von Weissenberg-Aufnahmen der hk0- und hk1-Schichten konnte ausgeschlossen werden, daß bei Raumtemperatur eine Überstruktur vorliegt. Die magnetischen Messungen liefern keinen Hinweis auf einen Phasenübergang oberhalb 6 K.

Eingegangen am 16. Juli 1994 [Z 7133]

Stichworte: Festkörperstrukturen · Halogenverbindungen · Lanthanoidverbindungen · Metallische Leiter · Semiempirische Rechnungen

- [1] G. Meyer, *Chem. Rev.* 1988, 88, 93.
- [2] a) A. Simon, H. Mattausch, N. Holzer, *Angew. Chem.* 1976, 88, 685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1976, 15, 624; b) K. R. Poppelmeier, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1977, 16, 294; c) H. Mattausch, J. B. Hendricks, R. Eger, J. D. Corbett, A. Simon, *ibid.* 1980, 19, 2128; d) H. Mattausch, A. Simon, N. Holzer, R. Eger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1980, 466, 7; e) R. Araujo, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1981, 20, 3082.
- [3] a) D. G. Adolphson, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1976, 15, 1820; b) R. L. Daake, J. D. Corbett, *ibid.* 1977, 16, 2029.
- [4] a) H. Mattausch, W. Schramm, R. Eger, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1985, 530, 43; b) G. Meyer, S.-J. Hwu, S. Wijeyesekera, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 1986, 25, 4811; c) A. Simon, H. Mattausch, R. Eger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1987, 550, 50; d) H. Mattausch, R. Eger, J. D. Corbett, A. Simon, *ibid.* 1992, 616, 157.
- [5] F. Ueno, K. R. Ziebeck, H. Mattausch, A. Simon, *Rev. Chim. Miner.* 1984, 21, 804.
- [6] a) J. D. Corbett, R. A. Sallach, D. A. Lokken, *Adv. Chem. Ser.* 1967, 71, 56; b) E. Warkentin, H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1979, 459, 187.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von LaI: Gitterkonstanten, $a = 3.9297(4)$, $c = 9.710(1)$ Å aus Guinier-Pulveraufnahmen ($\lambda = 1.540562$ Å), $V = 129.86(4)$ Å³, Z = 2, hexagonale Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 94). Datensammlung auf einem Rigaku-AFC6-Diffraktometer mit monochromatisierter Mo $K\alpha$ -Strahlung, ($h, k, \pm l$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS) gelöst. R-Werte: $R(F) = 0.028$, $R_w = 0.029$ für 49 unabhängige Reflexe ($2\theta < 50^\circ$, $I > 3\sigma(I)$) und 7 Variable. Durch die Kristallform (Plättchen, $0.05 \times 0.15 \times 0.6$ mm³) gab es erhebliche Absorptionsprobleme ($\mu = 278.9$ cm⁻¹) ($R = 0.054$), die wir mit der DIFABS-Methode korrigierten (N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1983, 39, 158; Transmissionsbereich 0.581–1.175). Dies beseitigte die Anisotropie in den Schwingungsellipsoide beider Atome sowie die zugehörigen „Geisterpeaks“ (3.0 – 2.11 eÅ⁻³) in der Differenz-Fourier-Synthese. Eine inverse NiAs-Struktur kann ausgeschlossen werden, denn für sie ergaben sich schlechtere Ergebnisse bei der Verfeinerung sowie inkonsistente Temperaturfaktoren (B-Werte). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58680 angefordert werden.
- [8] J. Nakahara, H. Franzen, D. K. Misemer, *J. Chem. Phys.* 1982, 76, 4080.
- [9] a) D. S. Dudas, J. D. Corbett, S.-J. Hwu, *Inorg. Chem.* 1986, 25, 3434; b) S. M. Kauzlarich, T. Hughbanks, J. D. Corbett, P. Klavins, R. N. Shelton, *ibid.* 1988, 27, 1791.

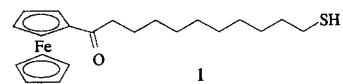
- [10] R. P. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1976, 37, 751.
- [11] E. Warkentin, H. Bärnighausen, *Third European Crystallographic Meeting*, Zürich, Schweiz, September, 1976, S. 356.
- [12] A. Simon, H. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer, *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* 1991, 15, 191.
- [13] C. Michaelis, H. Mattausch, H. Borrmann, A. Simon, J. K. Cockcroft, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1992, 607, 29.
- [14] F. Böttcher, A. Simon, R. K. Kremer, H. Buchkremer-Hermanns, J. K. Cockcroft, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1991, 598/599, 25.
- [15] S. Wijeyesekera, J. D. Corbett, *Solid State Commun.* 1985, 54, 657.
- [16] M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 6093.
- [17] C. Rovira, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 4094.

Molekulare Erkennung an Grenzflächen: Bindung von Ferrocenylgruppen, die in einer Monoschicht verankert sind, durch eine amphiphile Calixaren-Wirtverbindung**

Litao Zhang, Luis A. Godínez, Tianbao Lu,
George W. Gokel und Angel E. Kaifer*

Die Selbstorganisation von Alkanthiolen auf Goldoberflächen ist eine der gebräuchlichsten Methoden für die Herstellung von geträgerten Monoschichten mit einem hohen Grad von molekularer Ordnung^[1]. Die Herstellung ähnlicher Monoschichten, die gleichzeitig molekulare Erkennungsstellen aufweisen, ist sowohl von fundamentaler als auch von praktischer Bedeutung. Berichte über Koordinationsphänomene bei geträgerten Monoschichten sind jedoch rar^[2]. Wir zeigen nun, daß Ferrocenylgruppen, die kovalent an eine geträgte Alkanthiolmonoschicht gebunden sind, effizient durch einen amphiphilen Rezeptor in der umgebenden wäßrigen Lösung komplexiert werden können. Die wesentliche Erkenntnis dieser Arbeit ist, daß der amphiphile Charakter ausgeprägt sein muß, um die in der Monoschicht verankerten Gastmoleküle zu binden.

Die gemeinsame Organisation des Ferrocenderivats **1** mit Thiolendgruppe und einem Alkanthiol ergibt gemischte Monoschichten, bei denen man durch geschickte Wahl der Kettenlänge des Alkanthiols den Grad der Zugänglichkeit der Ferrocengruppen aus der umgebenden Lösung sehr leicht variiieren kann^[3]. Wird eine Goldtropfenelektrode in eine ethanolische Lösung von 0.25 mM **1** und 0.75 mM Decanthiol ($C_{10}H_{21}SH$) getaucht, so erhält man durch Selbstorganisation eine Monoschicht der beiden Komponenten, bei der die Ferrocengruppen aus dem hydrophoben Innenbereich herausragen. Das Cyclovoltammogramm dieser geträgerten Monoschicht in 1.0 M $HClO_4$ (Abb. 1) ist durch die reversible Oxidation der an der Oberfläche fixierten Ferrocen-



[*] Prof. A. E. Kaifer, L. Zhang, L. A. Godínez
Department of Chemistry, University of Miami
Coral Gables, FL 33124 (USA)
Telefax: Int. + 305/662-4007

Dr. T. Lu, Prof. G. W. Gokel
Department of Molecular Biology and Pharmacology
Washington University School of Medicine
Campus Box 8020, 660 S. Euclid Avenue, St. Louis, MO 63110 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (A.E.K., CHE-9000532 und CHE-9304262) und von den National Institutes of Health (G.W.G., GM-36262 und AI-27179) gefördert. L.Z. dankt der University of Miami für ein Maytag-Stipendium und L.A.G. dankt der Universidad Nacional Autónoma de México für ein Graduiertenstipendium.