

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

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

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

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

[\*] Dr. T. Suzuki

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

Prof. S. Nagase, K. Kobayashi  
Department of Chemistry, Faculty of Education  
Yokohama National University  
Yokohama 240 (Japan)

Prof. Y. Maruyama, Prof. T. Kato  
Institute for Molecular Science, Okazaki (Japan)  
Prof. K. Kikuchi, Y. Nakao, Prof. Y. Achiba  
Tokyo Metropolitan University, Tokio (Japan)

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

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

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

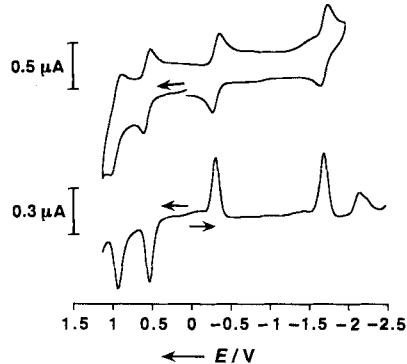


Abb. 1. CV (oben) und DPV (unten) von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ . Vorschubgeschwindigkeit  $20 \text{ mVs}^{-1}$ , in 1,2-Dichlorbenzol/0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ .

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

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

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

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

Das erste Oxidationspotential von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  ist ebenfalls positiver als die von  $\text{La}@\text{C}_{82}$ -A und -B; dies ist ein Hinweis darauf, daß  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  ein schwächerer Elektronendonator ist als die  $\text{La}@\text{C}_{82}$ -Isomere<sup>[15]</sup>.  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  weist im Vergleich zu leeren Fullerenen wie  $\text{C}_{60}$ <sup>[16]</sup> und  $\text{C}_{76}$ <sup>[17]</sup> einen bemerkenswert geringen HOMO-LUMO-Energieunterschied auf ( $E_{\text{ox},1} - E_{\text{red},1}$ :  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  0.87,  $\text{C}_{60}$  2.33,  $\text{C}_{76}$  1.75 V).

Zum Verständnis des Redoxverhaltens von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  haben wir ab-initio-Rechnungen durchgeführt<sup>[18]</sup>. Unter den sieben möglichen  $\text{C}_{80}$ -Isomeren, die die Regel isolierter Fünfringe befolgen, haben wir das mit der höchsten Symmetrie,  $I_h$ - $\text{C}_{80}$ <sup>[19]</sup>, gewählt, das erstmals von Whetten et al. für  $\text{C}_{80}$  vorgeschlagen worden ist<sup>[15]</sup>. Das  $\text{La}_2$ -Dimer ist im  $I_h$ - $\text{C}_{80}$ -Käfig entlang der  $C_2$ -Achse angeordnet, die durch die Zentren zweier Sechsringe verläuft (Abb. 2). Diese endohedrale Struktur ist  $D_{2h}$ -symmetrisch. Nach Hückel-MO-Rechnungen weist  $I_h$ - $\text{C}_{80}$  vierfach entartete HOMOs, die mit zwei Elektronen besetzt sind, und ebenfalls vierfach entartete LUMOs auf<sup>[20]</sup>. In Abbildung 3 wurden die beiden Elektronen aus Gründen der Zweckmäßigkeit im  $a_g$ -Orbital lokalisiert. Entsprechend der ab-initio-Rechnung liegt das  $a_g$ -Orbital tiefer als die anderen drei Orbitale  $b_{1g}$ ,  $b_{2g}$  und  $b_{3g}$ <sup>[21]</sup>.

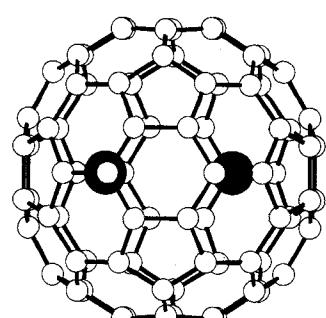


Abb. 2. Ansicht von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  mit einem  $I_h$ -symmetrischen  $\text{C}_{80}$ -Käfig.

Durch das endohedrale Dotieren sind die vier HOMOs mit den sechs von  $\text{La}_2$  stammenden Elektronen dann voll besetzt, und es wird eine Stabilisierung bei

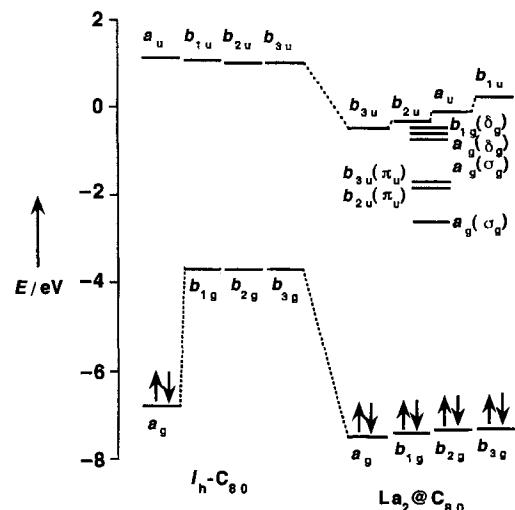


Abb. 3. Orbitalenergieniveaus [eV] von  $I_h$ - $\text{C}_{80}$  und  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  auf dem HF-Niveau.

einem La-La-Abstand von 3.45 Å erreicht. Da die LUMO-Energieniveaus von  $\text{C}_{80}$  nicht wesentlich durch die endohedralem Atome beeinflußt werden, wird das energetisch niedrigliegende  $6s\sigma_g$ -Orbital von  $\text{La}_2$  zum LUMO von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ . Interessanterweise ist dies nicht der Fall bei  $\text{La}@\text{C}_{82}$ , in dem die Energieniveaus der leeren 5d- und 6s-Atomorbitale höher liegen als die der unbesetzten Orbitale, die sich von  $\text{C}_{82}$  ableiten<sup>[12a]</sup>. Bei der Elektroreduktion von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  besetzt das erste Elektron das LUMO ( $a_g$ ), das überwiegend an  $\text{La}_2$  lokalisiert ist.

Dieser Prozeß ist bevorzugt, und die Energie des  $a_g$ -Orbitals wird von -2.6 auf -4.4 eV erniedrigt. Das erste Reduktionspotential ist sehr positiv, da das Energieniveau des LUMOs relativ niedrig liegt. Das zweite Elektron besetzt ebenfalls das  $a_g$ - und nicht das  $b_{2g}$ - oder das  $b_{3g}$ -Orbital. Dieser Schritt ist wegen der ungünstigen elektrostatischen Abstoßung der beiden Elektronen im LUMO sehr energieaufwendig<sup>[22]</sup>. Anders als die Elektroreduktion findet die Oxidation am  $\text{C}_{80}$ -Käfig statt. Es ist zu erwarten, daß die Elektron-Elektron-Abstoßung in den relativ kleinen  $\text{La}_2$ -Orbitalen größer ist als die in den delokalisierten Fullerenzorbitalen. Dies mag eine Erklärung dafür sein, daß der Potentialunterschied zwischen zwei Reduktionsstufen viel größer ist als der zwischen zwei Oxidationsstufen (1.40 bzw. 0.39 V).

In der ersten elektrochemischen Untersuchung eines reinen Dimetallofullerenen haben wir gezeigt, daß  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  ein stärkerer Elektronenacceptor ist als  $\text{La}@\text{C}_{82}$ -A und -B sowie im Vergleich zu leeren Fullerenen einen bemerkenswert kleinen HOMO-LUMO-Energieunterschied aufweist. Die theoretischen Betrachtungen ergaben, daß bei der Elektroreduktion zumindest die beiden ersten Elektronen Orbitale der Lanthanatome und nicht des  $\text{C}_{80}$ -Käfigs besetzen. Da nur geringe Substanzmengen zur Verfügung stehen, ist die Elektrochemie besonderes nützlich bei der Charakterisierung der Metallofulleren, zumal wenn diese EPR-inaktiv sind.

### Experimentelles

Cyclo- (CV) und Differentialpulsvoltammogramme (DPV) wurden auf einem BAS-B/W aufgenommen. Es wurde durchweg eine Dreielektrodenanordnung benutzt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur in einer Argonatmosphäre in 1,2-Dichlorbenzol/0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  durchgeführt. Die Konzentration von  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  betrug  $10^{-4}$  M. Es wurde durchweg eine IR-Kompensation durchgeführt. Die Platinarbeitselektrode (1 mm Durchmesser) wurde vor den Messungen mit 0.05 µm-Aluminiumoxid poliert. Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht verwendet, als Referenzelektrode eine Ag/0.01 M  $\text{AgNO}_3$ -Elektrode ( $\text{CH}_3\text{CN}/0.1$  M  $n\text{Bu}_4\text{NCIO}_4$ ). Alle Potentiale beziehen sich auf Ferrocen/Ferrocenium ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) als internem Standard. CV: Vorschubgeschwindigkeit 20 mVs<sup>-1</sup>; DPV: Pulsamplitude 50 mV, Pulsbreite 50 ms, Pulsperiode 200 ms, Vorschubgeschwindigkeit 20 mVs<sup>-1</sup>.

Eingegangen am 21. November 1994 [Z 7487]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Elektrochemie · Lanthanverbindungen

- [1] Überblick über Metallofullerene: D. S. Bethune, R. D. Johnson, J. R. Salem, M. S. de Vries, C. S. Yannoni, *Nature (London)* **1993**, 366, 123.
- [2] K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Nakao, N. Nakahara, T. Wakabayashi, H. Shiromaru, K. Saito, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 216, 67.
- [3] K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, T. Akasaka, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2008.
- [4] a) H. Shinohara, H. Yamaguchi, Y. Hayashi, H. Sato, M. Ohkochi, 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] T. Suzuki, Y. Maruyama, T. Kato, K. Kikuchi, Y. Achiba, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11006.
- [7] K. Kikuchi, Y. Nakao, S. Suzuki, Y. Achiba, T. Suzuki, Y. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9367.
- [8] K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, T. Akasaka, T. Suzuki, Y. Maruyama, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 12831.
- [9] S. Hino, H. Takahashi, K. Iwasaki, K. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Hasegawa, K. Kikuchi, Y. Achiba, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71, 4261.
- [10] D. M. Poirier, M. Knupfer, J. H. Weaver, W. Andreoni, K. Laasonen, M. Parrinello, D. S. Bethune, K. Kikuchi, Y. Achiba, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 17403.
- [11] K. Laasonen, W. Andreoni, M. Parrinello, *Science* **1992**, 258, 1916.
- [12] a) S. Nagase, K. Kobayashi, T. Kato, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 201, 475; b) S. Nagase, K. Kobayashi, *ibid.* **1993**, 214, 57; c) *ibid.* **1994**, 228, 106; d) *ibid.* **1994**, 231, 319; e) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1837.
- [13] M. M. Alvarez, E. G. Gillan, K. Holczer, R. B. Kaner, K. S. Min, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10561.

- [14] Zu experimentellen Details siehe Lit. [2]. Retentionszeiten für  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ : 490 min (Polystyrolsäule, JAIGEL; Elutionsmittel  $\text{CS}_2$ ) und 9.4 min (Bucky-clucher-I-Säule, Regis; Elutionsmittel Toluol).
- [15] Auf der Basis von massenspektrometrischen Untersuchungen schließen Whetten et al. vor, daß  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  ein höheres Ionisationspotential als  $\text{La}@\text{C}_{82}$  besitzt und daß  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  eine höhere Elektronenaffinität aufweist als bekannte Fullerenen. Diese Befunde stimmen mit unseren elektrochemischen Ergebnissen überein. 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.
- [16] D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7773.
- [17] Q. Li, F. Wudl, C. Thilgen, R. L. Whetten, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3994.
- [18] Die Rechnungen wurden nach der Hartree-Fock(HF)-MO-Methode mit dem Gaussian 92/DFT-Programm durchgeführt. Für La wurden das effektive Kernpotential und der Basissatz von Hay und Wadt mit Ausnahme der äußeren Rumpfelektronen ( $5s^2 5p^6$ -Konfiguration) verwendet, die explizit als Valenzelektronen behandelt wurden [18a]. Der Basissatz für La war  $(5s5p3d)/[4s4p3d]$  in der Standardnotation. Für C wurde der Basissatz 3-21G verwendet [18b]. Dies ergibt 782 kontrahierte Gauß-Funktionen für  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ . Für den  $\text{C}_{80}$ -Käfig wurde eine Struktur angenommen, die mit der AM1-Methode optimiert worden war [18c]. a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299; b) J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939; c) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *ibid.* **1985**, *107*, 3902.
- [19] Ab-initio-Rechnungen von Nakao et al. ergaben, daß  $I_h\text{-C}_{80}$  von allen sieben  $\text{C}_{80}$ -Isomeren die höchste Bindungsenergie aufweist: K. Nakao, N. Kurita, M. Fujita, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 11415.
- [20] a) P. W. Fowler, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *131*, 444; b) P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *Nature (London)* **1992**, *355*, 428.
- [21] Da wir die  $I_h$ -Symmetrie des  $\text{C}_{80}$ -Käfigs im Laufe unserer Rechnungen nicht änderten, ist dies nicht auf eine Jahn-Teller-Verzerrung zurückzuführen.
- [22] In diesem Fall wird das  $a_g$ -Orbital von  $-4.4$  auf  $-0.1$  eV angehoben.

## Synthese, Struktur und Zerfall von $\text{In}_4\text{Br}_7$ \*\*

Richard Dronskowski\*

Im binären System In/Br wurden unlängst die Phasen  $\text{InBr}$ ,  $\text{In}_5\text{Br}_7$  ( $\equiv \text{InBr}_{1.4}$ ),  $\text{In}_2\text{Br}_3$  ( $\equiv \text{InBr}_{1.5}$ ),  $\text{InBr}_2$  und  $\text{InBr}_3$  kristallographisch eindeutig charakterisiert<sup>[1]</sup>. Insbesondere die reduzierten binären Indiumbromide sind wegen der relativ geringen chemischen Stabilität (z.B. gegenüber Luft und Feuchtigkeit), der schwachen  $\text{In}^+ - \text{Br}^-$ -Bindungen sowie der leicht elektrophilen Eigenschaften von theoretischem Interesse<sup>[2]</sup>.

Für die Existenz einer zusätzlichen Phase  $\text{In}_4\text{Br}_7$  ( $\equiv \text{InBr}_{1.75}$ ) sprachen bereits vor über 30 Jahren zwei voneinander unabhängig durchgeführte, thermoanalytische Untersuchungen<sup>[3]</sup>. Die erst jetzt geglückte Strukturaufklärung von  $\text{In}_4\text{Br}_7$  ist auf die ungewöhnliche Empfindlichkeit dieser Verbindung zurückzuführen: Neben der für reduzierte Indiumbromide typischen Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit zeigt  $\text{In}_4\text{Br}_7$  auch Zerfallserscheinungen bei Einwirkungen von Licht<sup>[4]</sup> sowie bei mechanischer Belastung.  $\text{In}_4\text{Br}_7$  kann quantitativ durch Synproportionierung einer Schmelze von  $\text{InBr}_3$  und metallischem Indium, gefolgt durch langsames Abkühlen ( $2^\circ\text{C h}^{-1}$ ) auf Raumtemperatur, gewonnen werden; das transparente, fast farblose Produkt weist einen leichten Farbstich ins Grüngelbliche auf. Innerhalb von zwei Monaten wurden im Temperaturgefälle  $120/210^\circ\text{C}$  Kristalle gezüchtet, die jedoch stark zu makro-

\* Dr. R. Dronskowski  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart  
Telefax: Int. + 711/689-1010  
E-mail: drons@simix.mpi-stuttgart.mpg.de

\*\* Mein Dank gilt Dr. Horst Borrmann und Dr. Rainer Pöttgen für ihre Hilfe bei den röntgenographischen Untersuchungen sowie Prof. Dr. Arndt Simon für die Unterstützung meiner Forschungsbemühungen.

skopischen Verwachsungen neigten; die Isolierung einzelner Kristallindividuen gestaltete sich aufgrund der Empfindlichkeit der Substanz als schwierig. Dennoch konnten mit einem nicht perfekt gewachsenen Kristall die Intensitätsdaten (in der Dunkelheit) aufgenommen und die Struktur mit Direkten Methoden gelöst werden. Die Basis der vorliegenden Strukturbeschreibung bildet eine gegenüber Absorptionsfehlern und Problemen kristalliner Verwachsung unempfindliche Rietveld-Verfeinerung an pulverförmigem, reinem  $\text{In}_4\text{Br}_7$ <sup>[5]</sup>.

Bei Raumtemperatur läßt sich die Kristallstruktur von  $\text{In}_4\text{Br}_7$  in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}m$  charakterisieren; die kristallchemische Formulierung ist  $(\text{In}^{3+})_3(\text{In}^+)_5(\text{Br}^-)_{14} = \text{In}_8\text{Br}_{14} = 2 \times \text{In}_4\text{Br}_7$ <sup>[6]</sup>. Entlang der langen  $c$ -Achse von ca. 4658 pm sind insgesamt fünf unterschiedliche Koordinationspolyeder übereinandergestapelt. Die zwei dreiwertigen Indium-Kationen findet man sowohl angenähert oktaedrisch,  $\text{In}(1)$ , als auch angenähert tetraedrisch,  $\text{In}(2)$ , von  $\text{Br}^-$ -Ionen umgeben mit durchschnittlichen  $\text{In}^{3+} - \text{Br}^-$ -Abständen von 267 und 247 pm<sup>[7]</sup>. Beide Polyeder sind schon aus den Strukturen von  $\text{InBr}_3$  (Oktaeder) und  $\text{InBr}_2$  (Tetraeder) mit sehr ähnlichen Abständen (267 und 250 pm) bekannt. Für die einwertigen Indium-Kationen werden dagegen ausgefallenere, stark aufgeweitete Koordinationspolyeder beobachtet (Abb. 1), Konsequenz der

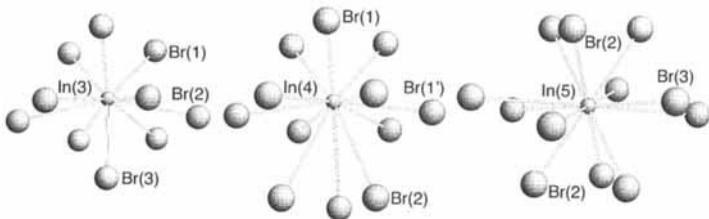


Abb. 1. Koordination einwertiger Indium-Kationen in  $\text{In}_4\text{Br}_7$ . Die Atomabstände [pm] betragen für  $\text{In}(3)$ , links,  $3 \times 327.6$  (–Br(1), Kopf),  $1 \times 340.9$  (–Br(3), Fuß) und  $6 \times 390.6$  (–Br(2), Taille); für  $\text{In}(4)$ , Mitte,  $3 \times 337.6$  (–Br(1), Kopf),  $6 \times 382.0$  (–Br(1'), Taille) und  $3 \times 436.4$  (–Br(2), Fuß); für  $\text{In}(5)$ , rechts,  $6 \times 350.6$  (–Br(2), Kopf und Fuß) und  $6 \times 439.2$  (–Br(3), Taille). Die Standardabweichungen der Atomabstände liegen etwa bei 0.5 pm.

besonderen elektronischen Konfiguration von  $\text{In}^+$ <sup>[2]</sup>. Die  $\text{In}^+ - \text{Br}^-$ -Bindungslängen überstreichen einen typisch großen Bereich von etwa 330–440 pm, und keines dieser drei Polyeder findet eine wirkliche Entsprechung in den bisher bekannten Strukturen reduzierter Indiumbromide. Durch einfaches Abzählen der Bromid-Ionen ergeben sich folgende Koordinationszahlen: für  $\text{In}(3)$   $3 + 1 + 6 = 10$ , für  $\text{In}(4)$   $3 + 6 + 3 = 12$  und für  $\text{In}(5)$  ebenfalls  $6 + 6 = 12$ . Ferner erhält man mit Hilfe des kürzlich optimierten Bindungslänge-Bindungsstärke-Parameters für die  $\text{In}^+ - \text{Br}^-$ -Kombination ( $r_0 = 266.7$  pm)<sup>[2]</sup> empirische Valenzen von 0.92, 0.74 und 0.68 für  $\text{In}(3)$ ,  $\text{In}(4)$  bzw.  $\text{In}(5)$ . Bereits in dieser klassischen Beschreibung deutet sich durch die (zu) niedrigen Bindungsordnungssummen der einwertigen Indium-Kationen, besonders auffällig dabei  $\text{In}(5)$ , eine ungewöhnliche Bindungssituation an. Selbstkonsistente, semiempirische Rechnungen zur Bandstruktur<sup>[8]</sup> belegen in der Tat, daß die durchschnittlichen  $\text{In}^+ - \text{Br}^-$ -Überlappungspopulationen schon für  $\text{In}(3)$  und  $\text{In}(4)$  mit  $+0.066$  und  $+0.061$  leicht gegenüber dem für  $\text{In}^+ - \text{Br}^-$ -Wechselwirkungen typischen Wert<sup>[2]</sup> von  $+0.07$  erniedrigt sind, allerdings weicht wiederum  $\text{In}(5)$  mit  $+0.049$  signifikant nach unten ab. Die kürzeste Indium-Indium-Wechselwirkung ( $\text{In}(1)^{3+} - \text{In}(3)^+$  mit 397 pm) ist – übereinstimmend mit einer elektrostatischen Deutung – schwach antibindend ( $-0.051$ ).