

## In Seltenerdmetall-Gerüststrukturen stabilisierte Bor-Kohlenstoff-Ketten\*\*

Denis Ansel, Josef Bauer\*, François Bonhomme, Ghania Boucekkine, Gilles Frapper, Patrick Gougeon, Jean-François Halet\*, Jean-Yves Saillard\* und Bachir Zouhoune

Ternäre Phasen, die aus einem Seltenerdmetall, Bor und Kohlenstoff bestehen, weisen eine reichhaltige Strukturchemie auf. Die Strukturtypen können anhand der Dimensionalität des Bor-Kohlenstoff-Teilgitters in drei Gruppen eingeteilt werden: zweidimensionale (2-D) Netzwerke, eindimensionale (1-D) Zickzack-Ketten oder endliche, lineare Einheiten verschiedener Länge<sup>[1]</sup>. Diese Verbindungen sind nicht nur als neue Materialien mit interessanten physikalischen Eigenschaften attraktiv, sondern auch als Festkörperanaloge organischer und metallorganischer Moleküle, die ausschließlich aus Kohlenstoff bestehende Liganden enthalten<sup>[2]</sup>.

Endliche Bor-Kohlenstoff-Einheiten, die in Metallgittern stabilisiert sind, sind recht selten und in ihrer Länge auf drei oder vier Atome beschränkt, wie in den metall- und kohlenstofffreien Verbindungen  $\text{Sc}_2\text{BC}_2$ <sup>[3]</sup>,  $\text{Ce}_5\text{B}_2\text{C}_6$ <sup>[4]</sup>,  $\text{La}_3\text{BC}_2\text{Br}_2$  und  $\text{Ce}_6\text{B}_2\text{C}_3\text{Br}_3$ <sup>[5]</sup>. Wir berichten hier über die Charakterisierung von Ketten mit bis zu 13 Atomen, die in neuen Cer-, Lanthan- und Neodymboridcarbide-Materialien enthalten sind.  $\text{La}_{15}\text{B}_{14}\text{C}_{19}$ ,  $\text{M}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  ( $\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$ ) und  $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$  erhält man als glänzend schwarze Kugeln durch Schmelzen der Elemente im Lichtbogen und anschließendes mehrtägiges Tempern<sup>[6]</sup>.

Bei allen Verbindungen kann das Metall-Teilgitter als unregelmäßige Stapelung leicht gewellter zweidimensionaler (2-D) quadratischer Netze beschrieben werden, wobei man eine dreidimensionale (3-D) Gerüststruktur mit Metall-Metall-Abständen zwischen 3.40 und 4.10 Å erhält<sup>[9]</sup>. Dies führt zur Bildung schmaler Kanäle unterschiedlicher Größe, in denen sich etwa lineare  $\text{B}_x\text{C}_y$ -Einheiten befinden (Abb. 1). In der Struktur von  $\text{La}_{15}\text{B}_{14}\text{C}_{19}$  sind elfgliedrige  $\text{B}_4\text{C}_7$ - und  $\text{B}_5\text{C}_6$ -Einheiten eingebettet, was zu der Formel  $\text{La}_{15}(\text{B}_4\text{C}_7)(\text{B}_5\text{C}_6)_2$  führt.  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  enthält die für solche Materialien bisher längste Kette – eine dreizehnigliedrige  $\text{B}_5\text{C}_8$ -Kette – und eine achtgliedrige  $\text{B}_4\text{C}_4$ -Kette, was die Formel  $\text{Ce}_{10}(\text{B}_5\text{C}_8)(\text{B}_4\text{C}_4)$  ergibt.  $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$ , mit der Formel  $\text{Ce}_{10}(\text{B}_4\text{C}_4)(\text{B}_3\text{C}_3)(\text{BC}_2)(\text{C})$ , enthält achtgliedrige  $\text{B}_4\text{C}_4$ - und sechsgliedrige  $\text{B}_3\text{C}_3$ -Einheiten neben einzelnen C-Atomen und der bereits bekannten  $\text{BC}_2$ -Gruppe. Diese fest gebundenen Bor-Koh-

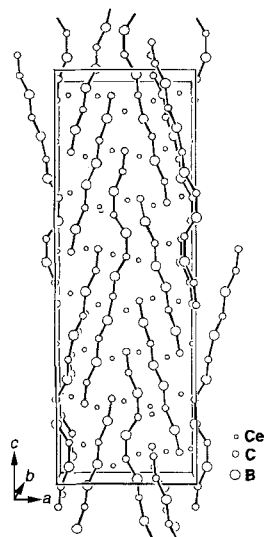


Abb. 1. Elementarzelle von  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$ .

lenstoff-, Moleküle“ und ihre Umgebungen aus Metallzentren sind in den Abbildungen 2 bis 4 gezeigt. Die Boratome sind im allgemeinen an zwei Kohlenstoffatome gebunden und befinden sich häufig in einem verzerrten Würfel aus Metallatomen, während die Kohlenstoffatome meistens in  $[\text{M}_4\text{B}_2]$ - oder  $[\text{M}_5\text{B}]$ -Oktaedern untergebracht sind<sup>[11]</sup>. Die B-B-, B-C- und C-C-Bindungslängen variieren zwischen 1.57 und 1.68, 1.43 und 1.58 bzw. 1.33 und 1.35 Å. Sie lassen ein gewisses Maß an Doppelbindungscharakter vermuten<sup>[3–5]</sup>. Die analogen Bindungswinkel variieren zwischen 180° und etwa 140° (siehe Abb. 2 bis 4).

lenstoff-, Moleküle“ und ihre Umgebungen aus Metallzentren sind in den Abbildungen 2 bis 4 gezeigt. Die Boratome sind im allgemeinen an zwei Kohlenstoffatome gebunden und befinden sich häufig in einem verzerrten Würfel aus Metallatomen, während die Kohlenstoffatome meistens in  $[\text{M}_4\text{B}_2]$ - oder  $[\text{M}_5\text{B}]$ -Oktaedern untergebracht sind<sup>[11]</sup>. Die B-B-, B-C- und C-C-Bindungslängen variieren zwischen 1.57 und 1.68, 1.43 und 1.58 bzw. 1.33 und 1.35 Å. Sie lassen ein gewisses Maß an Doppelbindungscharakter vermuten<sup>[3–5]</sup>. Die analogen Bindungswinkel variieren zwischen 180° und etwa 140° (siehe Abb. 2 bis 4).

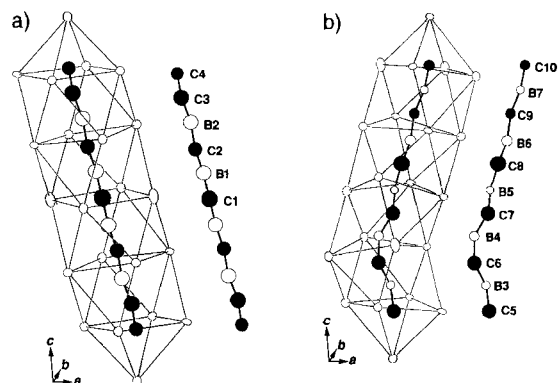


Abb. 2. Umgebungen der zentrosymmetrischen ( $\text{B}_4\text{C}_7$ )- (a) und nicht-zentrosymmetrischen ( $\text{B}_5\text{C}_6$ )-Ketten (b) in  $\text{La}_{15}\text{B}_{14}\text{C}_{19}$ . Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: ( $\text{B}_4\text{C}_7$ ): C1-B1 1.46(3), C2-B1 1.46(4), C2-B2 1.47(3), C3-B2 1.51(4), C3-C4 1.35(3); B1-C1-B1' 180, C1-B1-C2 167(2), B1-C2-B2 162(2), C2-B2-C3 160(3), C4-C3-B2 164(3). ( $\text{B}_5\text{C}_6$ ): C5-B3 1.44(3), C6-B3 1.50(3), C6-B4 1.50(3), C7-B4 1.50(3), C7-B5 1.40(3), C8-B5 1.51(3), C8-B6 1.58(3), C9-B6 1.49(3), C9-B7 1.49(3), C10-B7 1.43(3); C5-B3-C6 153(2), B3-C6-B4 148(2), C6-B4-C7 149(2), B4-C7-B5 153(2), C7-B5-C8 157(2), B5-C8-B6 148(2), C8-B6-C9 145(2), B6-C9-B7 156(2), C9-B7-C10 163(2).

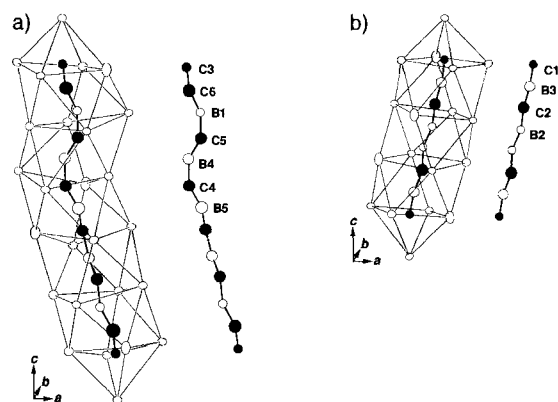
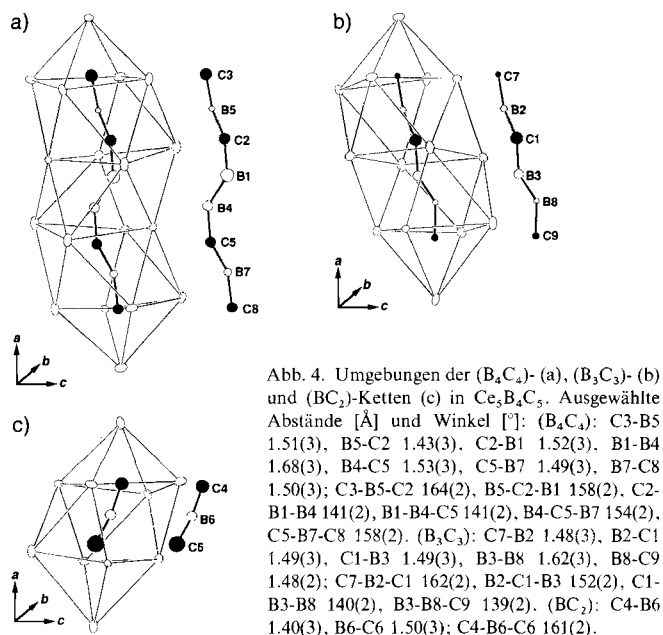


Abb. 3. Umgebungen der zentrosymmetrischen ( $\text{B}_5\text{C}_8$ )- (a) und ( $\text{B}_4\text{C}_4$ )-Ketten (b) in  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$ . Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: ( $\text{B}_5\text{C}_8$ ): C3-C6 1.33(2), C6-B1 1.52(2), B1-C5 1.51(2), C5-B4 1.49(2), B4-C4 1.55(2), C4-B5 1.44(1); C3-C6-B1 156(2), C6-B1-C5 151(1), B1-C5-B4 145(2), C5-B4-C4 148(2), B4-C4-B5 149(2), C4-B5-C4' 146(2). ( $\text{B}_4\text{C}_4$ ): C1-B3 1.46(2), B3-C2 1.53(2), C2-B2 1.41(2), B2-B2' 1.57(3); C1-B3-C2 167(2), B3-C2-B2 158(2), C2-B2-B2' 152(2).

Theoretischen Studien an Seltenerdmetallboridcarbiden zufolge können deren Strukturen angenähert auf der Basis einer rein ionischen Bindung zwischen den Metall- und den Nichtmetallzentren verstanden werden<sup>[1, 3, 12–14]</sup>. So läßt sich  $\text{Sc}_2\text{BC}_2$  in erster Näherung als aus  $(\text{BC}_2)^{5-}$ -Ionen aufgebaut beschreiben, die von nicht vollständig oxidierten  $\text{Sc}^{2.5+}$ -Ionen umgeben sind<sup>[3]</sup>. Derselbe Ansatz wird hier verwendet, um die chemische Bindung in den neuen Materialien  $\text{La}_{15}\text{B}_{14}\text{C}_{19}$ ,  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  und  $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$  zu beschreiben.

[\*] Dr. J. Bauer, Dr. J.-F. Halet, Prof. J.-Y. Saillard, Dr. D. Ansel, F. Bonhomme, Prof. G. Boucekkine, Dr. G. Frapper, Dr. P. Gougeon, B. Zouhoune  
Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire  
URA CNRS 1495  
Université de Rennes 1, F-35042 Rennes (Frankreich)  
Telefax: Int. + 2/99 63 57 04  
E-mail: halet@univ-rennes1.fr; saillard@univ-rennes1.fr

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministère Français des Affaires Étrangères (Stipendien für B. Zouhoune und G. Boucekkine) und von der Région Bretagne (Stipendium für G. Frapper) gefördert.



Die erste Frage betrifft die Zuordnung formaler Ionenladungen, die den cumulenartigen Charakter der Bor-Kohlenstoff-Einheiten in diesen Materialien erklären können. Die für La und Ce erwartete Oxidationsstufe ist +3, sie könnte jedoch auch niedriger sein, so wie bei  $Sc_2BC_2$ <sup>[3]</sup>. In dieser Verbindung erwies sich eine formale Ladung von  $-5$  für eine isolierte  $BC_2$ -Einheit als am energetisch günstigsten, da dies eine große HOMO/LUMO-Lücke bedingt, die die niedrigliegenden bindenden und nichtbindenden Niveaus von den hochliegenden antibindenden Niveaus trennt. Die EHMO-Diagramme (extended Hückel molecular orbital diagrams)<sup>[15]</sup> der verschiedenen  $B_xC_y$ -Gruppen in  $La_{15}B_{14}C_{19}$ ,  $Ce_{10}B_9C_{12}$  und  $Ce_5B_4C_5$  sind in Abbildung 5 gezeigt; sie beruhen auf gemittelten linearen Geometrien. Wie bei

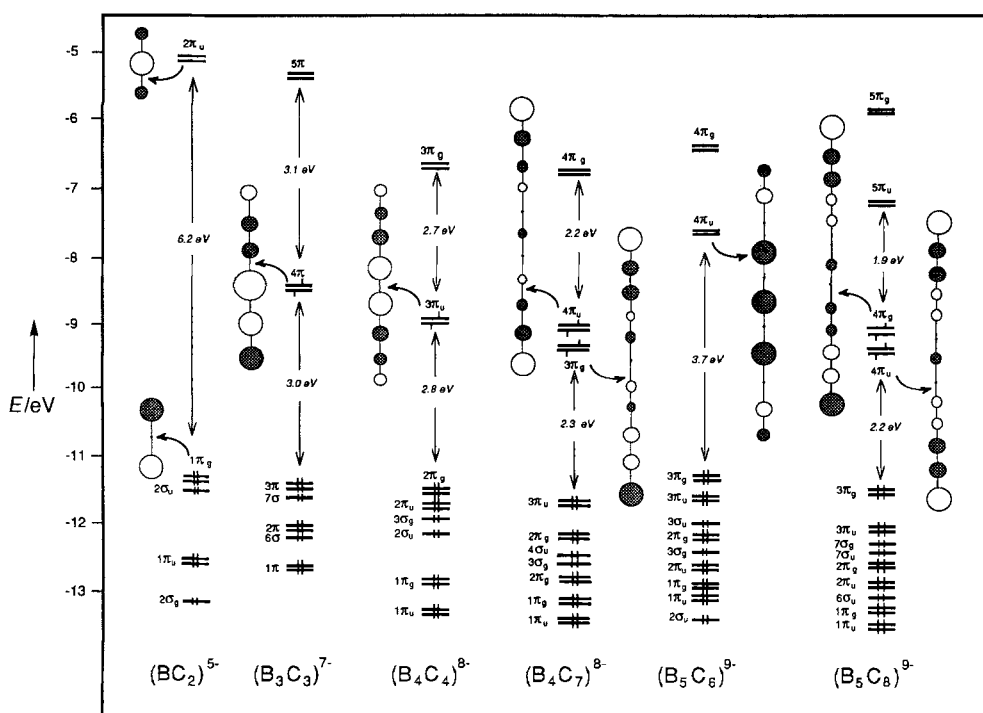


Abb. 5. EHMO-Diagramme der Bor-Kohlenstoff-Einheiten  $(BC_2)^{5-}$ ,  $(B_3C_3)^{7-}$ ,  $(B_4C_4)^{8-}$ ,  $(B_4C_7)^{8-}$ ,  $(B_5C_6)^{9-}$  und  $(B_5C_8)^{9-}$  (es wurden lineare Modelle mit  $C_{\infty v}$ - oder  $D_{\infty h}$ -Symmetrie angenommen).

$BC_2$  ist auch für  $B_5C_6$  nur eine bevorzugte Orbitalbesetzung möglich, die zu einer beträchtlichen HOMO/LUMO-Lücke und zur Formulierung  $[B_5C_6]^{9-}$  führt. Im Falle der  $B_3C_3$ - und der  $B_4C_4$ -Einheit liegen zwei, bei der  $B_4C_7$ - und der  $B_5C_8$ -Einheit vier  $\pi$ -Orbitale mittlerer Energie (ca. 9 eV) in der Mitte einer großen Energielücke. Dies ist eine typische Situation, bei der viele mögliche Orbitalbesetzungen mit partiell oder voll besetzten Orbitalen existieren.

Eine eindeutige Antwort auf die Frage, welche dieser möglichen Orbitalbesetzungen der wirklichen Situation in  $La_{15}B_{14}C_{19}$ ,  $Ce_{10}B_9C_{12}$  und  $Ce_5B_4C_5$  am nächsten kommen, liefert eine Analyse der Bänderstrukturen dieser Materialien, die nach dem EHTB-Formalismus (extended Hückel tight binding) berechnet wurden<sup>[16]</sup>. Es zeigte sich, daß bei allen diesen Verbindungen die Zustände in der Nachbarschaft (oberhalb und unterhalb) des Fermi-Niveaus ( $\epsilon_F$ ) aus einer Überlappung des unteren Bereichs des d-Bandes des Metalls mit Bändern resultieren, die von den mittleren MOs der  $B_3C_3$ -,  $B_4C_4$ -,  $B_4C_7$ - oder  $B_5C_8$ -Einheiten gebildet werden. Als Beispiel dafür ist in Abbildung 6 das DOS-Diagramm (density of states) von  $Ce_{10}B_9C_{12}$  gezeigt. Die Analyse der Zustände um  $\epsilon_F$  deutet auf eine erhebliche Beteiligung aller Komponenten (Ce,  $B_4C_4$  und  $B_5C_8$ ) hin. Die Beiträge von  $B_4C_4$  und  $B_5C_8$  kommen im wesentlichen vom  $3\pi_u$ - bzw.  $(4\pi_g + 4\pi_u)$ -Niveau. Das bedeutet, daß die Zwischenenergie der  $B_4C_4$ - und  $B_5C_8$ -Einheiten in  $Ce_{10}B_9C_{12}$  der Rechnung zufolge ungefähr zur Hälfte besetzt sind. Eine ähnliche Situation findet man für die anderen Ketten  $B_3C_3$ ,  $B_4C_4$  und  $B_4C_7$  in  $Ce_5B_4C_5$  und  $La_{15}B_{14}C_{19}$ . Dies führt zu den ungefähren formalen Ladungen  $(B_3C_3)^{7-}$ ,  $(B_4C_4)^{8-}$ ,  $(B_5C_6)^{9-}$  und  $(B_5C_8)^{9-}$ . Unter Annahme dieser Ladungen stehen die auf der Basis der für die isolierten Anionen berechneten EHMO-Mulliken-Überlappungspopulationen einigermaßen gut im Einklang mit den beobachteten Bindungslängen.

Eine Geometrieoptimierung mit ab-initio-Rechnungen<sup>[17]</sup> wurde auch bei  $(BC_2)^{5-}$ ,  $(B_3C_3)^{7-}$ ,  $(B_4C_4)^{8-}$ ,  $(B_5C_6)^{9-}$  und  $(B_5C_8)^{9-}$  durchgeführt, um die vorgeschlagene Zuordnung der Anionenladungen zu untermauern. Ein cumulenartiger Charakter (formale Doppelbindungen entlang der Ketten) wird für diese Ladungen bestätigt<sup>[18]</sup>. Wie bereits erwähnt, sind die Nichtmetallketten in diesen neuen Seltenmetallboridcarbiden nicht streng linear. Eine Abweichung von der Linearität ist bei organischen Cumulen- und Cumulenon-Molekülen gut bekannt<sup>[19]</sup> und ebenso, daß eine geringe Verbiegung dieser Moleküle nicht sehr viel Energie in Anspruch nimmt und bei längeren Ketten leichter möglich ist<sup>[19]</sup>. Dasselbe Phänomen könnte auch bei den Bor-Kohlenstoff-„Molekülen“ auftreten. Eine größere Verzerrung wird bei den längsten B-C-Ketten experimentell beobachtet. Zum Beispiel ändern sich die B-C-Abstände ab-initio-Rechnungen an einem gebogenen und einem linearen  $(BC_2)^{5-}$ -Ion zufolge fast nicht ( $d_{B-C}$  ca. 1.50 Å), und es konnte nur eine leichte Erhöhung der Gesamt-

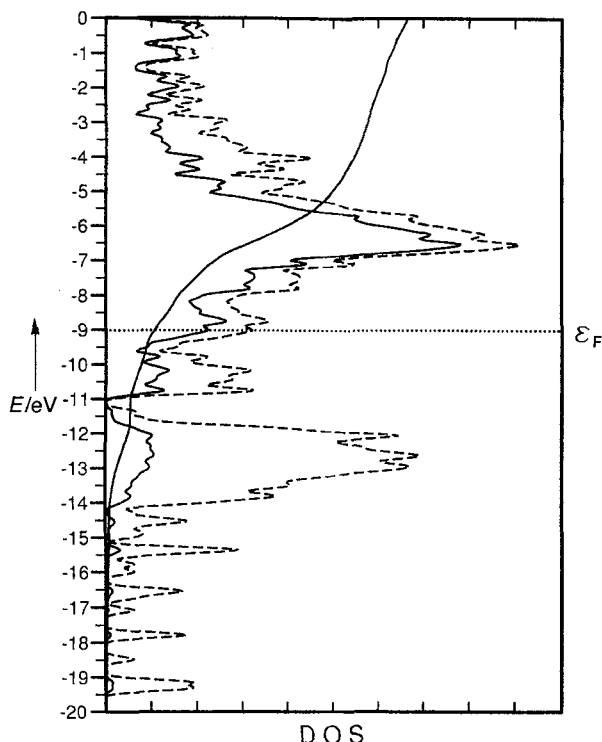


Abb. 6. Aus EHTB-Rechnungen erhaltene Gesamtzustandsdichte (durchgezogene Linie) und Beitrag des Metalls (gestrichelte Linie) in  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$ .

energie (0.59 eV) bei einem C-B-C-Biegungswinkel von  $150^\circ$  im Vergleich zu einem von  $180^\circ$  festgestellt werden<sup>[20]</sup>. Offenbar reichen geringe Einflüsse der umgebenden Metallmatrix aus, um eine leichte Verzerrung der B-C-Ketten zu ermöglichen, ohne ihre elektronische Struktur zu sehr zu modifizieren.

Bei der ersten Näherung nach einem ionischen Modell können  $\text{La}_{15}\text{B}_{14}\text{C}_{19}$ ,  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  und  $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$  also als  $(\text{La}^{1.73+})_{15}(\text{B}_4\text{C}_7)^{8-}[(\text{B}_5\text{C}_6)^{9-}]_2$ ,  $(\text{Ce}^{1.7+})_{10}(\text{B}_4\text{C}_4)^{8-}(\text{B}_5\text{C}_8)^{9-}$  bzw.  $(\text{Ce}^{2.4+})_{10}(\text{BC}_2)^{5-}(\text{B}_3\text{C}_3)^{7-}(\text{B}_4\text{C}_4)^{8-}(\text{C}_2^{4-})$  beschrieben werden. Ähnlich können  $\text{Sc}_2(\text{BC}_2)^{5-}$  bzw.  $(\text{Ce}^{2.8+})_3[(\text{BC}_2)^{5-}]_2(\text{C}_2)^{4-}$  geschrieben werden. Es ist bemerkenswert, daß alle  $\text{B}_x\text{C}_y$ -Anionen isoelektronisch zu cumulen- oder carbinartigen  $\text{C}_x^{4-}$ -Ionen sind und die Oktettregel erfüllen; einige davon, wie  $\text{C}_2^{4-}$  und  $\text{C}_3^{4-}$ , wurden im Festkörper charakterisiert<sup>[10]</sup>. Die Frage nach der Stabilität von Seltenerdmetall-Bor-Kohlenstoff-Phasen, die oligomere oder polymere Ketten mit mehr als 13 Atomen enthalten, bleibt offen<sup>[21]</sup>.

Eine signifikante kovalente Wechselwirkung tritt zwischen der Gerüststruktur aus Metallzentren und den Bor-Kohlenstoff-Einheiten auf. Dies zeigt sich zum Beispiel durch die signifikante Metallbeteiligung unterhalb von  $\epsilon_F$  in den Zuständen, die von den besetzten Niveaus der Anionen  $(\text{BC}_2)^{5-}$ ,  $(\text{B}_3\text{C}_3)^{7-}$ ,  $(\text{B}_4\text{C}_4)^{8-}$ ,  $(\text{B}_5\text{C}_6)^{9-}$  und  $(\text{B}_5\text{C}_8)^{9-}$  erzeugt werden (siehe z.B.  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  in Abb. 6). Es findet eine Elektronenübertragung in die leeren Niveaus des metallischen d-Bandes statt. Dies reduziert zum Teil die negative Ladung der in der Metallmatrix befindlichen Bor-Kohlenstoff-„Liganden“ und trägt so zu deren Stabilisierung bei<sup>[22]</sup>.

Da die Metallatome nicht vollständig oxidiert sind und deren Bandstrukturen dieselben Merkmale zeigen, wie in Abbildung 6 für  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  beschrieben, erwartet man für alle diese neuen Materialien metallische Eigenschaften<sup>[23]</sup>. Sie sind nicht supra-

leitend, obwohl um  $\epsilon_F$  metallische und nichtmetallische Zustände koexistieren, die Supraleitung ermöglichen könnten, wie bei  $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ <sup>[4]</sup> oder  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ <sup>[24]</sup>.

Eingegangen am 25. März 1996 [Z 8971]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Borverbindungen · Kohlenstoffverbindungen · Lanthanoidverbindungen

- [1] F. Wütkar, S. Kahlal, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, J. Bauer, P. Rogl, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 251.
- [2] Siehe zum Beispiel: F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101.
- [3] J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, J. Bauer, *J. Less-Common Met.* **1990**, *158*, 239. Siehe auch: A. C. Switendick, *10th Int. Conf. Solid Compd. Trans. Elem.*, Münster, 21.–25. März 1991.
- [4] J. Bauer, O. Bars, *J. Less-Common Met.* **1982**, *83*, 17. Siehe auch J. Bauer, O. Bars, *ibid.* **1983**, *95*, 267.
- [5] H. Mattausch, A. Simon, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1633.
- [6] Synthesen: Verschiedene, aus kommerziell erhältlichen, reinen Elementen hergestellte Pulvergemische wurden kalt gepreßt. Die Preßlinge wurden auf einem wassergekühlten Kupferofen unter gereinigtem Argon im Lichtbogen aufgeschmolzen. Dann wurden sie mehrmals umgedreht und erneut aufgeschmolzen, um Homogenität zu gewährleisten. Anschließend wurde vier Tage bei  $1000^\circ\text{C}$  unter Verwendung eines Hochfrequenzofens unter gereinigtem Argon getempert. Einkristalle von  $\text{La}_{15}\text{B}_{14}\text{C}_{19}$ ,  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  und  $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$  wurden aus langsam abgekühlten Proben erhalten. – Kristallographische Daten:  $\text{La}_{15}\text{B}_{14}\text{C}_{19}$ ,  $P2_1/c$ ,  $a = 8.671(3)$ ,  $b = 8.656(1)$ ,  $c = 19.953(8)$  Å,  $\beta = 94.45(1)^\circ$ ,  $V = 1493.2(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\mu = 210.53$  cm<sup>-1</sup>,  $R(F) = 0.036$ ,  $R_w(F) = 0.049$  (1941 beobachtete Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ ). –  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$ ,  $P4_12_1$ ,  $a = 8.4785(7)$ ,  $c = 25.350(4)$  Å,  $V = 1822.3(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 248.41$  cm<sup>-1</sup>,  $R(F) = 0.028$ ,  $R_w(F) = 0.039$  (1247 beobachtete Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ). –  $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$ ,  $Pna2_1$ ,  $a = 24.426(5)$ ,  $b = 8.4636(7)$ ,  $c = 8.5007(7)$  Å,  $V = 1757.3(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 257.59$  cm<sup>-1</sup>,  $R(F) = 0.040$ ,  $R_w(F) = 0.042$  (1755 beobachtete Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ). – Die Daten wurden bei Raumtemperatur auf einem CAD-4-Diffraktometer (Enraf-Nonius) mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å; Graphitmonochromator) erhalten. Die genauen Zellparameter wurden durch Kleinst-Quadrat-Verfeinerung der Einstellungswinkel von 25 Reflexen erhalten. Die Strukturen wurden mit MULTAN 11/82 [7] und anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Alle Rechnungen wurden mit den SDP-Programmen [8] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-402368 ( $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$ ), CSD-402387 ( $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$ ) und CSD-402390 ( $\text{La}_{15}\text{B}_{14}\text{C}_{19}$ ) angefordert werden.
- [7] P. Main, S. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, MULTAN 82, **1982**.
- [8] B. A. Frenz, Enraf-Nonius SDP-Plus Structure Determination Package, Version 3.0, Enraf-Nonius, Delft, Niederlande, **1985**.
- [9] Die Elementarzellparameter  $a$  und  $b$  von  $\text{La}_{15}\text{B}_{14}\text{C}_{19}$ ,  $a$  von  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  und  $b$  und  $c$  von  $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$  sind fast identisch und ähneln den von  $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$  [4]. Der Stapelparameter ( $c$  bei  $\text{La}_{15}\text{B}_{14}\text{C}_{19}$  und  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$ ,  $a$  bei  $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$ ) hängt nur von der Anzahl von Metallschichten ab (mit einem Abstand von jeweils ca. 3 Å), die erforderlich sind, um die Bor-Kohlenstoff-Anionen unterzubringen. Sie lassen sich, wie zum Beispiel bei  $\text{Sc}_3\text{C}_4$  [10], von der NaCl-Defektstruktur der Seltenerdmetallmonocarbide ableiten.
- [10] a) R. Pöttgen, W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 427; b) H.-J. Meyer, R. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *607*, 57.
- [11] Die Zuordnung der Elemente Bor und Kohlenstoff zu den Atompositionen erfolgte auf der Basis struktureller Betrachtungen und wurde durch unsere Rechnungen bestätigt.
- [12] F. Wütkar, S. Kahlal, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, J. Bauer, P. Rogl, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1248.
- [13] F. Wütkar, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, P. Rogl, J. Bauer, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1297.
- [14] J. K. Burdett, E. Canadell, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3971.
- [15] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397. Der Exponent ( $\xi$ ) und das Valenzschalen-Ionisierungspotential ( $H_{ii}$  in eV) betrugen 1.3 bzw. –15.2 für B 2s; 1.3 bzw. –8.5 für B 2p; 1.625 bzw. –21.4 für C 2s sowie 1.625 bzw. –11.4 für C 2p.
- [16] M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6093. Der Exponent ( $\xi$ ) und das Valenzschalen-Ionisierungspotential ( $H_{ii}$  in eV) betrugen 2.14 bzw. –7.67 für La 6s und 2.08 bzw. –5.01 für La 6p. Der Wert  $H_{ii}$  für La 5d wurde gleich –8.21 gesetzt. Eine Linearkombination von zwei Orbitalen des Slater-Typs mit den Exponenten  $\xi_1 = 3.78$ ,  $\xi_2 = 1.38$  mit den Geschwindigkeitskoeffizienten  $c_1 = 0.7765$ ,  $c_2 = 0.4586$  wurde verwendet, um die 5d-Atomorbitale von La darzustellen. Bei allen Berechnungen wurden die La-Parameter verwendet. Für die Berechnungen wurden die Kristallstrukturen von  $\text{La}_{15}\text{B}_{14}\text{C}_{19}$ ,  $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  und  $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$  verwendet.

- [17] M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzales, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian 92, Revision C, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992.
- [18] Die Geometrien wurden auf dem HF- und MP2-Niveau unter Verwendung eines 6-31G\*-Basissatzes optimiert. Um die Umgebung der Kationen nachzubilden, wurden die Berechnungen mit Na<sup>+</sup>-Ionen durchgeführt, die durch ein effektives Kern-Pseudopotential beschrieben wurden (siehe G. Frapper, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, F. Volatron, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12164).
- [19] Siehe zum Beispiel: C. Liang, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1873, zit. Lit.
- [20] G. Frapper, G. Boucekkine, B. Zouchoune, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] Die Synthese und Charakterisierung von eindimensionalem Carbin ist behauptet worden. Siehe zum Beispiel: a) A. M. Sladkov, *Sov. Sci. Rev. Sect. B* **1981**, *3*, 75; b) R. B. Heiman, J. Kleiman, N. M. Salansky, *Nature* **1983**, *306*, 164; c) K. Akagi, M. Nishiguchi, H. Shirakawa, Y. Furukawa, I. Harada, *Synt. Met.* **1987**, *17*, 557; d) K. Yamada, K. Kunishige, A. B. Sawaoka, *Naturwissenschaften* **1991**, *78*, 450, zit. Lit.
- [22] Die mit EHTB berechneten Nettoatomladungen sind wie folgt: (La<sup>1.19+</sup>)<sub>15</sub>(B<sub>4</sub>C<sub>7</sub>)<sub>6.67</sub> - [(B<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)<sub>5.59</sub>]<sub>2</sub> für La<sub>15</sub>B<sub>14</sub>C<sub>19</sub>, (Ce<sup>1.12+</sup>)<sub>10</sub>(B<sub>4</sub>C<sub>4</sub>)<sub>4.2</sub> - (B<sub>5</sub>C<sub>8</sub>)<sub>7.00</sub> für Ce<sub>10</sub>B<sub>3</sub>C<sub>12</sub> und (Ce<sup>1.33+</sup>)<sub>10</sub>(C)<sub>2.31</sub> - (BC<sub>2</sub>)<sub>2.72</sub> - (B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>)<sub>3.72</sub> - (B<sub>4</sub>C<sub>4</sub>)<sub>4.51</sub> für Ce<sub>5</sub>B<sub>4</sub>C<sub>5</sub>.
- [23] Vorläufige Messungen des spezifischen elektrischen Widerstands weisen darauf hin, daß La<sub>15</sub>B<sub>14</sub>C<sub>19</sub>, Ce<sub>10</sub>B<sub>3</sub>C<sub>12</sub> und Ce<sub>5</sub>B<sub>4</sub>C<sub>5</sub> gute metallische Leiter sind. Bei Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurde bis zu 2 K keine Supraleitfähigkeit beobachtet (H. Noël, persönliche Mitteilung).
- [24] Siehe zum Beispiel: a) J. K. Burdett, S. Sevov, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3857; b) J.-F. Halet, *ibid.* **1994**, *33*, 4173; c) G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6332.

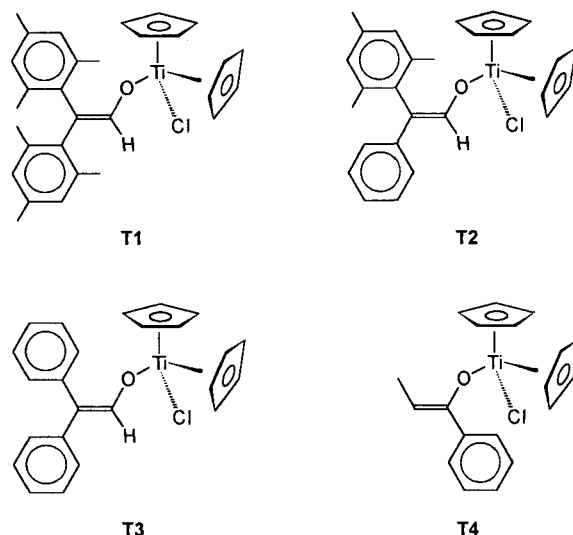
## Erste Charakterisierung eines Titanenolat-Radikalkations in Lösung – C-C-Bindungsknüpfung und Kinetik der mesolytischen Ti-O-Bindungsspaltung\*\*

Michael Schmitt\* und Rolf Söllner

Seit ihrer ersten erfolgreichen Verwendung im Jahre 1981<sup>[1]</sup> haben Titanenolate eine große Bedeutung als vielseitig einsetzbare Kohlenstoffnucleophile in stereoselektiven Aldol-<sup>[2]</sup> und Michael-Reaktionen<sup>[3]</sup> erlangt, was insbesondere darauf zurückzuführen ist, daß sie, verglichen mit Lithiumenolaten, höhere Stereoselektivitäten ermöglichen. Durch Einführung chiraler Liganden am Titan-Zentralatom konnten bei enantioselectiven Aldol-Reaktionen hervorragende Enantiomerenüberschüsse<sup>[4]</sup> erhalten werden. Überraschenderweise ist jedoch die Umpolung von Titanenolaten durch Einelektronenoxidation bislang völlig unbekannt<sup>[5]</sup>, obwohl die dabei erzeugten Radikalkationen interessante elektrophile Eigenschaften aufweisen sollten, die in C-C-Bindungsknüpfungen genutzt werden könnten, ähnlich wie Silyl-<sup>[6]</sup> und Stannyleneoether-Radikalkationen<sup>[7]</sup>. Wir berichten nun zum ersten Mal über Titanenolat-Radikalkationen in Lösung, ihre Charakterisierung durch Cyclovoltammetrie und ESR-Spektroskopie sowie die Kinetik der mesolytischen<sup>[8]</sup> Ti-O-Bindungsspaltung. Weiterhin zeigen

wir, daß oxidative C-C-Bindungsknüpfungen mit Titanenolaten möglich sind.

Angesichts ihrer Bedeutung in der organischen Synthese überrascht es, wie wenig über die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften von Titanenolaten bekannt ist. Dieser Datenmangel resultiert hauptsächlich daher, daß diese reaktiven Verbindungen normalerweise in situ hergestellt werden und bislang nur in sehr wenigen Fällen isoliert<sup>[9]</sup> wurden, was auf ihre enorme Hydrolyseempfindlichkeit zurückzuführen ist. Für unsere Untersuchungen an Radikalkationen waren daher stabile und reine Titanenolate eine Voraussetzung. Der Einsatz bekannter stabilisierender Strukturelemente, die schon beim Design einfacher, stabiler Enole<sup>[10]</sup> Verwendung gefunden hatten, löste dieses Problem, und wir konnten die sterisch abgeschirmten Modellverbindungen **T1** bis **T3** sowie die „sterisch unbelastete“ Verbindung **T4**<sup>[5a]</sup> herstellen. Die neuen Titanenolate **T1**–**T3**



wurden in analysenreiner Form als dunkelrote Feststoffe in 32 bis 53 % Ausbeute erhalten. Sie wurden aus den zugrundeliegenden stabilen Enolen oder Carbonylverbindungen durch quantitative Deprotonierung mit Natriumhydrid und anschließender Reaktion mit Titanocendichlorid in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur hergestellt.

Während **T4** unter strengem Feuchtigkeitsausschluß in Schlenkgeräten gehandhabt werden muß, sind die Verbindungen **T1**–**T3** gegenüber Hydrolyse bemerkenswert unempfindlich. So kann beispielsweise **T1** über drei Monate ohne nennenswerte Zersetzung an Luft gelagert werden.

In cyclovoltammetrischen (CV) Untersuchungen konnten bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s<sup>-1</sup> in Acetonitril irreversible Oxidationswellen der Titanenolate **T1**–**T4** erhalten werden (siehe Tabelle 1), die auf schnelle Folgereaktionen hin-

Tabelle 1. Oxidations-  $E_{pa}$  und Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}$  [V] der Titanenolate (Cyclovoltammetrie; Elektrolyt: Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat).

Titanenolat	$E_{pa}$ [a]	$E_{1/2}$
<b>T1</b>	+ 0.44	+ 0.50 [b]
<b>T2</b>	+ 0.44	
<b>T3</b>	+ 0.40	+ 0.49 [c]
<b>T4</b>	+ 0.54	

[a] In Acetonitril bei  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . [b] In Dichlormethan bei  $v = 100 \text{ V s}^{-1}$ . [c] In Dichlormethan bei  $v = 1000 \text{ V s}^{-1}$ . Alle Potentiale sind auf das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar bezogen.

[\*] Prof. Dr. M. Schmitt, Dipl.-Chem. R. Söllner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg  
Telefax: Int. + 931/888-4606  
E-mail: mjs@chemie.uni-wuerzburg.de

[\*\*] Chemie der elektroaktiven Schutzgruppen und Reaktionseinheiten, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347, Selektive Reaktionen metallaktivierter Moleküle) gefördert. Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Gescheidt, Basel, für die Unterstützung bei der Interpretation der ESR-Spektren. – 2. Mitteilung: [16]. Mesolytisch siehe Lit. [8].