

(dd, 1H, $^3J = 10.2$, 7.24 Hz, Se(O)CH=CH), 7.24 (dd, 1H, $^3J = 10.2$, $^5J = 0.9$ Hz, Se(O)CH=CH); **26c**: $\delta = 6.81$ (d, 1H, $^3J = 8.4$ Hz, SCH=CH), 7.01 (dd, 1H, $^3J = 8.4$, 9.6 Hz, SCH=CH), 7.22 (d, 1H, $^3J = 9$ Hz, Se(O)CH=CH), 7.36 (dd, 1H, $^3J = 9$, 9.6 Hz, Se(O)CH=CH).

[14] UV-Spektrum von 1,2-Diselenan: C. Djerassi, H. Wolf, E. Bunnenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4552–4561.

[15] N. P. Luthra, J. Odom in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1986**, S. 189–241.

Lanthanoidnitridoborate mit sechsgliedrigen B_3N_6 -Ring: $\text{Ln}_3\text{B}_3\text{N}_6^{**}$

Olaf Reckeweg und H.-Jürgen Meyer*

Nitridoborate der Lanthanoide enthalten BN_x -Einheiten, in denen Bor analog zur Struktur des hexagonalen Bornitrids ($\alpha\text{-BN}$) zur Bildung der Koordinationszahl drei tendiert. Die Koordinationszahl vier ist nur durch die kubische Form von Bornitrid belegt ($\beta\text{-BN}$). Die Koordinationszahl zwei tritt in Verbindungen vom Typ $\text{A}_3(\text{BN}_2)_2$ mit $\text{A} = \text{Ca}$, Sr oder Ba auf,^[1] die mit hexagonalem Bornitrid unter Druck ein Eutektikum bilden und dabei die Umwandlung von $\alpha\text{-BN}$ in dessen kubische Modifikation ($\beta\text{-BN}$) begünstigen.^[2] Die im $\text{A}_3(\text{BN}_2)_2$ -Strukturtyp vorliegenden BN_2^{3-} -Ionen (16 Elektronen) sind isoelektronisch und isostrukturell zu CO_2 . Analoge Zuordnungen lassen sich für die Paare BN_3^{6-} (24 Elektronen)^[3] und CO_3^{2-} sowie $\text{B}_2\text{N}_4^{8-}$ (34 Elektronen) und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ treffen.

Zu den interessanten Eigenschaften von Nitridoboraten der Lanthanoide zählen kleine Metall-Metall-Abstände und elektrische oder magnetische Eigenschaften. Die Verbindungen $\text{Ln}_3\text{B}_2\text{N}_4$ weisen für Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{La}$, Ce , Pr , Nd)^[4] ein Elektron pro Formeleinheit im Leitungsband auf.^[5] Diese Verbindungen sowie $\text{Ce}_3\text{B}_3\text{N}_6$ wurden als schwarze, kristalline Substanzen erhalten. Die Kristalle von $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$ waren farblos.

Die Strukturen der isostrukturellen Titelverbindungen $\text{Ln}_3\text{B}_3\text{N}_6$ ($\text{Ln} = \text{La}$ oder Ce) enthalten den sechsgliedrigen B_3N_6 -Ring mit drei exocyclischen Stickstoffatomen, der als ein Fragment aus einer Schicht der hexagonalen Struktur von BN angesehen werden kann. Die triklinen Kristallstrukturen $\text{Ln}_3\text{B}_3\text{N}_6$ sind recht kompliziert aus Lanthanoidatomen und B_3N_6 -Ring aufgebaut (Abbildung 1).^[6] Die B_3N_6 -Einheiten sind in Schichten bei $x = 0$ und 1 angeordnet. Zwei der drei kristallographisch unterschiedlichen Ln -Atome in der Struk-

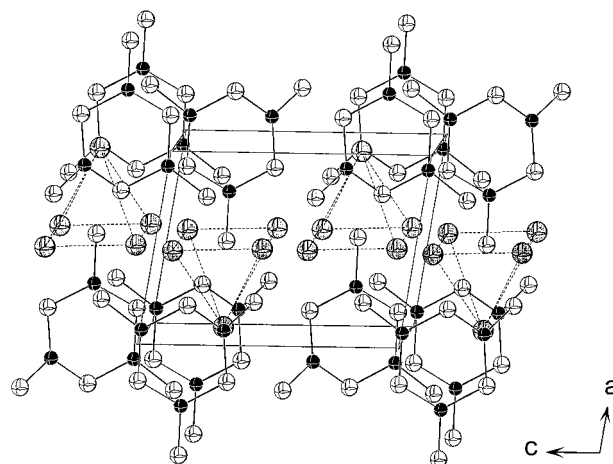


Abbildung 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Ln}_3\text{B}_3\text{N}_6$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Ce) mit sechsgliedrigen B_3N_6 -Ring.

tur bilden gewellte Schichten (in der Nähe von $x = 0.5$), die vom dritten Ln -Atom abwechselnd von oben und von unten überdacht sind. Daraus resultieren verzerrt quadratisch-pyramidale Anordnungen der Metallatome. In jeder dieser Anordnungen liegt ein exocyclisches N-Atom ($5 \times d(\text{La-N}) = 255\text{--}265\text{ pm}$, $5 \times d(\text{Ce-N}) = 252\text{--}263\text{ pm}$) der B_3N_6 -Ringe. Derartige quadratisch-pyramidale Metallkappen sind für die Koordinationen endständiger N-Atome verschiedenster Nitridoborationen typisch.^[5, 7] Die kürzesten Ln-Ln -Abstände von 355 pm für $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$ und von 350 pm für $\text{Ce}_3\text{B}_3\text{N}_6$ sind kleiner als diejenigen in den reinen Metallen (deren kürzeste Abstände bei 375 pm für La und bei 365 pm für Ce liegen). Ebenfalls kurze Metallabstände treten in den verwandten Strukturen LnBN_2 der kleineren Lanthanoiden ($\text{Ln} = \text{Pr}$, Nd , Sm , Gd) auf, deren Strukturen auf einem anderen Packungsprinzip beruhen.^[7] Das Nitridoborat-Teilgitter dieser Strukturen besteht aus B_3N_6 -Einheiten, die gemäß der Schichtenfolge von $\alpha\text{-BN}$ zu $[\text{B}_3\text{N}_6]^\infty$ -Säulen gestapelt sind.

Wie die berechnete elektronische Struktur von $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$ zeigt, sollten die Verbindungen $\text{Ln}_3\text{B}_3\text{N}_6$ mit Ln^{3+} -Ionen (transparente) Isolatoren mit Bandlücken in der Größenordnung von 4 eV sein (Abbildung 2).^[8] Die von uns erhaltenen Kristalle der Lanthanverbindung sind farblos, aber die der Cerverbindung sind schwarz. Als Erklärung für diese Beobachtung könnte die Annahme dienen, daß die Cerionen nicht die Konfiguration für Ce^{3+} ($[\text{Xe}]4f^5d^0$), sondern den Zustand $\text{Ce}^{4+}(e^-)$ ($[\text{Xe}]4f^5d^1$) einnehmen. Gemäß dieser Annahme würde sich das zusätzliche Elektron im Leitungsband befinden. Die erwarteten Ionenradien (für die Koordinationszahl acht) betragen für La^{3+} 118 pm und für Ce^{3+} 114 pm.^[9] Der deutlich kleinere Erwartungswert von 97 pm für Ce^{4+} läßt sich in der Struktur von $\text{Ce}_3\text{B}_3\text{N}_6$ nicht zuordnen, da die Ce -Nichtmetall-Abstände in $\text{Ce}_3\text{B}_3\text{N}_6$ um 1–5 pm kürzer sind als die korrespondierenden Abstände in $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$. Als Indikator für den Valenzzustand kann statt der effektiven Ionengröße auch das Zellvolumen dienen. Die Verringerung des Molvolumens im Trend der Lanthanoidenkontraktion von LaBN_2 ($V_m = 30.5\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$) nach CeBN_2 ($V_m = 29.7\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$) ist aber nicht stark genug, um eine Schrumpfung durch die Beteiligung der $[\text{Xe}]4f^5d^1$ -Konfigu-

[*] Prof. Dr. H.-J. Meyer

Institut für Anorganische Chemie
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen
Fax: (+49) 7071-29-5702
E-mail: juergen.meyer@uni-tuebingen.de

Dr. O. Reckeweg
Box 91, Baker Laboratory, Department of Chemistry
Cornell University, Ithaca, NY 14853–1301 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch Sachmittel unterstützt. Wir danken Frau B. Dollmann und der Fa. Stoe (Darmstadt) für die Datensammlung mit dem IPDS.

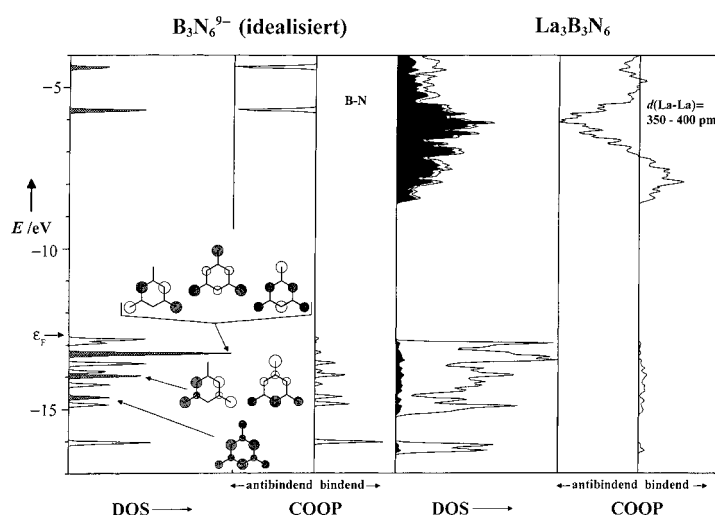


Abbildung 2. Links: Zustandsdichte (DOS) einer idealisierten $B_3N_6^{9-}$ -Struktur (D_{3h} , $d(B-N) = 148$ und 145 pm). Zustände mit π -Symmetrie sind kreuzschraffiert gezeichnet, die zugehörigen Molekülorbitale mit π -Symmetrie sind graphisch dargestellt. Für die bindenden, nichtbindenden und antibindenden B-N-Wechselwirkungen der $B_3N_6^{9-}$ -Einheit ist die B-N-Überlappungspopulation (COOP) dargestellt. Rechts: Berechnete Zustandsdichte (DOS) von $La_3B_3N_6$ (La-Anteile zur gesamten Zustandsdichte von $La_3B_3N_6$ sind schwarz gezeichnet) und La-La-Überlappungspopulation (COOP). Für $La_3B_3N_6$ liegt das Fermi-Niveau oberhalb des bindenden B_3N_6 -Blocks (bei etwa -12.7 eV).

ration zu rechtfertigen.^[10] Ob und welche Cerionen im vierwertigen Zustand vorliegen, wird sich durch andere Untersuchungsmethoden herausfinden lassen.^[11]

Die Abweichung der B_3N_6 -Ringe von ihrer idealen Symmetrie (D_{3h}) ist erheblich (C_s). Die B-N-Abstände im sechsgliedrigen Ring (146 – 150 pm, Mittelwert 148 pm) sind etwas länger als die mit den endständigen N-Atomen (144 pm). Im hexagonalen BN betragen die B-N-Abstände 145 pm und in Borazin ($B_3N_3H_6$)^[12] sowie Tris(dimethylamino)borazin ($(NHBNMe_2)_3$)^[13] 143 pm. Borazin weist wie Benzol sechs π -Elektronen auf. Bedingt durch die Unterschiede zwischen Bor und Stickstoff hinsichtlich Elektronegativität und Größe besteht für Borazin nur eine eingeschränkte Delokalisierung der sechs π -Elektronen, womit die spontanen Additionsreaktionen mit HX oder X_2 (X = Halogen) erklärt werden.^[14] Die $B_3N_6^{9-}$ -Einheit weist neun p-Orbitale zur Bildung von π -Bindungen auf. Es resultieren drei bindende Kombinationen, ähnlich wie in Borazin, drei nichtbindende (diese sechs Kombinationen sind in Abbildung 2 gezeigt) und drei antibindende.^[15] Die nichtbindenden Zustände können als freie Elektronenpaare der Stickstoffatome betrachtet werden und sind gruppentheoretisch einem a- und einem e-Zustand zuzuordnen, die bei annähernd gleicher Energie liegen. Für die exocyclischen Stickstoffatome eines idealisierten $B_3N_6^{9-}$ -Ions ergibt unsere MO-Rechnung^[15] erwartungsgemäß eine größere negative Ladung (-2.3) als für die Stickstoffatome im sechsgliedrigen Ring (-1.8). Die Ringkonformation oder -deformation unterliegt im Festkörper aber nicht nur dem Kriterium minimaler Energie für die B_3N_6 -Einheit, sondern auch der Anforderung, eine möglichst dichte Anordnung von B_3N_6 -Einheiten und Ln-Atomen in der Struktur zu bilden, wie wir anhand der Sesselkonformation der B_3N_6 -Einheit in der Struktur von $La_5B_4N_9$ und der nahezu planaren Anordnung in

den Strukturen von $LnBN_2$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Gd$) erkennen.^[5, 7]

In der B_3N_6 -Einheit von $Ln_3B_3N_6$ ($Ln = La, Ce$) liegt nur an einem Boratom eine planare Anordnung vor. Die Ringverzerrung ist wesentlich stärker als im festen Borazin (C_2 -Symmetrie),^[12, 16] hat aber nur wenig Einfluß auf die elektronische Struktur von $La_3B_3N_6$.^[8] Die besetzten Energiezustände einer idealisierten $B_3N_6^{9-}$ -Struktur (D_{3h}) lassen sich auf die berechnete Zustandsdichte der Realstruktur von $La_3B_3N_6$ übertragen. Einige dieser Energiezustände spalten für die reale B_3N_6 -Einheit in $La_3B_3N_6$ auf, wie z. B. die zweifach entartete σ -Kombination bei -16 eV. Werden die Wechselwirkungen mit den La-Atomen berücksichtigt, so werden einige Energiezustände bedingt durch Ln- B_3N_6 -bindende-Wechselwirkungen abgesenkt (Abbildung 2). Das Leitungsband wird von den Metallzuständen dominiert und enthält nur geringe Orbitalbeimischungen der Nichtmetallatome. Eine ionische Beschreibung mit $B_3N_6^{9-}$ -Ionen erscheint auch aufgrund der großen Bandlücke zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband formal gerechtfertigt. Eine Analyse der La-La-Überlappungspopulationen in der Struktur weist bindende Zustände im Leitungsband aus (siehe COOP in Abbildung 2, rechts). Demnach sollte es nicht nur

möglich sein, daß Cer in $Ce_3B_3N_6$ als vierwertiges Ion auftritt, sondern auch daß die Verbindungen $Ln_3B_3N_6$ reduzierbar sind.

Wie auch das Borazin könnten die Verbindungen $Ln_3B_3N_6$ mit der B_3N_6 -Einheit geeignete Kandidaten für Additionsreaktionen in Lösung sein. Ein weiterer interessanter Aspekt wäre die Verwendung von $Ln_3B_3N_6$ für die Konvertierung von hexagonalem BN in seine kubische Modifikation.^[12]

Experimentelles

Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Metallnitridoboraten ist die direkte Reaktion von Metallnitrid mit α -BN. Zu diesem Zweck wurde zunächst CeN durch eine Reaktion von Cer-Metall (Strem, 99.9%) im Ammoniak-Strom hergestellt (bei 1027 K, 24 Stunden). LaN wurde käuflich erworben (Alfa, 99%). Hexagonales Bornitrid (ABCR, 99.8%) wurde vor der Verwendung (bei 675 K) im Vakuum ausgeheizt. Als Flußmittel wurde $CaCl_2$ eingesetzt (4 h bei $400^\circ C$ im HCl-Strom getrocknet). Alle verwendeten Reagentien und Reaktionsbehälter wurden in einem Handschuhkasten unter trockenem Argon gehandhabt.

Die Darstellung von $Ln_3B_3N_6$ erfolgte durch Reaktionen von LnN ($Ln = La$ oder Ce) mit α -BN (im molaren Verhältnis $1:5:1$) bei 1500 K in einer Schmelze aus $CaCl_2$. Als Reaktionsbehälter dienten im Lichtbogen verschweißte Tantalampullen (Fa. Plansee), die zum Schutz gegen Oxidation in evakuierte Quarzglasampullen eingeschmolzen wurden. Als Produkte entstanden farblose Einkristalle von $La_3B_3N_6$ und schwarze Einkristalle von $Ce_3B_3N_6$ mit unregelmäßigen Formen.

Eingegangen am 4. Dezember 1998 [Z12749]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1607–1609

Stichwörter: Elektronenstruktur • Festkörperstrukturen • Lanthanoide • Materialwissenschaften • Nitridoborate

- [1] H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 262–265; M. Wörle, H. Meyer zu Altenschildesche, R. Nesper, *J. Alloys Compd.* **1998**, 264, 107–114; F. E. Rohrer, Dissertation, ETH Zürich, **1997**; O. Reckeweg, Dissertation, Universität Tübingen, **1998**.
- [2] T. Sato, T. Endo, S. Kashima, O. Fukunaga, M. Iwata, *J. Mater. Sci.* **1983**, 18, 3054–3062.
- [3] J. Gaude, P. L'Haridon, J. Guyader, J. Lang, *J. Solid State Chem.* **1985**, 59, 143–148.
- [4] P. Rogl, H. Klesnar, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73, 2634–2639.
- [5] O. Reckeweg, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] Strukturdaten $\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$: farbloser Kristall, Triklin, $P\bar{1}$, $Z=2$, $a=661.3(1)$, $b=687.0(1)$, $c=779.8(1)$ pm, $\alpha=106.06(1)$, $\beta=90.55(1)$, $\gamma=115.63(1)^\circ$; $V=303.5 \times 10^6$ pm³, $2\theta_{\text{max}}=62^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=71.073$ pm), Graphit-Monochromator, CAD4 (ω -scan), $T=293$ K, 2361 gemessene Reflexe, LP-Korrektur, 7 ψ -Scans, SHELX-97, 64 Parameter (B und N isotrop verfeinert), Restelektronendichte $5.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $R1=0.030$ für 1657 $F_o > 4\sigma(F_o)$ und 0.041 für alle 1915 Daten, $wR2=0.069$, $\text{GOF}=1.09$. $\text{Ce}_3\text{B}_3\text{N}_6$: schwarzer Kristall, triklin, $P\bar{1}$, $Z=2$, $a=658.3(4)$, $b=677.5(5)$, $c=773.0(5)$ pm, $\alpha=106.05(8)$, $\beta=90.73(8)^\circ$, $\gamma=115.52(8)^\circ$, $V=295.5 \times 10^6$ pm³, $2\theta_{\text{max}}=66^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda=71.073$ pm), Graphit-Monochromator, Stoe-IPDS (φ -Scan), $T=293$ K, 3864 gemessene Reflexe, LP-Korrektur, X-Shape, SHELX-97, 110 Parameter, Restelektronendichte $3.6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, $R1=0.033$ für 1830 $F_o > 4\sigma(F_o)$ und 0.036 für alle 1966 Daten, $wR2=0.086$, $\text{GOF}=1.07$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-410417 ($\text{Ce}_3\text{B}_3\text{N}_6$) und -410598 ($\text{La}_3\text{B}_3\text{N}_6$) angefordert werden.
- [7] P. Rogl, H. Klesnar, *J. Solid State Chem.* **1992**, 98, 99–104.
- [8] Extended-Hückel-Methode: Programmpaket BICON-CEDiT von M. Brändle, R. Rytz, G. Calzaferri, Universität Bern, **1997**.
- [9] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [10] In der Reihe der Lanthanoide $\text{Ln}_3\text{B}_3\text{N}_4$ wurde für $\text{Ln}=\text{Ce}$ eine Volumen-anomalie angenommen, die auf die Gegenwart von Ce^{4+} zurückgeführt wurde (vgl. Lit. [4]).
- [11] Alternativ zum Konfigurationsübergang könnten Defekte in der Struktur von $\text{Ce}_3\text{B}_3\text{N}_6$ das Auftreten schwarzer Kristalle hervorrufen. Zur Gemischtvalenz von Sm_3S_4 siehe: H. Heim, H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 2084–2092.
- [12] R. Boese, A. H. Maulitz, P. Stellberg, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1887–1889.
- [13] H. Hess, B. Reiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 381, 91–102.
- [14] P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 49–69.
- [15] Programmpaket CACAO: C. Mealli, D. M. Proserpio, *J. Chem. Educ.* **1990**, 67, 399–402.
- [16] Die Struktur des $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ -Moleküls am globalen Minimum ist D_{3h} -symmetrisch: F. Ramondo, L. Bencivenni, G. Portalone, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1991**, 236, 29–39.

Die Chemie von C_{84} : Trennung von drei Konstitutionsisomeren des Fulleren C_{84} und der Enantiomere von D_2 - C_{84} durch die „Bingel-Retro-Bingel“-Strategie**

Jeanne Crassous, José Rivera, Nicolette S. Fender, Lianhe Shu, Luis Echegoyen,* Carlo Thilgen, Andreas Herrmann und François Diederich*

Obwohl es sich bei C_{84} um das dritthäufigste Fulleren handelt,^[1] ist seine Chemie noch so gut wie unerforscht. Computerstudien haben gezeigt, daß bei diesem höheren Fulleren theoretisch 24 der Regel isolierter Fünfringe (isolated pentagon rule, IPR) gehorchende Konstitutionsisomere möglich sind, von denen ein D_2 - und ein D_{2d} -symmetrisches die stabilsten sind.^[2] Diese beiden Isomere sind in der Tat die Hauptkomponenten der C_{84} -Fraktion von Fullerenruß, und das Verhältnis D_2 - C_{84} : D_{2d} - C_{84} beträgt ca. 2:1. Ihre chromatographische Trennung erwies sich als äußerst schwierig, und mehrere Jahre lang konnten sie nur als Mischung isoliert und ¹³C-NMR-spektroskopisch^[3] oder mit anderen Methoden charakterisiert werden. Die erfolgreiche Trennung durch recyclingende HPLC und die vollständige Charakterisierung dieser beiden Isomere wurden erst kürzlich von Shinohara und Mitarbeitern beschrieben.^[4] Die Struktur des D_{2d} -Isomers wurde eindeutig von Balch et al. bewiesen, indem sie die Komplexverbindung $[(\eta^2\text{-}D_{2d}\text{-}\text{C}_{84})\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2] \cdot 4\text{C}_6\text{H}_6$ als bisher einziges charakterisiertes Derivat eines C_{84} -Isomers synthetisierten und seine Kristallstruktur lösten.^[5] Obwohl beim D_2 -symmetrischen Hauptisomer vier mögliche Strukturen mit den ¹³C-NMR-Daten übereinstimmen,^[3, 4] liegt aufgrund der Erfahrung mit den Isomeren eines anderen höheren Fulleren, C_{78} ,^[6] und aufgrund der vorläufigen 2D-NMR-Daten (INADEQUATE) der C_{84} -Isomere^[7a] die Vermutung nahe, daß in allen veröffentlichten Arbeiten das Rechnungen zufolge energetisch tiefstliegende Isomer isoliert wurde. Untersuchungen der C_{84} -Fraktion von Fullerenruß

[*] Prof. L. Echegoyen, Dr. N. S. Fender, Dr. L. Shu

Department of Chemistry
University of Miami
Coral Gables, FL 33124 (USA)
Fax: (+1) 305-284-4571
E-mail: echegoyen@miami.edu

Prof. Dr. F. Diederich, Dr. C. Thilgen, Dr. A. Herrmann
Laboratorium für Organische Chemie
ETH-Zentrum
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1109
E-mail: diederich@org.chem.ethz.ch

Dr. J. Crassous
Laboratoire de Stéréochimie et Interactions Moléculaires
Ecole Normale Supérieure de Lyon
46, Allée d'Italie, F-69364 Lyon Cédex 07 (Frankreich)

Prof. J. Rivera
Department of Chemistry
Pontifical Catholic University of Puerto Rico
Ponce, Puerto Rico 00731 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, von der US National Science Foundation (CHE-9313018) und von der Hoechst AG unterstützt. Wir danken Prof. A. Collet (Lyon) für seine Unterstützung und Dr. Monica Šebova für die NMR-Messungen.