

- [2] a) B. K. Keppler, C. Friesen, H. Vongerichten, E. Vogel in *Metal Complexes in Cancer Chemotherapy* (Hrsg.: B. K. Keppler), VCH, Weinheim, **1993**, S. 297–323; b) P. Köpf-Maier, H. Köpf in *Metal Compounds in Cancer Therapy* (Hrsg.: S. P. Fricker), Chapman & Hall, London, **1994**, S. 109–146; c) C. Christodoulou, D. Ferry, D. Fyfe, A. Young, J. Doran, G. Sass, A. Eliopoulos, T. Sheehan, D. J. Kerr, *Proc. 88th Annu. Meeting Am. Assoc. Cancer Res.* **1997**, 38, 222; d) S. G. Ward, R. C. Taylor in *Metal-based Antitumor Drugs* (Hrsg.: M. F. Gielen), Freund, London, **1988**, S. 1–54.
- [3] a) P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 171–185; b) *Transition-Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic, and Antimony Ligands* (Hrsg.: C. A. McAuliffe), Wiley, New York, **1973**; c) C. A. McAuliffe, W. Levason, *Phosphane, Arsenine, and Stibine Complexes of Transition Elements*, Elsevier, New York, **1979**; d) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 363–368.
- [4] a) K. Drauz, A. Kleeman, J. Martens, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 590–613; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 584–608; b) A. Mori, H. Abe, S. Inoue, *Appl. Organomet. Chem.* **1995**, 9, 189–197; c) P. Kvintovics, B. R. James, B. Hail, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1810–1811; d) H. Brunner, B. Reiter, G. Riepl, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1130–1354.
- [5] a) B. L. Iverson, S. A. Iverson, V. A. Roberts, E. D. Getzoff, J. A. Tainer, S. J. Benkovic, R. A. Lerner, *Science* **1990**, 249, 659–662; b) L. A. Regan, *Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1993**, 22, 257–281; c) J. T. Kellis, Jr., F. H. Arnold, *BioTechnology* **1991**, 9, 994–995.
- [6] a) T. Janáky, A. Juhász, Z. Rékási, P. Serföző, J. Pinski, L. Bokser, G. Srkalovic, S. Milovanovic, T. W. Redding, G. Halmos, A. Nagy, A. V. Schally, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, 89, 972–976; b) J. Pinski, A. V. Schally, T. Yano, K. Szepeshazi, G. Halmos, K. Groot, A. M. Comarau-Schally, S. Randulovic, A. Nagy, *Prostate (NY)* **1993**, 23, 165–178.
- [7] M. A. DeRosch, J. W. Brodack, G. D. Grummon, M. E. Marmion, D. L. Nosco, K. F. Deutsch, E. Deutsch, *J. Nucl. Med.* **1992**, 33, 850; b) A. M. Forster, A. E. Storey, K. R. Nagel, F. S. Brooker, B. Edwards, H. K. Gill, J. D. Kelly, M. McPartlin, *J. Nucl. Med.* **1992**, 33, 850.
- [8] Für aktuelle Übersichtsartikel und Artikel über radioaktiv markierte Biomoleküle siehe: a) S. R. Karra, R. Schibli, H. Gali, K. V. Katti, T. J. Hoffman, C. Higginbotham, G. L. Sieckman, W. A. Volkert, *Bioconjugate Chem.* **1999**, 10, 254–260; b) W. C. Eckelman, R. E. Gibson, *Nuclear Imaging in Drug Discovery, Development and Approval* (Hrsg.: H. D. Burns, R. F. Gibson, R. F. Dannals, P. K. S. E. Siegl), Birkhäuser, Basel, **1993**, S. 113–134; c) A. J. Fischman, J. W. Babich, J. W. Strauss, *J. Nucl. Med.* **1993**, 34, 2253–2263; d) A. R. Fritzberg, L. M. Gustavson, M. D. Hylarides, J. M. Reno, *Chemical and Structural Approaches to Rational Drug Design* (Hrsg.: D. B. Weiner, W. V. Williams), CRC Press, Boca Raton, FL, **1994**, S. 125–158; e) J. C. Reubi, *J. Nucl. Med.* **1995**, 36, 1825–1835; f) W. H. Brakker, R. Albert, C. Bruns, *Life Sci.* **1991**, 49, 1583–1591.
- [9] a) S. R. Gilbertson, G. Chen, M. McLoughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4481–4482; b) S. R. Gilbertson, X. Wang, G. S. Hoge, C. A. Klug, J. Schaefer, *Organometallics* **1996**, 15, 4678–4680.
- [10] a) K. V. Katti, H. Gali, D. E. Berning, C. J. Smith, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 9–17; b) D. E. Berning, K. V. Katti, C. L. Barnes, W. A. Volkert, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1658–1664; c) C. J. Smith, V. S. Reddy, K. V. Katti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1365–1370; d) D. E. Berning, K. V. Katti, C. L. Barnes, W. A. Volkert, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 907–911; e) D. E. Berning, K. V. Katti, C. L. Barnes, W. A. Volkert, A. R. Ketring, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2765–2769; f) C. J. Smith, V. S. Reddy, K. V. Katti, L. J. Barbour, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1786–1791; g) C. J. Smith, K. V. Katti, W. A. Volkert, L. J. Barbour, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3928–3935; h) C. J. Smith, K. V. Katti, C. Higginbotham, W. A. Volkert, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **1997**, 40(SI), 444–446; i) V. S. Reddy, K. V. Katti, C. L. Barnes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1301–1304; j) C. J. Smith, V. S. Reddy, K. V. Katti, *Chem. Commun.* **1996**, 2557–2558; k) V. S. Reddy, K. V. Katti, D. E. Berning, W. A. Volkert, A. R. Ketring, C. L. Barnes, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1753–1757; l) V. S. Reddy, K. V. Katti, W. A. Volkert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4459–4462; m) K. V. Katti, *Curr. Sci.* **1995**, 70, 219–225; n) K. V. Katti, V. S. Reddy, P. R. Singh, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 97–107; o) V. S. Reddy, K. V. Katti, C. L. Barnes, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 240, 367–370.
- [11] a) J. L. Cabioch, J. M. Denis, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 377, 227–233; b) E. C. Ashby, J. Prather, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 729.
- [12] a) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *Quantum Chemistry Programme*, Exchange Package No. 455, **1985**; b) H. Gali, K. V. Katti, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus – An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, Elsevier, New York, **1990**.
- [14] A. F. Wagner, E. Walton, G. E. Boxer, M. P. Pruss, F. W. Holly, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 5079–5081.

Eine Erklärung für die eigentümliche Elementstruktur von Indium**

Ulrich Häussermann,* Sergei I. Simak, Rajeev Ahuja, Börje Johansson und Sven Lidin

Indium gehört zu der kleinen Gruppe metallischer Elemente, die nicht in einer der dichten Kugelpackungsstrukturen fcc, hcp oder bcc kristallisieren. Seine innenzentrierte tetragonale (bct) Elementarzelle hat die Gitterkonstanten $a = 3.2525$ und $c = 4.9465 \text{ \AA}$ ^[1] und enthält zwei äquivalente Atome auf den Ecken und im Zentrum der Zelle. Die Struktur kann als verzerrte kubisch dichteste Kugelpackung veranschaulicht werden (Abbildung 1). Das c/a -Verhältnis

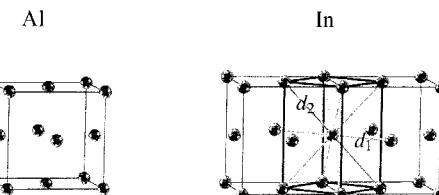


Abbildung 1. Die Struktur von tetragonalem Indium im Vergleich zur kubisch dichtesten Kugelpackung von Aluminium.

beträgt 1.5208 und ist damit größer als in der fcc-Struktur, in der es den Wert $\sqrt{2}$ hat, wenn man eine bct-Elementarzelle verwendet. Während jedes Atom in der fcc-Struktur regelmäßig kuboktaedrisch koordiniert ist, treten in der Struktur von Indium zwei unterschiedliche Abstände, d_1 und d_2 , zwischen nächsten Nachbaratomen auf (siehe Abbildung 1).

[*] Dr. U. Häussermann, Prof. S. Lidin

Department of Inorganic Chemistry, Stockholm University

S-10691 Stockholm (Schweden)

Fax: (+46) 8-152187

E-mail: ulrich@inorg.su.se

Dr. S. I. Simak

Department of Applied Physics

Chalmers University of Technology and Göteborg University

S-41296 Gothenburg (Schweden)

Dr. R. Ahuja, Prof. B. Johansson

Condensed Matter Theory Group, Physics Department

Uppsala University

S-75121 Uppsala (Schweden)

[**] Diese Arbeit wurde von der Schwedischen Forschungsgesellschaft (NFR) und der Göran-Gustafsson-Stiftung gefördert.

Warum kristallisiert Indium in dieser offener gepackten Struktur mit niedriger Symmetrie, während das leichtere homologe Element Aluminium die hochsymmetrische fcc-Struktur annimmt? In den frühen siebziger Jahren versuchten Heine und Weaire^[2] und später Hafner und Heine,^[3] diese Frage in schönen, auf der Pseudopotentialtheorie basierenden Arbeiten über die Stabilität von Elementstrukturen zu beantworten. Es zeigte sich, daß die Größe des ionischen Rumpfes von Indium die Instabilität der fcc-Struktur bewirkt. Die Resultate dieser Pseudopotentialuntersuchungen sind aber eher qualitativer Art, und der Erfolg ist im Fall von Indium sehr überraschend, da – wie im folgenden deutlich werden wird – die Stabilisierungsenergie, die Indium durch die Verzerrung der fcc-Struktur gewinnt, außerordentlich klein ist.

Die systematische Untersuchung der elektronischen Ursachen für das Auftreten von „ungewöhnlichen“, offen gepackten Metallstrukturen ist eine Herausforderung für Chemiker und Physiker, und verlässliche quantitative Resultate wurden erst in den letzten Jahren mit der Entwicklung sehr genauer „Full-potential“-Rechenmethoden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie möglich.^[4] Im folgenden wollen wir eine Erklärung für die unterschiedlichen Elementstrukturen von Indium und Aluminium auf der Basis von solchen ab-initio-full-potential-Rechnungen geben (siehe auch *Methoden*).

Wir begannen unsere Untersuchung mit der Berechnung der Gesamtenergieänderung für Aluminium und Indium als Funktion der tetragonalen Verzerrung der fcc-Struktur, indem wir das c/a -Verhältnis vom idealen Wert $\sqrt{2}$ zu kleineren und größeren Werten hin änderten und das Volumen den experimentellen Volumina gleichsetzten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 zusammengefaßt. Bei Aluminium, dessen Grundzustandsstruktur die fcc-Struktur ist,

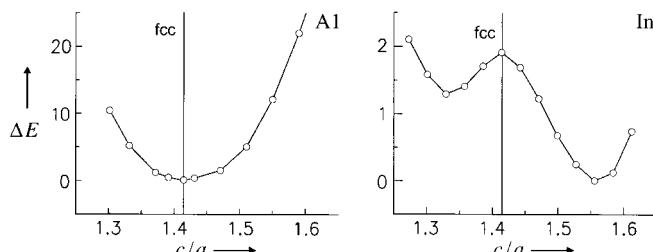


Abbildung 2. Die Gesamtenergie (in meV pro Atom) von Aluminium und Indium als Funktion des c/a -Verhältnisses bei den experimentellen Volumina V_0 . Man beachte die unterschiedlichen Energieskalen.

führt die tetragonale Verzerrung zu einer parabelförmigen Änderung der Gesamtenergie, wobei das Minimum für das c/a -Verhältnis der fcc-Struktur erhalten wird. Für Indium dagegen ergibt sich ein bemerkenswertes Resultat: Die Gesamtenergikurve zeigt ein Doppelminimum, und das lokale Maximum ist exakt an der Stelle, die der idealen fcc-Struktur entspricht. Dieses Verhalten erinnert an eine Peierls-Verzerrung oder an eine Jahn-Teller-Verzerrung bei Molekülverbindungen. Das tiefere Minimum bei einem c/a -Verhältnis von 1.55 (bei 0 K) entspricht der beobachteten Grundzustandsstruktur von Indium und stimmt sehr gut mit dem experimentellen Wert von 1.521 (bei 298 K) überein. Die

Stabilisierungsenergie gegenüber der fcc-Struktur ist extrem niedrig; sie ist kleiner 2 meV pro Atom, was einer Temperatur von etwa 20 K entspricht. Die Stabilisierung der hypothetischen, metastabilen Indiumstruktur mit einem c/a -Verhältnis von ca. 1.33 beträgt sogar nur ein Drittel dieses Wertes. Folglich sind die Energieänderungen bei der tetragonalen Verzerrung für Indium eine Größenordnung kleiner als für Aluminium.

Für die weitere Diskussion ist es nützlich, die Gesamtenergie in die Bandenergie und einen Anteil, der die restlichen Beiträge enthält, aufzuteilen. Die Bandenergie entspricht der Summe über alle besetzten Zustände und ist deshalb vom chemischen Standpunkt her sehr anschaulich. Die restlichen Beiträge setzen sich zusammen aus der elektrostatischen Wechselwirkung und der Austauschkorrelationsenergie. In Abbildung 3 ist das Ergebnis dieser

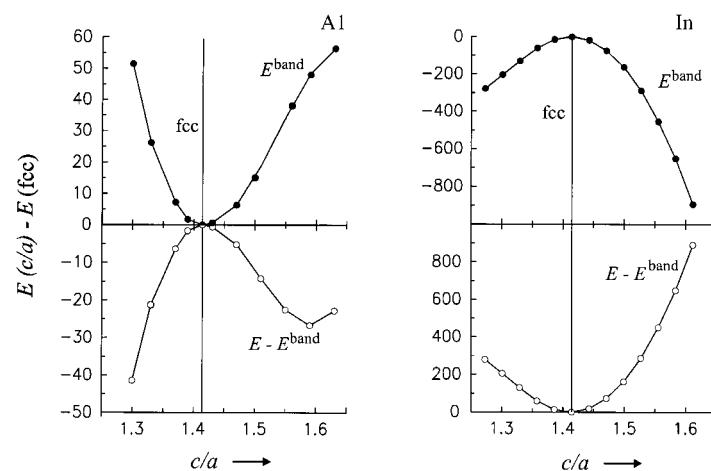


Abbildung 3. Aufteilung der Gesamtenergie (in meV pro Atom) von Aluminium und Indium in die Bandenergie E^{band} (ausgefüllte Kreise) und die Summe der restlichen Anteile $E - E^{\text{band}}$ (offene Kreise) als Funktion des c/a -Verhältnisses bei den experimentellen Volumina V_0 .

Aufteilung dargestellt. Für beide Elemente findet man, daß der Trend im Verlauf der Bandenergie bei der tetragonalen Verzerrung der fcc-Struktur mit dem der Gesamtenergie übereinstimmt: Für Aluminium wird ein relatives Minimum und für Indium ein relatives Maximum beim c/a -Verhältnis von $\sqrt{2}$ gefunden. Die Summen der restlichen Energiebeiträge zeigen ein entgegengesetztes Verhalten, weshalb man die Bandenergie als strukturbestimmend betrachten kann. Warum aber ändert sich die Bandenergie für Aluminium und Indium unterschiedlich bei einer tetragonalen Verzerrung der fcc-Struktur?

Aluminium und Indium gehören zur Gruppe der Triole (Borgruppe), die im Periodensystem an der Grenze zwischen den metallisch gebundenen Elementen mit ausschließlich dicht gepackten Kristallstrukturen und den kovalent gebundenen Tetraelen (Elementen der Kohlenstoffgruppe) mit der Diamantstruktur stehen. Die beiden elektronegativsten Triole, Bor und Gallium, haben deshalb Grundzustandsstrukturen mit großen kovalenten Bindungsanteilen. Beim Gang von der Alkalimetall- zur Kohlenstoffgruppe wird mit der zunehmenden Zahl an Valenzelektronen und der abnehmenden Größe der Energiedifferenz zwischen s- und p-Valenzzuständen die

Mischung (Hybridisierung) der s- und p-Bänder ein wichtiger Bestandteil der Bindung in den Elementen. Dieses s-p-Mischen wird erstmals am Halbmetall-Verhalten der Erdalkalimetalle Ca und Sr bemerkbar und führt schließlich zur Bandlücke am Fermi-Niveau bei den Tetrelen.^[6] Bei Aluminium und Indium machten wir nun die interessante Beobachtung, daß das Verhältnis der Anzahl an p- und s-Zuständen in den Muffin-tin-Kugeln (N_p/N_s) – berechnet als Funktion von c/a (Abbildung 4) – einen Verlauf aufweist, der

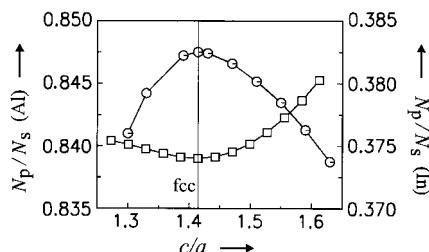


Abbildung 4. Verhältnis der Anzahl an p- und s-Zuständen in den Muffin-tin-Kugeln (N_p/N_s) als Funktion des c/a -Verhältnisses bei den experimentellen Volumina V_0 für Aluminium (○) und Indium (□).

dem der entsprechenden Bandenergien (Abbildung 3) entgegengesetzt ist: Das N_p/N_s -Verhältnis wird bei $c/a = \sqrt{2}$ maximal für Aluminium und minimal für Indium. Die offensichtliche Tendenz von Aluminium und Indium ist folglich, eine Grundzustandsstruktur zu bilden, in der die s-p-Mischung maximal ist (Al) bzw. durch Verzerrung erhöht wird (In). Dieser Befund paßt sehr schön zu unserer früheren Arbeit über die Stabilität von α -Ga relativ zu verzerrten Strukturalternativen. Bei dieser Untersuchung erhielten wir ebenfalls ein Maximum des N_p/N_s -Verhältnisses für die experimentell gefundene Grundzustandsstruktur und interpretierten dieses Ergebnis als Situation „maximaler Kovalenz“ in α -Ga.^[7]

Die Analyse des Orbitalcharakters der Bandstrukturen^[8] von fcc-Al und fcc-In (für ihre jeweiligen Grundzustandsvolumina) enthüllt den Grund für das unterschiedliche Verhalten von Aluminium und Indium bezüglich der tetragonalen Verzerrung der fcc-Struktur (Abbildung 5). Bei Aluminium treten kleine, lokale Bandlücken an den hochsymmetrischen k-Punkten auf, die eine Folge der Mischung des aufwärts laufenden s-Bandes mit einem abwärts laufenden p-Band sind. Die Wechselwirkung ist besonders groß entlang der reziproken Richtung N → P und führt bei P zu einer Bandlücke direkt am Fermi-Niveau. Bei Indium dagegen ist die s-p-Mischung zu schwach für das Bilden lokaler Bandlücken. Diese Unterschiede spiegeln sich natürlich auch in den Zustandsdichten der beiden Elemente wider (Abbildung 6). Bei niedriger Energie zeigen beide Metalle eine parabelförmige, elektronengasähnliche Verteilung der Zustände. Diese bekommt im Fall von Aluminium bei höherer Energie eine Feinstruktur, die von den kleinen Bandlücken an den hochsymmetrischen k-Punkten herrührt. Die s- und p-Beiträge zur Zustandsdichte sind relativ homogen verteilt. Bei Indium dagegen führen die stärker separierten 5s- und 5p-Bänder zu deutlichen Zacken in der Zustandsdichte, mit

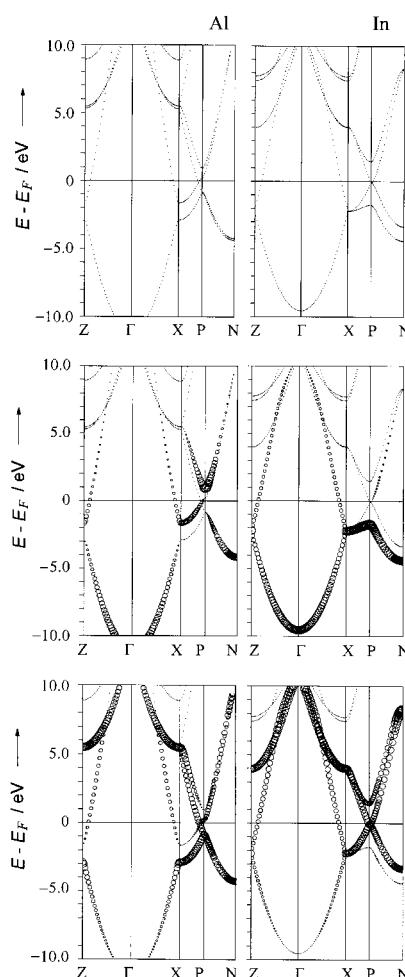


Abbildung 5. Bandstrukturen (oben) sowie ihr s- (Mitte) und p-Orbitalcharakter (unten) für fcc-Al und fcc-In bei den experimentellen Grundzustandsvolumina.^[8] Der Orbitalcharakter ist proportional der Größe der Kreise.

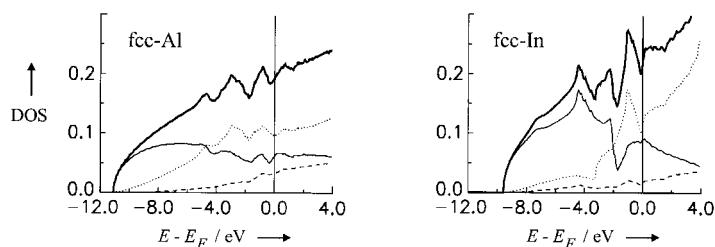


Abbildung 6. Die Gesamtzustandsdichte (DOS) (fettgedruckte Linie) sowie die Beiträge der s- (durchgezogene Linie), p- (gepunktet) und d-Zustände (gestrichelt) für fcc-Al und fcc-In bei den experimentellen Grundzustandsvolumina V_0 . Die Einheit der DOS ist Zahl der Elektronen pro eV.

einem großen Beitrag der p-Zustände unterhalb des Fermi-Niveaus.

Der unterschiedliche Verlauf von s- und p-Bändern ist eine Folge der unterschiedlichen Parität der Orbitale. Die Bänder können kreuzen, falls die Größe der Energiedifferenz zwischen den atomaren s- und p-Zuständen nicht zu groß und/oder die Dispersion der betreffenden Bänder ausgeprägt ist.^[9] Die Energien der p-Valenzorbitale sind für beide Metalle fast gleich: $\epsilon_{3p}(\text{Al}) = -5.984 \text{ eV}$, $\epsilon_{3p}(\text{In}) = -5.785 \text{ eV}$ ^[10]. Ein größerer Unterschied liegt bei den s-Valenzorbitalenergien

vor: $\varepsilon_{3s}(\text{Al}) = -9.582 \text{ eV}$, $\varepsilon_{5s}(\text{In}) = -10.122 \text{ eV}$. Das Ausmaß der Dispersion von Bändern ist hauptsächlich von der Größe der Überlappung zwischen den beteiligten Atomorbitalen abhängig, die wiederum eine Funktion der Größe der Atomorbitale relativ zum interatomaren Abstand ist. Die Erwartungswerte sind für die Al-Valenzorbitale $\langle r \rangle_{3s} = 1.37$ und $\langle r \rangle_{3p} = 1.82 \text{ \AA}$ und für die In-Valenzorbitale $\langle r \rangle_{5s} = 1.44$ und $\langle r \rangle_{5p} = 1.99 \text{ \AA}$.^[11] Vergleicht man diese Werte mit den Nächstenachbarnabständen in fcc-Al und fcc-In bei den experimentellen Grundzustandsvolumina ($d_{NN}(\text{Al}) = 2.86$, $d_{NN}(\text{In}) = 3.33 \text{ \AA}$), wird sofort deutlich, daß insbesondere die s-s-Überlappung in Indium bedeutend kleiner ist. Dies führt dazu, daß die Dispersion des In-s-Valenzbandes viel geringer ist als die des Al-Bandes. Beide Faktoren, die niedrigere s-Valenzorbitalenergie und die geringere Dispersion des s-Valenzbandes verhindern bei Indium eine bedeutende s-p-Mischung in der fcc-Struktur.

Die stabilisierende Wirkung der s-p-Mischung wurde von Burdett^[9] an einer eindimensionalen Kette aus Atomen mit einem s- und einem passenden p-Orbital als Modellsystem untersucht. Das Ergebnis ist schematisch in Abbildung 7 zusammengefaßt. Bei starker s-p-Mischung (Hybridisierung)

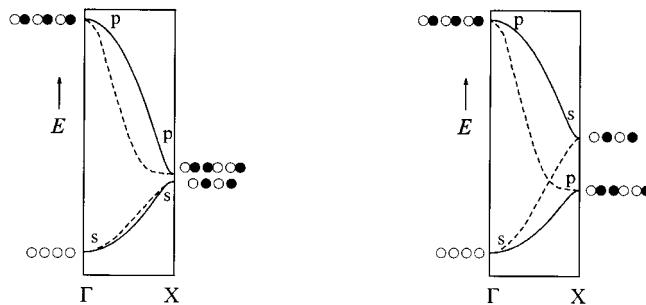


Abbildung 7. Schematische Bandstrukturen einer linearen Kette aus Atomen mit nur einem s- und einem p-Orbital bei starker (rechts) und schwacher s-p-Mischung (links; nach Lit. [9]). Die gestrichelten Linien geben den ungefähren Verlauf der nicht hybridisierten Bänder wieder. Die Orbitalkombinationen an den hochsymmetrischen k-Punkten sind angegeben.

wird die Energie der Zustände im oberen Teil des tieferliegenden Bandes abgesenkt; dabei verändert das Band seinen ausschließlich s-s-antibindenden Charakter in diesem Bereich und wird p-p-bindend. Das höherliegende Band dagegen wird ausschließlich antibindend. Folglich ist die eindimensionale Kette maximal stabil bei einer Elektronenzahl, die einem komplett gefüllten unteren Band entspricht.

Dieses einfache Bild ist von großer Bedeutung, um zu verstehen, warum welche Kristallstrukturen der metallischen Triele stabil sind, vorausgesetzt, die Bandenergie ist strukturbestimmend, d.h., die Bindung wird zu einem großen Teil vom tiefliegenden s-Valenzband beeinflußt. Man stelle sich eine dichtest gepackte Struktur mit nicht hybridisierten Bändern vor: Die Elektronenkonfiguration der Triele würde dann für viele Richtungen in der Brillouin-Zone zu einem vollständig gefüllten s-Valenzband führen, das einen großen antibindenden Beitrag in seinem oberen Teil aufweist. Diese Bindungssituation ist nicht besonders günstig. Daher versuchen die Triele, eine Struktur einzunehmen, in der die s-s-antibindenden Zustände für einen möglichst großen Teil der

Brillouin-Zone über das Fermi-Niveau angehoben werden, oder äquivalent ausgedrückt, in der möglichst viele Zustände mit p-Charakter unterhalb des Fermi-Niveaus zu liegen kommen (d.h., das Verhältnis N_p/N_s wird maximal). Aluminium kondensiert bei einem Volumen, bei dem ein starkes Mischen der s- und p-Bänder in der fcc-Struktur möglich ist, das zudem maximal ist gegenüber dem Mischen, das sich bei einer tetragonalen Verzerrung der dichtest gepackten Anordnung ergäbe. Indium dagegen kondensiert zu einem Volumen, bei dem nur ein relativ schwaches s-p-Mischen in der fcc-Struktur stattfinden kann. Die Verzerrung zu einer Struktur mit niedrigerer Symmetrie verbessert die Bindungssituation, da dadurch einige Atome näher zueinander zu liegen kommen und so die Wechselwirkung zwischen s- und p-Band zunimmt. Diese Hypothese wird durch ein von uns durchgeföhrtes Computerexperiment gestützt, in dem wir Aluminium auf ein Volumen von ungefähr $V/V_0 = 1.3$ expandierten. Bei diesem Volumen ist ein s-p-Mischen im Fall der fcc-Struktur beträchtlich eingeschränkt, da die Dispersion der Bänder nun viel kleiner ist. Man kann daher erwarten, daß fcc-Al sich verzerrt, um seine Bindungssituation durch das Bilden von s-p-hybridisierten Bändern zu verbessern. In der Tat fanden wir, daß die orthorhombische α -Ga-Struktur bei diesem expandierten Volumen stabiler ist als die hochsymmetrische fcc-Struktur.^[12]

Methoden

Wir berechneten die Änderung der Gesamtenergie von Aluminium und Indium als Funktion der tetragonalen Verzerrung der fcc-Struktur bei konstantem Volumen (dem experimentellen Grundzustandsvolumen $V_0(\text{Al}) = 16.617$ und $V_0(\text{In}) = 26.164 \text{ \AA}^3$ pro Atom) und verglichen dabei die Ergebnisse der „Full-potential-linearised-augmented-plane-wave“-(FLAPW)-Methode^[5a] mit denen der „Full-potential-linear-muffin-tin-orbital“(FP-LMTO)-Methode^[5b] (jeweils skalar relativistisch gerechnet). Bei den Full-potential-Methoden werden im Rahmen der Dichtefunktional-Näherung die Basisfunktionen, Elektronendichten und Potentiale ohne Approximation berechnet.

Im Fall der FLAPW-Rechnungen verwendeten wir einen Abbruchparameter $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$ von 10.0, was ungefähr 250 ebene Wellen für Indium und 170 für Aluminium ergab. Bei Aluminium wurde der Rumpf als [Ne]- und bei Indium als [Kr]-Konfiguration definiert; die In-4d-Zustände wurden als lokale Orbitale behandelt. Das Austauschpotential wurde gemäß Perdew und Wang^[5c] parametrisiert. Die Integration im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone (BZ) wurde mit der Tetraedermethode durchgeführt.

Bei den FP-LMTO-Rechnungen wurden für beide Metalle s-, p- und d-Basisfunktionen zur Konstruktion der Valenzbänder verwendet. Bei Indium enthielt der Basissatz zudem die 4d-Pseudorumpfzustände, was immer einen einzigen, vollständig hybridisierenden Basissatz zur Folge hatte. Das Austauschpotential wurde gemäß Hedin und Lundqvist^[5d] parametrisiert. Für die Integration im irreduziblen Teil der BZ wurden die speziellen k-Punkte genutzt und eine Gauß-Verschmierung von 20 mRy durchgeführt.

Für beide Full-potential-Methoden wurden alle erforderlichen Konvergenztests durchgeführt (z.B. Erhöhen der Zahl der k-Punkte für die Summierung über die BZ). Die mit beiden Methoden erhaltenen Energiedifferenzen ($E_{\text{ela}} - E_{\text{fcc}}$) und Bandstrukturen waren nahezu identisch. Die gezeigten Energiedifferenzen und Zustandsdichten stammen aus FP-LMTO-Rechnungen, die Bandstrukturen aus FLAPW-Rechnungen.

Eingegangen am 18. Januar 1999 [Z 12929]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2017–2020

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Aluminium · Bindungstheorien · Elementstrukturen · Indium

- [1] J. Donohue, *The Structure of the Elements*, Wiley, New York, **1974**.
- [2] V. Heine, D. Weaire, *Solid State Phys.* **1970**, 24, 249.
- [3] J. Hafner, V. Heine, *J. Phys. F* **1983**, 13, 2479.
- [4] P. Söderlind, O. Eriksson, B. Johansson, J. M. Wills, A. M. Boring, *Nature (London)* **1995**, 374, 524; R. Ahuja, O. Eriksson, J. M. Wills, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 280; S. I. Simak, U. Häussermann, I. A. Abrikosov, O. Eriksson, J. M. Wills, S. Lidin, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 1333.
- [5] a) Programm paket WIEN97: P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, *Program WIEN97: A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties* (K. Schwarz, Technische Universität Wien, Österreich), **1999** (ISBN 3-9501031-0-4); b) J. M. Wills, unveröffentlicht; J. M. Wills, B. R. Cooper, *Phys. Rev. B* **1987**, 36, 3809; c) J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244; d) L. Hedin, B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* **1971**, 4, 2064.
- [6] D. G. Pettifor, *Bonding and Structure of Molecules and Solids*, Clarendon Press, Oxford, **1995**.
- [7] U. Häussermann, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, S. Lidin, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 904.
- [8] Für die Berechnung der Bandstrukturen verwendeten wir eine bct-Elementarzelle mit dem c/a -Verhältnis $\sqrt{2}$. Folglich sind beide Nächstenachbarnabstände, d_1 und d_2 (Abbildung 1), gleich der Gitterkonstanten a , und im reziproken Raum sind die Richtungen Γ -Z und Γ -X entartet (Abbildung 5).
- [9] J. K. Burdett, *Chemical Bonding in Solids*, Oxford University Press, Oxford, **1995**.
- [10] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, National Bureau of Standards, Washington, DC, **1949**. ε_p wurde gleich der negativen experimentellen Ionisierungsenergie des p-Orbitals gesetzt; ε_s wurde aus ε_p durch Subtraktion der niedrigsten s → p-Anregungsenergie unter Erhaltung der Spinnmultiplizität errechnet.
- [11] J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* **1973**, 12, 311.
- [12] R. Ahuja, S. I. Simak, unveröffentlichte Ergebnisse.

Einblick in den Mechanismus der Saegusa-Oxidation: Isolierung eines neuartigen Palladium(0)-Tetraolefin-Komplexes

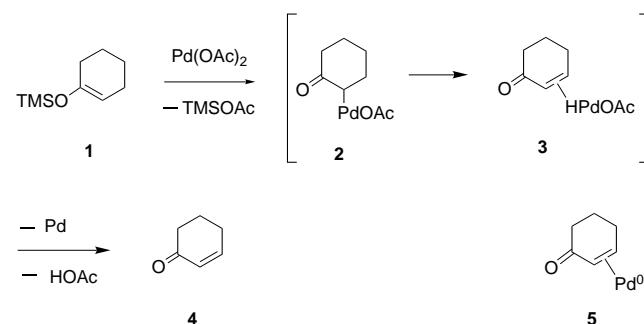
Stefanie Porth, Jan W. Bats, Dirk Trauner,
Gerald Giester und Johann Mulzer*

Dr. Gerd Sauer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Saegusa-Oxidation^[1] ist eine Standardmethode für die Umwandlung eines Silylenolethers **1** in das entsprechende α,β -Enon **4**. Das als Oxidationsmittel verwendete Palladium(II)-acetat wird in stöchiometrischer Menge eingesetzt. In Analogie zum Mechanismus der Wacker-Oxidation^[2] wird

* Prof. Dr. J. Mulzer, Dr. D. Trauner
Institut für Organische Chemie der Universität Wien
Währinger Straße 38, A-1090 Wien (Österreich)
Fax: (+43) 1-31367-2290
E-mail: mulzer@felix.orc.univie.ac.at
Dipl.-Chem. S. Porth, Dr. J. W. Bats
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt
Dr. G. Giester
Institut für Kristallographie der Universität Wien

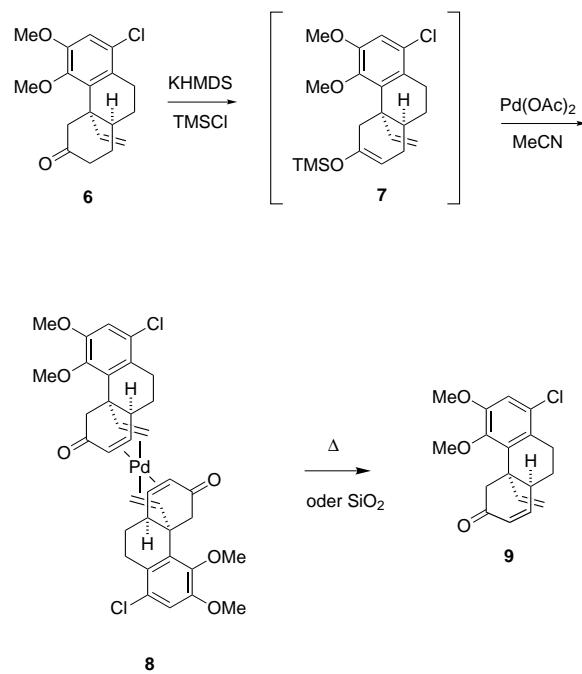
die Bildung eines Palladiumacetat-Addukts **2** postuliert, aus dem unter Abspaltung von HPdOAc der Komplex **3** und anschließend das Enon **4** gebildet werden (Schema 1). Wie



Schema 1. Postulierter Mechanismus der Saegusa-Oxidation. TMS = Trimethylsilyl.

wir jetzt fanden, kann jedoch bei geeigneter Substitution das Palladium im oxidierten Substrat als stabiler Pd⁰-Olefinkomplex (**5**) gebunden bleiben. Wir berichten hier über die erstmalige Isolierung und Charakterisierung eines solchen Komplexes (**8**).

Im Zusammenhang mit Synthesestudien zu Hasubanan-Alkaloiden^[3] wandelten wir das Keton **6** in den Silylenolether **7** um und setzten diesen den Bedingungen der Saegusa-Oxidation aus (Schema 2). Aus der Reaktionsmischung ließ



Schema 2. Bildung des Komplexes **8** bei der Saegusa-Oxidation von **7**.

sich der Palladiumkomplex **8** in reiner, kristalliner Form isolieren und durch NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie (siehe *Experimentelles*) sowie durch eine Ein-kristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisieren^[4] (siehe Abbildung 1). Bemerkenswerterweise entstand **8** nur in Form des C_2 -symmetrischen Diastereomers. Beim Erhitzen oder Be-