

- den, welche zu den Effekten in den Thermographieaufnahmen beitragen.
- [11] a) E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887–3897; b) O. M. Aagaard, R. J. Meier, F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7174–7182.
- [12] Für das Substrat/Katalysator-Aktivitäts-Screening wurden die Substrate in die Vertiefungen einer 96er-Polypropylen-Mikrotiterplatte gegeben (100 μ L Substrat pro Vertiefung). Die Temperaturkalibrierung wurde im Bereich von 25–35°C durchgeführt. Die Reaktion wurde durch die simultane Zugabe von 100 μ L einer der vier unterschiedlichen Katalysatorvorstufenlösungen (**1–4**) in Toluol (0.01M entsprechend einer Konzentration von 0.26 Mol-% Katalysatorvorstufe) bei 30°C zu jedem Substrat unter Verwendung einer Mehrkanalpipette initiiert (die Zugabe der Katalysatorvorstufenlösungen war innerhalb von 90 s beendet). Wie zuvor wurden die Temperaturänderungen in periodischen Abständen detektiert, wozu das Schütteln unterbrochen wurde. Die Detektionszeit betrug 5 s, was zu einem aus 250 Aufnahmen gemittelten Wärmebild führte.

Substituierte Diazadibenzoperylene: neue Funktionsbausteine für die supramolekulare Chemie**

Frank Würthner,* Armin Sautter und
Christoph Thalacker

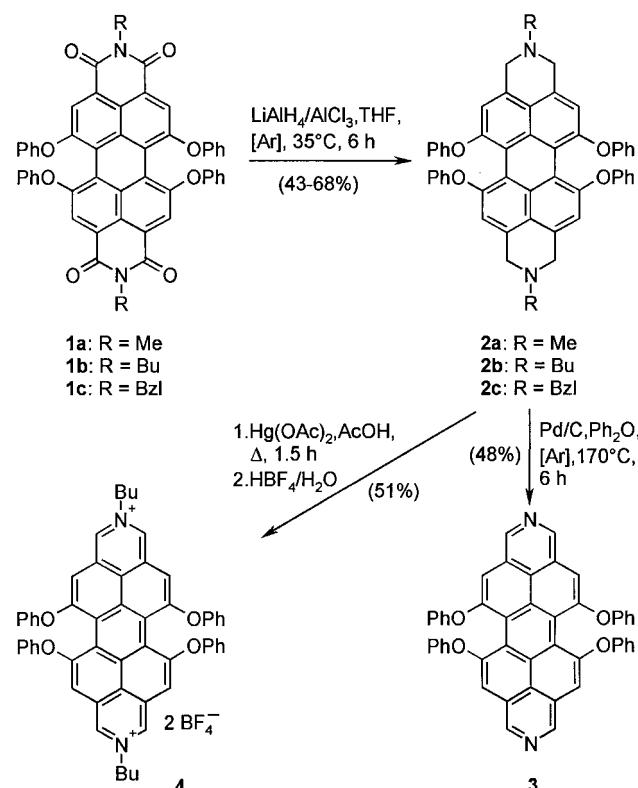
Professor Franz Effenberger zum 70. Geburtstag gewidmet

Der häufig bemühte Vergleich mit nichtkovalent organisierten Funktionseinheiten in der Natur weckt zunehmend das Verlangen nach Funktionalität in artifiziellen supramolekularen Strukturen. Hierfür werden Bausteine benötigt, die sowohl geeignet positionierte Rezeptorgruppen und ausreichende Löslichkeiten als auch optische oder elektrische Eigenschaften aufweisen. Zu den am häufigsten verwendeten Rezeptorgruppen in der supramolekularen Chemie zählen Lewis-basische Azaarene, die starke zwischenmolekulare Wechselwirkungen zu Carbonsäuren, Lewis-sauren Borverbindungen sowie Metallzentren bilden.^[1] Insbesondere mit ditopen Bausteinen wie Pyrazin, 4,4'-Bipyridin oder Diazapyren konnten Doppeldeckerkomplexe mit koordinierten Metalloporphyrinen, molekulare Quadrate mit ligandverbrückten Pd- und Pt-Ecken, Käfigstrukturen, polymere Assoziate und Netzwerke aufgebaut werden.^[2] Im Folgenden beschreiben wir die Synthese eines neuen „expandierten“ Bausteins, 5,6,12,13-Tetraphenoxy-2,9-diazadibenzo[cd,lm]-perylene **3**, und dessen funktionale und koordinative Eigenschaften.

[*] Dr. F. Würthner, Dipl.-Chem. A. Sautter, Dipl.-Chem. C. Thalacker
Abteilung Organische Chemie II
Universität Ulm
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)
Fax: (+49) 731-5022840
E-mail: frank.wuerthner@chemie.uni-ulm.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Ulmer Universitätsgesellschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium für F.W.) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Habilitandenstipendium für F.W.) gefördert. Wir danken Herrn Dr. J. Schilling für die Bestimmung der Kristallstruktur und Frau Dr. E. Mena-Osteritz für hilfreiche Diskussionen bei den Fluoreszenzmessungen. Der BASF AG und der Degussa-Hüls AG danken wir für Chemikalienspenden und Herrn Prof. P. Bäuerle für seine Unterstützung.

Ausgangspunkt unserer Synthese sind die nach bekannten Verfahren zugänglichen Phenoxy-substituierten Perylenbisimide **1a–c**,^[3, 4] die durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid/AlCl₃^[5a] in die Amine **2a–c** überführt werden konnten. Als kritisch erwies sich dagegen die anschließende Aromatisierung zu **3**, die eine Dehydrierung unter Abspaltung der Alkylgruppen von **2a–c** erfordert (Schema 1).^[5a–c] Diese unter Standardreaktionsbedingungen aufgrund der thermischen Instabilität der Amine **2** nicht durchführbare Reaktion gelang schließlich ausgehend von **2c**, da Benzyl(BzL)-Gruppen bereits unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen abgespalten werden.



Schema 1. Synthese der substituierten Diazadibenzoperylene **3** und **4**.

Diazadibenzoperylen **3** wird als leuchtend rote, schlecht kristallisierende Substanz erhalten und zeigt eine intensive, gelbgrüne Fluoreszenz in Lösung und eine rote Festkörperfluoreszenz. Die Verbindung weist hervorragende Löslichkeitseigenschaften in halogenierten Lösungsmitteln auf und ist sogar in Aliphaten löslich (>300 g L⁻¹ in CH₂Cl₂; 0.6 g L⁻¹ in Cyclohexan).

Durch Oxidation des Dibutyl-substituierten Perylens **2b** mit Quecksilber(II)-acetat^[5a] gelangt man zum Dibutylazadibenzoperylenium-Dikation, welches sehr gut als Tetrafluoroborat-Salz **4** kristallisiert (Schema 1). Eine Züchtung geeigneter Einkristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse gelang durch Überschichten einer Lösung von **4** in Dichlormethan/Methanol mit Diethylether (Abbildung 1). Sämtliche C-C-Bindungslängen des Diazadibenzoperylengerüsts liegen erwartungsgemäß zwischen 1.35 und 1.45 Å, was eine nahezu vollständige Konjugation belegt. Bedingt durch die elektrostatische Abstoßung zwischen den Sauerstoffatomen der

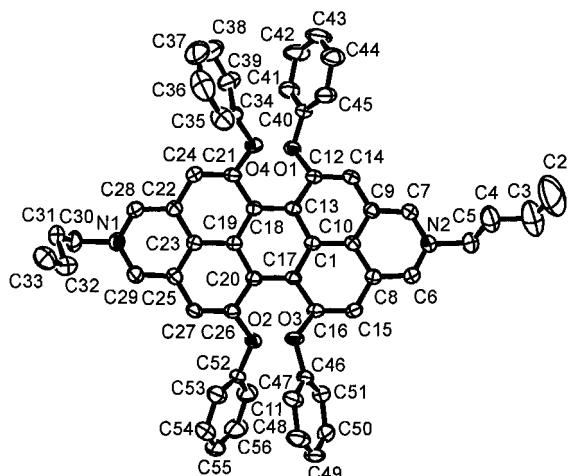


Abbildung 1. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Die Wasserstoffatome und BF_4^- -Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen (oben). Der Blick entlang der N-N-Achse (unten) zeigt die Verdrillung des Perylgerüsts um 25° .

Phenoxy-Substituenten erfährt der zentrale Sechsring jedoch eine Verdrillung um 25° (Abbildung 1), welche die Stapelung der ausgedehnten π -Flächen verhindert und damit wesentlich für die hervorragenden Löslichkeitseigenschaften von **3** und **4** sein dürfte.

Die Absorptionsspektren sind durch intensive Absorptionsbanden mit Maxima bei 496 (**3**) und 501 nm (**4**) charakterisiert. Die Emissionsspektren zeigen Stokes-Shifts von 26 (**3**) und 30 nm (**4**) (Abbildung 2) und die Fluoreszenzquantenausbeuten betragen 0.75 für **3** und 0.50 für **4** in

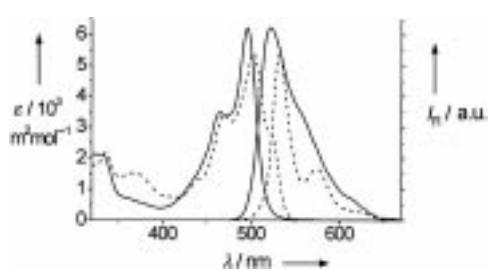


Abbildung 2. UV/Vis-Absorptions- und Fluoreszenzspektren von **3** (—) und **4** (---) in Dichlormethan.

Chloroform.^[6, 7] Das Cyclovoltammogramm^[8] des freien Diazaliganden **3** (Abbildung 3) zeigt eine reversible Welle im reduktiven Cyclus, wobei die Reduktion zu den Radikalanionen **3**^{·-} erfolgt (-1.79 V gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+)). Die Oxidation verläuft irreversibel, wobei Folgereaktionen unter Adsorption von **3** auf der Elektrodenoberfläche

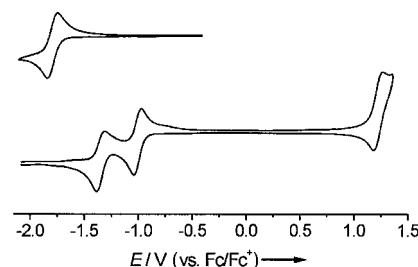
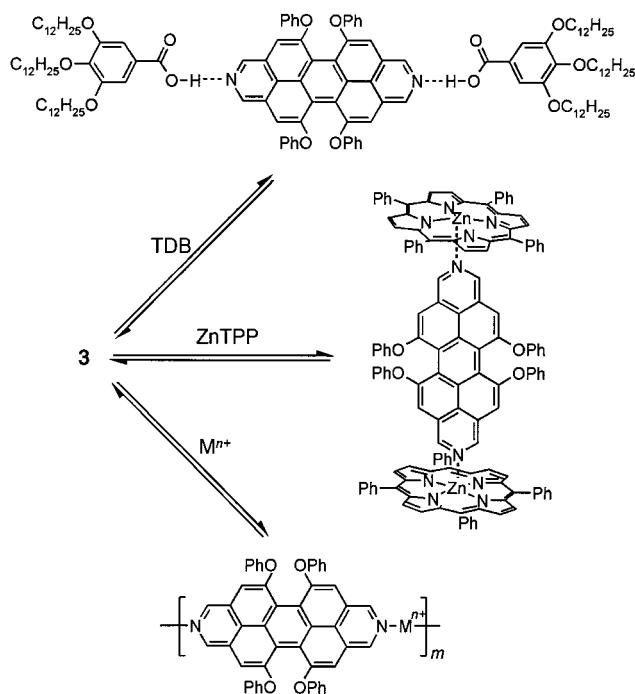


Abbildung 3. Cyclovoltammogramme von **3** (oben) und **4** (unten) in Dichlormethan (Vorschubgeschwindigkeit 100 mV s^{-1}).

stattfinden. Nach mehreren Oxidationszyklen scheidet sich auf der Platinenelektrode ein stabiler Film ab, der selbst elektrochemisch aktiv ist. Für den zweifach positiv geladenen alkylierten Liganden **4** treten im reduktiven Cyclus zwei reversible Wellen (-1.01 , -1.35 V gegen Fc/Fc^+) auf, wobei **4** über sein Radikalkalkulation zur Neutralverbindung reduziert wird. Im Oxidationszyklus ist eine reversible Oxidation zum dreifach geladenen Radikalkalkulation möglich ($+1.23$ V gegen Fc/Fc^+), da **4** im Unterschied zu **3** keine oxidationsempfindlichen freien Elektronenpaare am Stickstoffatom aufweist.

Die Eignung des neuen Diazaliganden **3** als photo- und redoxaktiver supramolekularer Baustein untersuchten wir anhand von Komplexierungsstudien mit Carbonsäuren (3,4,5-Trisdodecyloxybenzoësäure, TDB), Zink-Tetraphenylporphyrin (ZnTPP), Pd^{2+} -Metallionen (*trans*-[$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OTf})_2$]) ($\text{Tf} = \text{F}_3\text{CSO}_2$) und Ag^+ -Ionen (AgOTf) (Schema 2). Dazu wählten wir gut lösliche und nach Möglichkeit monotope Bindungspartner aus und ermittelten die Bindungskonstanten aus Titrationsexperimenten, die NMR- oder UV/Vis-spektroskopisch verfolgt wurden.



Schema 2. Aufbau supramolekularer Strukturen unter Nutzung verschiedener zwischenmolekularen Wechselwirkungen.

Für die Wasserstoffbrücken-Wechselwirkung zwischen **3** und der Carbonsäure TDB bestimmten wir eine Bindungskonstante von 140 M^{-1} in deuteriertem Chloroform. Wesentlich stärker ist die Wechselwirkung zwischen **3** und ZnTPP (Abbildung 4), für die UV/Vis- und NMR-spektroskopisch

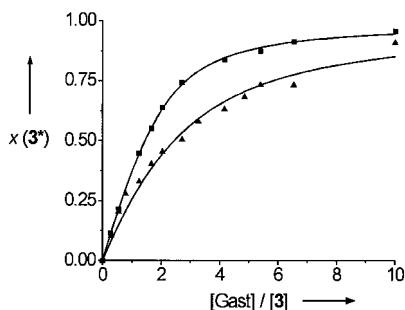


Abbildung 4. Anteil komplexierter Azarezeptoren (**3***) bei Titrationsexperimenten mit ZnTPP (■) und TDB (▲) in CDCl_3 . Detektiert wurde die chemische Verschiebung der zum Stickstoffatom α -ständigen CH-Protonen, die von $\delta = 9.22$ auf 9.28 (TDB) anstieg bzw. auf 3.53 (ZnTPP) fiel.

Bindungskonstanten von 1500 M^{-1} in CHCl_3 und von 3900 M^{-1} im weniger polaren Lösungsmittel CCl_4 ermittelt wurden.^[9] Die Bindungskonstanten für die Wechselwirkung zwischen **3** und *trans*-[Pd(PPh₃)₂(OTf)₂] sowie AgOTf ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{NO}_2$) sind so hoch, dass sie durch NMR-Titrationsexperimente nicht mehr bestimmt werden konnten. Für die Komplexbildung mit Ag⁺-Ionen beobachtet man ab dem Erreichen der 1:1-Stöchiometrie eine ausgeprägte Verbreiterung der NMR-Signale, gleichzeitig nimmt die Viskosität des Lösungsmittels deutlich zu. Beides deutet auf die Bildung eines Koordinationspolymers hin.

Experimentelles

2c: Unter Argon wurden 300 mL wasserfreies THF (Eisbadkühlung) mit AlCl_3 (7.48 g, 56 mmol) und LiAlH_4 (2.13 g, 56 mmol) versetzt. Nach Entfernung der Kühlung wurde portionsweise Perylenbisimid **1c** (6.56 g, 7 mmol) zugegeben. Bei 35°C wurde 6 h gerührt, anschließend wurde die Mischung auf 1.4 L eiskalte 0.3 N Salzsäure gegossen und 1 h gerührt, der Niederschlag wurde abgesaugt und mit H₂O gewaschen. Der getrocknete Niederschlag wurde in 200 mL MeOH aufgeschlämmt und mit 50 mL 1 N NaOH versetzt, wobei **2c** als gelber Niederschlag ausfiel, der abgesaugt, neutral gewaschen, getrocknet und an einer Merck-Lobar-C-Säule chromatographisch gereinigt wurde (4.20 g, 68 %): Schmp. 252 °C (Zersetzung); ¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS): $\delta = 7.34\text{--}7.21$ (m, 10H), 7.16 (t, $J = 8.0\text{ Hz}$, 8H), 6.97 (tt, $J = 7.4, 1.1\text{ Hz}$, 4H), 6.82 (md, $J = 8.6\text{ Hz}$, 8H), 6.80 (s, 4H), 3.82 (s, 8H), 3.71 (s, 4H); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 157.0, 152.9, 137.7, 135.0, 133.1, 129.24, 129.19, 128.4, 127.3, 122.6, 120.5, 119.4, 115.7, 114.5, 61.9, 56.0$; UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 453$ (26200), 429 (22100), 381 (5200), 360 (3700), 298 (57000), 259 nm (31000); Felddesorptions(FD)-MS (8 kV): m/z (%): 882 ([M]⁺, 100); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4$ (883.06): C 84.33, H 5.25, N 3.17; gef.: C 84.33, H 5.26, N 3.07.

2b: Analoge Aufarbeitung wie bei **2c**; bei der Reaktion wurde jedoch 3 h unter Rückfluss gerührt. Ausbeute 50 %: Schmp. 208–210 °C (Zersetzung); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS): $\delta = 7.16$ (m, 8H), 6.96 (m, 4H), 6.84–6.82 (m, 12H), 3.79 (s, 8H), 2.52 (t, $J = 7.4\text{ Hz}$, 4H), 1.55 (m, 4H), 1.32 (m, 4H), 0.89 (t, $J = 7.3\text{ Hz}$, 6H); UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 454$ (24800), 430 (20600), 362 (3700), 300 (55500), 258 nm (30600); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4$ (815.03): C 82.53, H 6.18, N 3.44; gef.: C 82.40, H 6.30, N 3.40.

3: Eine Mischung aus **2c** (2.65 g, 3 mmol) und 0.32 g Pd/C (10 % Pd) wurde unter Argon in 150 mL Diphenylether 6 h bei 170°C gerührt. Nach dem

Abkühlen wurde durch Celite/Kieselgel (jeweils 5 cm) filtriert und Diphenylether durch Eluieren mit CH_2Cl_2 abgetrennt. Anschließend wurde das Produkt mit steigendem MeOH-Anteil eluiert und vom Lösungsmittel befreit. Nach Chromatographie an einer Lobar-C-Säule ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 97/3) wurde **3** als leuchtend roter Feststoff erhalten (1.00 g, 48 %): Schmp. 273 °C; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3 , 20 °C, TMS): $\delta = 9.21$ (s, 4H), 7.52 (s, 4H), 7.34 (t, $J = 7.6\text{ Hz}$, 8H), 7.18 (tt, $J = 7.5, 1.1\text{ Hz}$, 4H), 7.13 (md, $J = 7.6\text{ Hz}$, 8H); ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 156.6, 155.8, 143.3, 129.9, 126.8, 125.8, 124.4, 120.8, 120.2, 108.14, 108.13$; UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 496$ (62300), 465 (34900), 307 (22500), 294 (21800), 270 nm (47000); EI-MS: m/z (%): 696 ([M]⁺, 100); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ (696.76): C 82.74, H 4.05, N 4.02; gef.: C 82.41, H 3.95, N 4.09.

4: Eine Mischung aus **2b** (0.41 g, 0.5 mmol) und $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ (0.64 g, 2.0 mmol) wurde in 20 mL Eisessig 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und mit 15 mL H₂O und 1 mL HBF_4 (50-proz. wässrige Lösung) versetzt, wobei sich ein brauner Niederschlag bildete, der abgesaugt und mit wenig H₂O/MeOH (1/1) gewaschen wurde. Der Niederschlag wurde getrocknet und an Kieselgel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 9/1) chromatographiert. Nach Umkristallisation aus MeOH/Diethylether wurde **4** als orangefarbener, kristalliner Feststoff erhalten (0.25 g, 51 %): Schmp. 272–275 °C (Zersetzung); ¹H-NMR (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 20 °C, $\delta = 2.04$): $\delta = 9.92$ (s, 4H), 8.03 (s, 4H), 7.50 (t, $J = 7.9\text{ Hz}$, 8H), 7.35 (t, $J = 7.5\text{ Hz}$, 4H), 7.30 (d, $J = 7.8\text{ Hz}$, 8H), 5.18 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 4H), 2.29 (m, 4H), 1.50 (m, 4H), 0.96 (t, $J = 7.2\text{ Hz}$, 6H); ¹³C-NMR (126 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 20 °C): $\delta = 160.0, 155.5, 137.5, 131.3, 130.0, 127.1, 126.7, 123.1, 121.87, 121.83, 108.7, 63.7, 34.4, 20.0, 13.7$; UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 502$ (55000), 469 (35200), 367 (15500), 335 (22300), 301 (64700), 260 nm (51800); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{56}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4\text{B}_2\text{F}_8$ (984.60): C 68.31, H 4.71, N 2.85; gef.: C 68.23, H 4.71, N 2.81.

Kristallstrukturanalyse von **4**: $\text{C}_{56}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_4$, $M_r = 984.60$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 12.8868(16)$, $b = 21.825(5)$, $c = 17.688(2)$ Å, $\beta = 99.743(14)^\circ$, $V = 4903.2(14)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.334\text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}) = 0.103\text{ mm}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.19 \times 0.31 \times 0.62$ mm, $T = 220\text{ K}$, 9285 unabhängige Reflexe, 682 Parameter, $R1 = 0.0565$ und $wR2 = 0.1366$ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, max./min. Restelektronendichte 0.419/–0.306 e Å^{–3}. Die Daten wurden mit einem STOE-IPDS-Diffraktometer mit monochromatisierter (Graphitmonochromator) Mo_Ka -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å, $2\theta_{\text{max}} = 51.94^\circ$, $2\theta_{\text{min}} = 4.08^\circ$) erhalten; Scanmodus-Rotation. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-97),^[10a] Verfeinerung gegen F^2 mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode (SHELXL-97),^[10b] die Wasserstoffatome wurden geometrisch als idealisierte CH_2^+ , CH_3^+ und aromatische CH-Gruppen gesetzt und nach einem Reitermodell einbezogen. Die Tetrafluoroborat-Ionen weisen eine starke Orientierungsfehlordnung auf und wurden mit 10 bzw. 12 Fluor-Splitlagen beschrieben und verfeinert, wobei die Lagen der Fluoratome nicht exakt bestimmt werden konnten.^[11] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-133189“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 6. August 1999 [Z13838]

- [1] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**; b) *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 1–11* (Hrsg.: J.-M. Lehn, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**.
- [2] a) H. L. Anderson, C. A. Hunter, M. Nafees Meah, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5780–5789; b) M. Fujita, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1996**, *54*, 953–963; c) P. J. Stang, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 19–27; d) R. H. Vreekamp, W. Verboom, D. Reinoudt, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4282–4288; e) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2295–2297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2127–2129 (2561); f) S. Valiyaveettil, V. Enkelmann, G. Moeßner, K. Müllen, *Macromol. Symp.* **1996**, *102*, 165–173.
- [3] a) G. Seybold, G. Wagenblast, *Dyes Pigm.* **1989**, *11*, 303–317; b) D. Dotcheva, M. Klapper, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 1905–1911.

- [4] F. Würthner, C. Thalacker, A. Sautter, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 754–758.
 [5] a) S. Hünig, J. Groß, E. F. Lier, H. Quast, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 339–358; b) P. P. Fu, R. G. Harvey, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 317–319; c) P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6272–6283.
 [6] Optische Verdünnungsmethode mit Brechungsindexkorrektur, maximale Absorptionen der Lösungen ≤ 0.035 . Kalibriertes Spektrometer; alle Fluoreszenzspektren wurden korrigiert. Messungen relativ zu Fluorescein in 0.1N NaOH ($\Phi_{\text{ref}} = 0.9$).^[7b]
 [7] a) J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991–1024; b) H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, Thieme, Stuttgart, **1983**.
 [8] Cyclovoltammetriemessungen wurden in Dichlormethan (von H_2SO_4 destilliert und durch basisches Aluminiumoxid filtriert) durchgeführt: Arbeitselektrode: Platinscheibe, Gegenelektrode: Platindraht, Ag/AgCl-Referenzelektrode; Leitsalz: Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat (0.1M); interner Standard: Ferrocen. Die etwa 10^{-3} M Lösungen wurden durch Einleiten von Argon entgast.
 [9] Bei der Auswertung sämtlicher Titrationsexperimente wurde die unabhängige Komplexierung der Rezeptorgruppen vorausgesetzt, und die Eigenassoziation (TDB, ZnTPP) im untersuchten Konzentrationsbereich vernachlässigt.
 [10] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**.
 [11] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1996**.

Ein einheitliches Bild der chemischen Bindung bei den metallischen Elementen der Borgruppe**

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

Die Elemente der Borgruppe (die Triole) haben eine einzigartige Stellung im Periodensystem. Sie stehen an der Grenze zwischen metallisch gebundenen Elementen, die entweder in einer dichtesten oder der kubisch-innenzentrierten Kugelpackung kristallisieren, und den kovalent gebundenen Tetrelen (Elementen der Kohlenstoffgruppe), die bevorzugt in der Diamantstruktur auftreten. Als eigentümliche Konsequenz weisen alle Triole in ihren Grundzustandsmodifikationen unter Normalbedingungen unterschiedliche Strukturen auf,^[1] von denen einige in Abbildung 1 abgebildet sind: Im α -rhomboedrischen Bor sind B_{12} -Ikosaeder wie in einer

[*] Dr. U. Häussermann
 Department of Inorganic Chemistry
 Stockholm University
 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
 41296 Göteborg (Schweden)
 Dr. R. Ahuja, Prof. B. Johansson
 Condensed Matter Theory Group, Physics Department
 Uppsala University
 75121 Uppsala (Schweden)

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

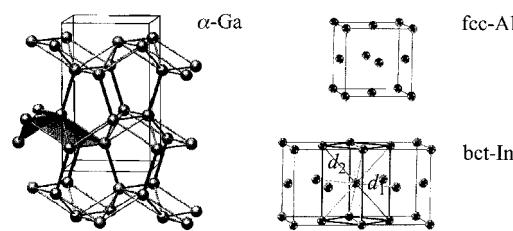


Abbildung 1. Die Struktur von orthorhombischem α -Ga (links), fcc-Al (rechts oben) und tetragonalem In (rechts unten). In der α -Ga-Struktur ist die lokale (1+6)-Koordination der Atome hervorgehoben.

kubisch-dichtesten Kugelpackung angeordnet, wohingegen Aluminium im einfachen kubisch-flächenzentrierten (fcc) Strukturtyp kristallisiert. α -Gallium weist eine relativ komplizierte, orthorhombische Struktur auf. Diese besteht aus gewellten 3^6 -Netzen, die in kurzen Abständen stapelförmig verknüpft sind, was zu einer lokalen (1+6)-Koordination für jedes Ga-Atom führt. Indium tritt in einer tetragonal-innenzentrierten (bct) Struktur auf, die einer verzerrten fcc-Anordnung von Atomen entspricht, in der die 12 nächsten Nachbarn in zwei unterschiedliche Sätze aufgeteilt sind. Das c/a -Verhältnis beträgt 1.521 und ist damit größer als in der idealen fcc-Struktur ($\sqrt{2}$). Thallium schließlich kristallisiert in einer beinahe idealen hexagonal-dichten (hcp) Kugelpackung mit einem c/a -Verhältnis von 1.598 (der ideale Wert beträgt $\sqrt{8/3}$). Der Unterschied zu der einfachen Beziehung zwischen Struktur und Bindungssituation in der benachbarten Tetrelgruppe ist auffällig und hat Chemiker seit langer Zeit fasziniert. In der Tetrelgruppe kann die tetraedrische Koordination der Atome leicht mit der Valenzelektronenzahl von vier verknüpft werden, was zu dem einfachen Bild kovalenter, von sp^3 -hybridisierten Atomorbitalen gebildeten Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen im Festkörper führt. Die Voraussetzung für dieses Bild der chemischen Bindung ist eine starke Wechselwirkung zwischen den atomaren Valenzzuständen, die zur Bildung einer s-p-Hybridisierungslücke in der Bandstruktur führt.^[2] Die Erniedrigung der Valenzelektronenzahl auf drei bei den Trielen scheint den klaren Zusammenhang zwischen Elektronenzahl und geometrischer Struktur bei den Hauptgruppenelementen zu beenden und man betritt die undurchsichtige Region der metallischen Bindung. Der Übergang von kovalenter (gesättigter) Bindung zu metallischer (ungesättigter) erfolgt allerdings nicht abrupt. Für die beiden elektronegativsten Elemente der Borgruppe, Bor und Gallium, ist es noch möglich, eine Beziehung zwischen Elektronenzahl und Grundzustandsstruktur herzustellen: Auf der Basis von (lokalisierten) Mehrzentrenbindungen erhält man zwei für eine Elektronenzahl von drei optimale Strukturen: α -rhomboedrisches Bor (halbleitend) und α -Ga (metallisch).^[3]

Im Folgenden wollen wir ein faszinierendes, allgemeines Bild der chemischen Bindung in den metallischen Trielen vorstellen, das wir aus sehr genauen „Full-potential“-Rechnungen für diese Elemente in unterschiedlichen Strukturen (siehe *Methoden*) ableiten konnten. Wir werden sehen, dass das Bindungsprinzip der metallischen Triole dem der Tetrele erstaunlich nahe kommt. In diesem Zusammenhang ist es aus chemischer Sicht aufschlussreich, die Gesamtenergie in die