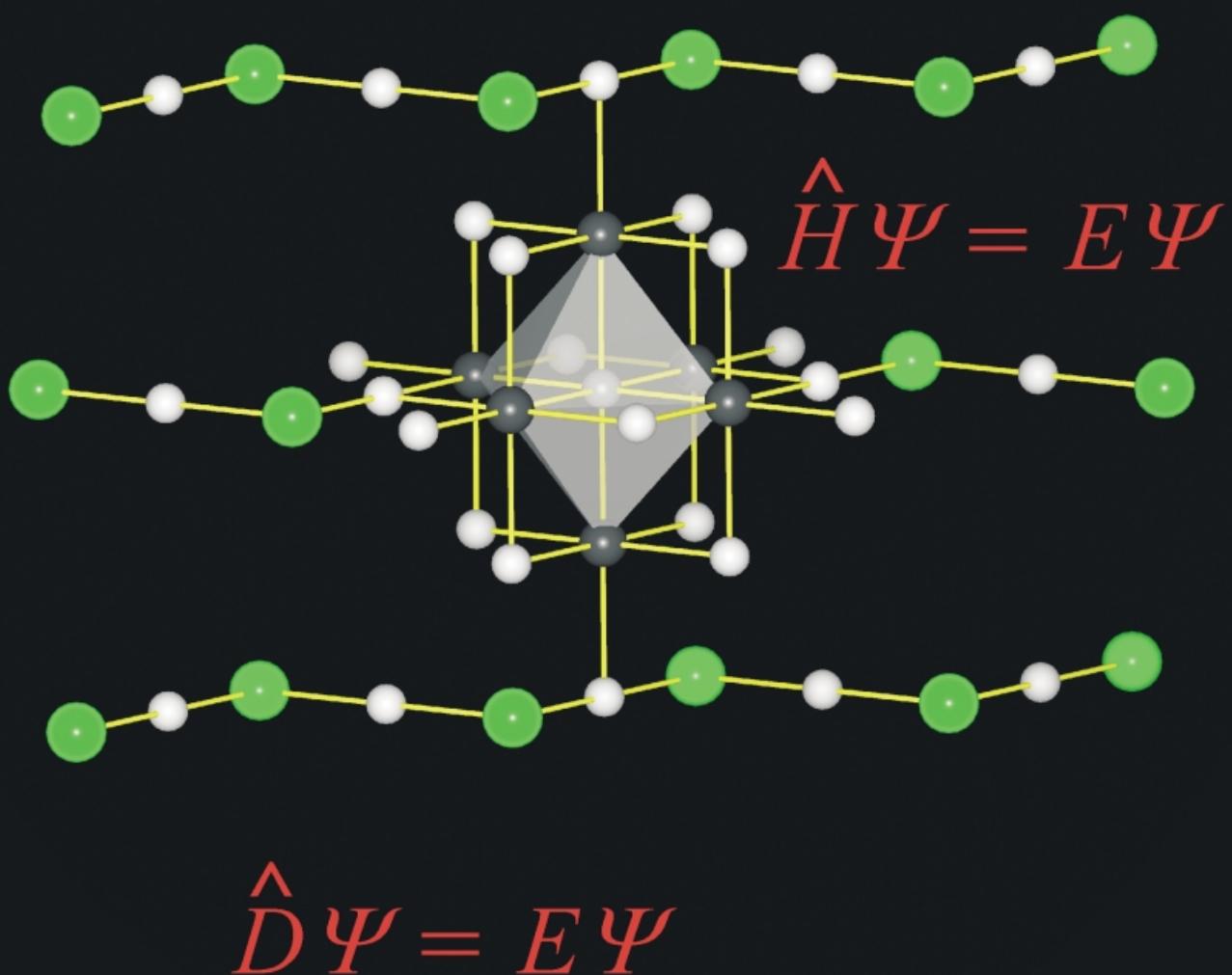


Relativistische Effekte beeinflussen Festkörpersymmetrien drastisch: Während Kupfer- und Silberhalogenide kubische oder hexagonale Strukturen bilden, weisen Goldhalogenide Kettenstrukturen auf. Rechnungen ohne (Schrödinger-Gleichung) und mit (Dirac-Gleichung) Berücksichtigung relativistischer Effekte führen zu den hier gemeinsam dargestellten Goldhalogenidstrukturen.



Mehr dazu auf den
folgenden Seiten.

Zum Verständnis von Festkörperstrukturen: von kubischen zu kettenförmigen Anordnungen in Halogeniden der Gruppe 11**

Tilo Söhnle, Holger Hermann und
Peter Schwerdtfeger*

Die Vorhersage von Strukturen atomar oder molekular aufgebauter Festkörper ist noch immer sehr schwierig^[1] und mehr oder weniger auf ionische Verbindungen mit schwach kovalentem Bindungscharakter beschränkt.^[2] Im Unterschied zu Molekülstrukturen, die mit einfachen Bindungsmodellen (VSEPR, Hybridisierungsmodell, Valenzelektronenregel, ionische/kovalente/metallische/Van-der-Waals-Bindungen usw.) erklärt werden können, lassen sich Kristallstrukturen mit solchen Modellen nicht erfolgreich vorhersagen. Dies kann anhand einer Vielkörperentwicklung der Wechselwirkungspotentiale zwischen Atomen und Molekülen zum Teil veranschaulicht werden, bei der Effekte dritter oder höherer Ordnung zu beträchtlichen strukturellen Unterschieden im festen, insbesondere im metallischen Zustand führen. Zudem unterscheiden sich unterschiedliche Modifikationen (Polymorphe) energetisch oft nur um wenige kJ mol^{-1} .

Die Halogenide der Gruppe 11 sind von besonderem Interesse. Die Tieftemperaturmodifikationen der Kupferhalogenide CuCl (Nantokit), CuBr und CuI (Marshit) kristallisieren in einer kubischen Zinkblendestruktur, bei der jedes Kupferatom von vier Halogenatomen tetraedrisch umgeben ist.^[3] Die Silberhalogenide (außer AgI) kristallisieren in der Kochsalzstruktur (Abbildung 1 A), wobei das Silberatom eine

AuX ($\text{X} = \text{Cl},^{[8]} \text{Br},^{[9]} \text{I}^{[10]}$) dagegen weisen recht ungewöhnliche kettenförmige tetragonale Strukturen auf (Abbildung 1 B, C). Es liegen lineare AuX_2 -Einheiten mit recht kleinen Au-Au-Abständen vor, die aurophilen Wechselwirkungen zugeschrieben werden.^[11]

Es ist allgemein anerkannt, dass relativistische Effekte für Verbindungen der Gruppe 11, insbesondere für Goldverbindungen, bedeutend sind und deren chemische Eigenschaften signifikant beeinflussen.^[12] Beispielsweise wiesen 1983 Christensen und Kollar darauf hin, dass in CsAu skalar-relativistische Effekte einen Übergang von einem metallischen in einen halbleitenden Zustand induzieren, wobei Cs^+Au^- ionischen Charakter annimmt und in der Kochsalzstruktur kristallisiert.^[13] Geipel und Heß zeigten, dass in Silberhalogeniden relativistische Festkörpereffekte nicht vernachlässigt werden können, da diese zu einer Verringerung der molaren Volumina von bis zu 5.8% und zu einer Zunahme der Kohäsionsenergien von bis zu 8.9% führen.^[14] Andererseits wurde von Doll et al. gezeigt, dass die Kochsalz- und die Kettenstruktur von AuCl auf dem Hartree-Fock-Niveau nahezu energetisch entartet sind und hauptsächlich die Elektronenkorrelation die Stabilisierung der kettenförmigen Struktur verursacht. Aus Coupled-Cluster-Rechnungen schlossen sie, dass dieser Effekt von Anregungen aus den Au-5d-Schalen herrührt, was zu starken Korrelationseffekten zwischen Au-Au-Paaren führt.^[15] In Molekülen sind starke aurophile Au-Au-Wechselwirkungen einem Zusammenspiel von Dispersions- und relativistischen Effekten zugeschrieben worden.^[16]

Um die Ursachen für die Bildung der ungewöhnlichen kettenförmigen Strukturen der Goldhalogenide zu untersuchen, beschlossen wir, unter Anwendung der nichtrelativistischen und relativistischen Dichtefunktional(DF)- und Hartree-Fock(HF)-Theorie, Festkörperrechnungen für sämtliche Halogenide MX der Gruppe 11 ($\text{M} = \text{Cu, Ag, Au}; \text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$) durchzuführen (siehe *Rechenmethoden*).

Die berechneten Sublimationsenergien $\text{MX(s)} \rightarrow \text{MX(g)}$ für die bekannten Kochsalz-, Zinkblende- und Wurtzitstrukturen sind in Abbildung 2 in Abhängigkeit von den klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der M^+X^- -Einheiten wiedergegeben. Letztere Werte wurden aus den Dipolmomenten der freien Moleküle und den M-X-Bindungslängen im Festkörper erhalten. In Abbildung 3 sind die Sublimationsenergien in Abhängigkeit von den Dipolmomenten μ für alle berechneten Strukturen MX ($\text{M} = \text{Cu, Ag, Au}; \text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$) aufgetragen. Einige wichtige Zusammenhänge können aus den beiden Abbildungen abgeleitet werden: Die gute Korrelation der Sublimationsenergien der kubischen und hexagonalen Strukturen mit der klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung verdeutlicht, dass diese Festkörper als ionisch beschrieben werden können (Abbildung 2). Im Unterschied dazu korrelieren die Sublimationsenergien der kettenförmigen Strukturen *nicht* mit den klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. In diesen Strukturen liegen offenbar starke kovalente Bindungsanteile vor, die nicht vernachlässigt werden können.

CuF und AuF sind in der Zinkblende- und AuF in der Kochsalzmodifikation weniger stabil, als nach dem klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungsmodell zu erwarten wäre. Aufgrund der sehr niedrigen Sublimationsenergie von

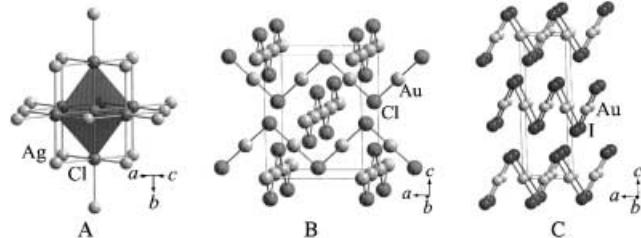


Abbildung 1. Die Kochsalzstruktur von AgCl (A) und die kettenförmigen tetragonalen Strukturen von AuCl , I-Kette (B), und AuI , P-Kette (C).

oktaedrische Koordinationssphäre annimmt.^[4] AgI kristallisiert in drei Modifikationen: in der kubischen Zinkblendestruktur ($\gamma\text{-AgI}$, Miersit),^[5] in der hexagonalen Wurtzitstruktur ($\beta\text{-AgI}$, Iodargyrit)^[6] und in einer kubischen Hochtemperaturmodifikation ($\alpha\text{-AgI}$),^[7] die eine Substruktur aus geschmolzenem Silber einschließt. In allen drei Fällen ist das Silberatom tetraedrisch koordiniert. Die Goldhalogenide

[*] Prof. Dr. P. Schwerdtfeger, Dr. T. Söhnle, Dr. H. Hermann
Department of Chemistry, University of Auckland
Private Bag 92019, Auckland (Neuseeland)
Fax: (+64) 9-3737-422
E-mail: schwerd@ccu1.auckland.ac.nz

[**] Diese Arbeit wurde von der Alexander von Humboldt-Stiftung, dem Marsden Fund der Royal Society of New Zealand (Kontraktnummer 96-UOA-PSE-0081) und dem Forschungsausschuss der Universität von Auckland gefördert.

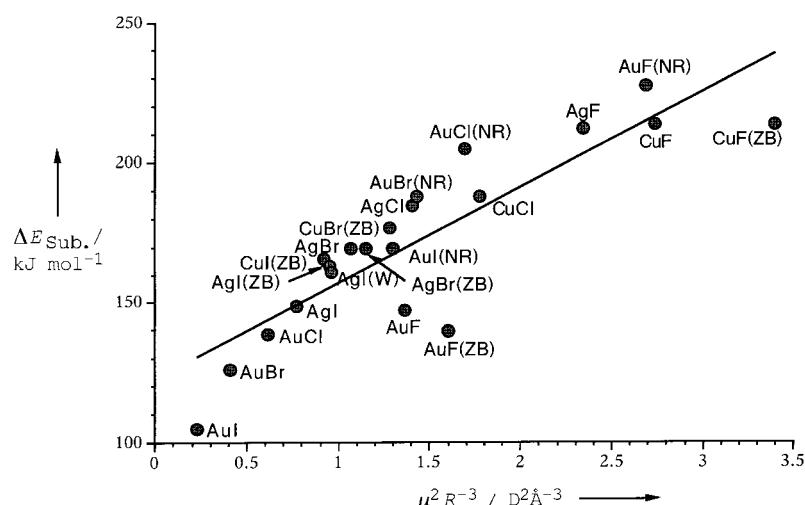


Abbildung 2. Berechnete Sublimationsenergien $\Delta E_{\text{Sub.}}$ (0 K) in Abhängigkeit von den klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ($\Delta E_{\text{Sub.}} [\text{kJ mol}^{-1}] = 35\mu^2 R(\text{MX})^{-3}(\text{D}^2 \text{\AA}^{-3}) + 120$). Falls nicht anders angegeben, sind die Kochsalzstrukturen auf relativistischem Niveau berechnet. ZB: Zinkblendestruktur, W: Wurtzitstruktur, NR: nichtrelativistische Struktur. Für die Dipolmomente μ wurden Werte für molekulares AuX verwendet (siehe Rechenmethoden), die M-X-Bindungs-längen R stammen aus optimierten Festkörpergeometrien.

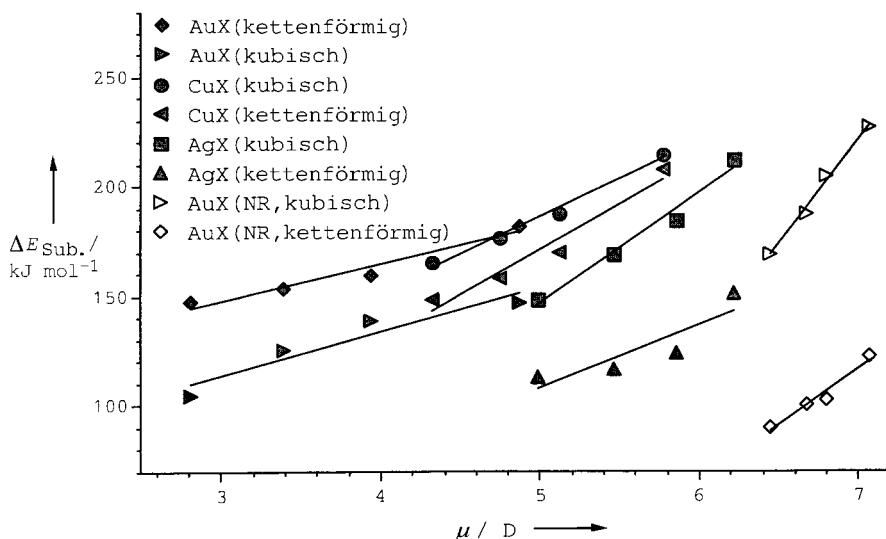


Abbildung 3. Berechnete Sublimationsenergien $\Delta E_{\text{Sub.}}$ (0 K) der kubischen und kettenförmigen Strukturen in Abhängigkeit von den molekularen Dipolmomenten. Für detailliertere Angaben siehe Abbildung 1 und 2.

147 kJ mol^{-1} für die AuF-Kochsalzmodifikation ($\Delta E_{\text{Sub.}} = 140 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die Zinkblendemodifikation und 182 kJ mol^{-1} für die kettenförmige AuCl-Modifikation, siehe Abbildung 2, 3) wird angenommen, dass die Disproportionierung von AuF(s) zu AuF_3 (s) und elementarem Gold exotherm ist.^[17] Wie von uns in einer früheren Arbeit bereits berichtet wurde, wird dies zum Teil durch die relativistische Stabilisierung von Gold verursacht.^[18] Ähnliche Argumente könnten auch für die Disproportionierung von CuF(s) zu CuF_2 (s) und elementarem Kupfer gelten.

Der wichtigste Befund ist, dass alle Goldhalogenide AuX in der kubischen (Kochsalz)-Struktur gegenüber denen in der kettenförmigen AuX-Struktur um bis zu 80 kJ mol^{-1} (mehr als 30 %) relativistisch destabilisiert sind (siehe Tabelle 1 und

Abbildung 3). Der Grund hierfür ist die relativistische Zunahme der Elektronegativität von Gold. Die molekularen AuX-Verbindungen weisen einen geringeren ionischen Charakter auf (Dipolmomente liegen zwischen 2.2 D für AuF und 3.7 D für AuI), und die statische Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist damit wesentlich kleiner. Im Unterschied dazu steigen die Sublimationsenergien der kubischen oder der hexagonalen Strukturen auf dem nichtrelativistischen Niveau vom Kupfer über das Silber zum Gold monoton an (Abbildung 3).

Wie bereits erwähnt, bilden die kettenförmigen Strukturen die stabilen Modifikationen der Goldhalogenide AuCl, AuBr und AuI. Weiterhin ist offensichtlich, dass die Energiedifferenz zwischen der kubischen und der kettenförmigen Modifikation viel zu groß ist, um lediglich durch Au-Au-Wechselwirkungen in der kettenförmigen Struktur erklärt zu werden, denn der Beitrag der aurophilen Wechselwirkung in den Au-Au-Ketten dürfte nicht größer als etwa 25–30 kJ mol^{-1} sein.^[16]

Die globalen Minima, die für die unterschiedlichen Polymorphen erhalten wurden, sind in Einklang mit den experimentell bei niedrigen Temperaturen beobachteten Strukturen. Dies demonstriert, dass das B3LYP-Funktional für solche Systeme genaue Resultate liefert. Für AuBr beispielsweise beträgt die Sublimationsenergie für die Kochsalzstruktur 125.7 kJ mol^{-1} , für die I-Kettenstruktur (Abbildung 1) 142.5 kJ mol^{-1} und für die beobachtete P-Kettenstruktur 153.9 kJ mol^{-1} . Entsprechend dem verwendeten Modell (siehe Abbildung 2) scheint die AgI-Kochsalzstruktur, die lediglich als Hochdruckmodifikation bei einem Druck von etwa 0.4 GPa experimentell beobachtet wird,^[19] weniger stabil zu sein als die experimentell beobachteten Zinkblende- und Wurtzitstrukturen. In Übereinstimmung mit experimentellen Befunden sind die Zinkblende- und die Wurtzitmodifikation (mit tetraedrischer Koordination der Silberatome) nahezu energetisch entartet. Im Unterschied zu AgI, aber in Übereinstimmung mit dem Experiment, wird für AgBr die Kochsalzstruktur als die stabilste Modifikation gefunden.

Besonders bemerkenswert sind die berechneten Volumina der Elementarzellen. Für sämtliche Kupfer- (CuX) und Silberstrukturen (AgX) weisen die bekannten kubischen Strukturen eine höhere Dichte auf als die nicht bekannten Kettenstrukturen. Im Unterschied dazu findet man bei den nichtrelativistischen kettenförmig aufgebauten Goldverbindungen AuX (X = Cl, Br, I) höhere Dichten als bei den kubischen Strukturen. Höhere Dichten werden in diesem Fall

Tabelle 1. Berechnete Bindungslängen R [\AA], Dipolmomente μ [D], Sublimationsenergien ΔE_{Sub} für $\text{AuX}(s) \rightarrow \text{AuX}(g)$ [kJ mol^{-1}] und Festkörperdichten ρ [$\text{g cm}^{-3}[a]$

	AuF		AuCl		AuBr		AuI	
im Molekül	NR	R	NR	R	NR	R	NR	R
$R(\text{AuX})$	2.162	2.027	2.538	2.354	2.659	2.512	2.816	2.634
μ	7.1	4.9	6.8	3.9	6.7	3.4	6.5	2.8
im Festkörper	NR	R	NR	R	NR	R	NR	R
kubisch								
$R(\text{AuX})$	2.644	2.601	3.010	2.929	3.143	3.038	3.296	3.232
ΔE_{Sub}	227.3	146.9	204.6	138.7	187.7	126.1	173.0	104.8
ρ	9.70	10.20	7.08	7.68	7.41	8.20	7.46	7.97
kettenförmig								
$R(\text{AuX})$	2.240	2.136	2.517	2.427	2.672	2.563	2.811	2.707
$R(\text{AuAu})$	2.997	2.994	3.227	3.226	3.067	3.044	3.077	3.076
ΔE_{Sub}	3.154	3.151	3.371	3.370				
ρ	122.6	182.1	102.9	159.4	100.4	153.9	90.2	147.9
	9.01	9.03	7.81	7.81	8.05	8.17	8.27	8.28

[a] Für AuF und AuCl wurde die I-Kettenstruktur und für AuBr und AuI die P-Kettenstruktur angenommen (siehe Abbildung 1). Für AuBr in der I-Kettenstruktur wurde $\rho = 8.19 \text{ g cm}^{-3}$ erhalten.

auch für die relativistischen Kettenstrukturen gefunden, was, zumindest für AuCl ($\rho_{\text{exp.}} = 7.6 \text{ g cm}^{-3}$) und AuI ($\rho_{\text{exp.}} = 8.25 \text{ g cm}^{-3}$), in Einklang mit den experimentellen Befunden ist.^[20] Bei AuBr ($\rho_{\text{exp.}} = 8.2 \text{ g cm}^{-3}$) weist die kettenförmige Struktur eine etwas niedrigere Dichte auf als die kubische Struktur. Janssen und Wiegert schlossen aus Differenzthermoanalyse-Experimenten auf die mögliche Existenz einer weiteren AuBr-Modifikation (α -AuBr) bei $T < 85^\circ\text{C}$. Aus den dabei abgeleiteten Gitterkonstanten kann gefolgert werden, dass diese strukturell nicht beschriebene Modifikation mit der Struktur der I-Kette verwandt ist.^[9]

Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse einer Mulliken-Populationsanalyse für die Goldverbindungen im Festkörper und in der Gasphase. Es treten zwei wichtige Effekte auf, die die Bedeutung von relativistischen Effekten bei Goldverbindungen verdeutlichen: 1) Sämtliche AuX-Verbindungen weisen im skalar-relativistischen Fall eine höhere Au(6s)-Population auf als im nichtrelativistischen Fall, was mit früheren Ergebnissen für den Molekülfall übereinstimmt.^[11] Dies führt zu

Tabelle 2. Mulliken-Gesamtatomladungen q und Orbitalbesetzungen n aus B3LYP-Rechnungen.^[a]

	AuF		AuCl		AuBr		AuI	
im Molekül	NR	R	NR	R	NR	R	NR	R
q	0.70	0.52	0.55	0.33	0.51	0.28	0.42	0.18
$n(5d)$	10.0	9.87	10.0	9.95	10.0	9.98	10.0	10.0
$n(6s)$	0.26	0.56	0.37	0.67	0.41	0.69	0.49	0.80
$n(6p)$	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
im Festkörper	NR	R	NR	R	NR	R	NR	R
kubisch								
q	0.74	0.51	0.64	0.42	0.56	0.32	0.47	0.27
$n(5d)$	9.99	9.99	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
$n(6s)$	0.23	0.46	0.31	0.53	0.38	0.63	0.46	0.68
$n(6p)$	0.03	0.04	0.04	0.05	0.05	0.06	0.06	0.06
kettenförmig								
q	0.55	0.40	0.29	0.10	0.19	0.02	0.05	-0.10
$n(5d)$	9.90	9.76	10.0	9.93	10.0	9.93	10.0	9.97
$n(6s)$	0.46	0.73	0.61	0.86	0.70	0.94	0.80	1.01
$n(6p)$	0.08	0.10	0.09	0.11	0.10	0.12	0.11	0.12

[a] Für AuF und AuCl wurde die I-Kettenstruktur und für AuBr und AuI die P-Kettenstruktur angenommen (siehe Abbildung 1).

geringeren Ladungen an den Goldatomen bei den relativistischen als bei den nichtrelativistischen Rechnungen. Aufgrund der von F zu I abnehmenden Elektronegativität verringern sich die Atomladungen am Goldatom von F zu I sowohl für den relativistischen als auch für den nichtrelativistischen Fall. 2) Sowohl die relativistischen als auch die nichtrelativistischen Rechnungen ergeben eine höhere 6s- und 6p- sowie eine niedrigere 5d-Population für die kettenförmigen Strukturen als für die kubischen Strukturen. Möglicherweise verstärkt eine höhere 6s/6p-Population die Au-Au-Wechselwirkungen innerhalb der Ketten. Allerdings nehmen die Au-Au-Abstände in den kettenförmigen Strukturen von den nichtrelativistischen zu den relativistischen Fällen nicht deutlich ab, obwohl man dies beim Auftreten starker aurophiler Wechselwirkungen erwarten sollte. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die stärkere Zunahme der 5d- und 6p-Beteiligung an der Au-X-Bindung bei den Kettenstrukturen als bei den kubischen Anordnungen, was auf eine zunehmende Kovalenz der Au-X-Bindung hindeutet.

Um Elektronenkorrelationseffekte abzuschätzen, wurden HF-Rechnungen für AuCl, AuBr und AuI durchgeführt. Ähnlich wie von Doll et al. für AuCl gefunden wurde, sind die kubischen und die kettenförmigen Strukturen sämtlicher AuX-Verbindungen auf dem relativistischen HF-Niveau nahezu entartet (im Unterschied zum nichtrelativistischen Niveau): $\Delta E = E_{\text{Sub.}}(\text{kubisch}) - E_{\text{Sub.}}(\text{kettenförmig}) = 6.4$ (112.7) kJ mol^{-1} für AuCl, -2.9 (97.8) kJ mol^{-1} für AuBr und -11.6 (93.6) kJ mol^{-1} für AuI (Werte für nichtrelativistische HF-Rechnungen in Klammern). Die ungewöhnlichen kettenförmigen Strukturen der Goldhalogenide AuCl, AuBr und AuI lassen sich damit außer durch Korrelationseffekte auch durch relativistische Effekte, die zu einer Zunahme der Kovalenz der Au-X-Wechselwirkungen führen, erklären.

Rechenmethoden

Sämtliche Festkörper- und Molekülrechnungen wurden mit dem Programm CRYSTAL 98 ausgeführt.^[21] Zum Abschätzen der Elektronenkorrelationseffekte verwendeten wir für die DFT-Rechnungen (B3LYP-Funktional) skalar-relativistische energiekonsistente Small-Core-Stuttgart-Pseudopotentiale sowie den HF-Formalismus. Für die AuX-Verbindungen wurden zusätzlich nichtrelativistische Rechnungen auf dem DFT- und dem HF-Niveau ausgeführt. Für die Metalle der Gruppe 11 (Cu, Ag, Au) wurden auf B3LYP-Niveau unkontrahierte (5s5p5d)-Valenzbasissätze angeglichen, während für die Halogene (Cl, Br, I) (4s4p)-Valenzbasissätze entwickelt wurden. Für Fluor wurde auf dem B3LYP-Niveau ein (7s6p)-Allelektronen-Basisatz angepasst. Die Energien sämtlicher Strukturen wurden mit dem von Zicovich-Wilson entwickelten Programm LoptCG minimiert.^[22] Da CuF und AuF als Festkörper unbekannt sind, wurden für beide Verbindungen die entsprechenden Strukturen der Chloride als Ausgangspunkte für die Energieminimierung verwendet. Die Dipolmomente der zweiatomigen Moleküle wurden, soweit dort angegeben, aus Lit. [23] entnommen, andernfalls wurden diese auf dem Coupled-Cluster(CCSD(T))-Niveau berechnet.

Eingegangen am 24. Juli 2001 [Z 17582]

[1] a) J. Maddox, *Nature* **1988**, 335, 201; b) J. C. Schön, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1358–1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1286–1304; c) „Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials“: A. Gavezzotti, *NATO Sci. Ser. Ser. C* **1999**, 538, 129–142; d) A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 309–314.

- [2] A. Grohmann, H. Schmidbaur in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 3* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 1–56.
- [3] S. Hull, D. A. Keen, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 5868–5885.
- [4] a) G. L. Bottger, A. L. Greddes, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 3735–3739; b) G. S. Nunes, P. B. Allen, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 5098–5105; c) S. Hull, D. A. Keen, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 750–761.
- [5] L. H. Adams, B. L. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1962**, *48*, 983–990.
- [6] a) G. Burley, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2807–2812; b) R. J. Cava, F. Reidinger, B. J. Wünsch, *Solid State Commun.* **1977**, *24*, 411–416; c) A. Yoshiasa, K. Koto, F. Kanamura, S. Emura, H. Horiuchi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1987**, *43*, 434–440; d) R. O. Piltz, Z. Barnea, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 3–7.
- [7] a) A. F. Wright, B. E. F. Fender, *J. Phys. C* **1977**, *10*, 2261–2267; b) S. Hoshino, T. Sakuma, Y. Fujii, *Solid State Commun.* **1977**, *22*, 763–765; c) M. J. Cooper, M. Sakata, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1979**, *35*, 989–991.
- [8] a) E. M. W. Janssen, J. C. W. Folmer, G. A. Wiegers, *J. Less-Common Met.* **1974**, *38*, 71–76; b) J. Strähle, K. P. Lörcher, *Z. Naturforsch. B* **1974**, *29*, 266–267.
- [9] a) E. M. W. Janssen, G. A. Wiegers, *J. Less-Common Met.* **1978**, *57*, 47–57; b) E. M. W. Janssen, G. A. Wiegers, *J. Less-Common Met.* **1978**, *57*, 58–67.
- [10] H. Jagodzinski, *Z. Kristallogr.* **1959**, *112*, 80–87.
- [11] a) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597–636; b) H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 394–400.
- [12] a) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594; b) P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1762–1774.
- [13] N. E. Christensen, J. Kollar, *Solid State Commun.* **1983**, *46*, 727–730.
- [14] N. J. M. Geipel, B. A. Heß, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *273*, 62–70.
- [15] K. Doll, P. Pyykkö, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2339–2345.
- [16] a) P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451–1457; b) P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1458–1465; c) P. Pyykkö, F. Mendizabal, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3018–3025; d) P. Pyykkö, T. Tamm, *Organometallics* **1998**, *17*, 4842–4852.
- [17] W. E. Dasent, *Nonexistent Compounds*, Marcel Dekker, New York, **1965**, S. 21–22.
- [18] P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, M. J. Liddell, J. Hrusak, H. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 245–252.
- [19] G. S. Nunes, P. B. Allen, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 5098–5105; S. Hull, D. A. Keen, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 750–761.
- [20] R. J. Puddephatt, *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam, **1978**.
- [21] V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causà, N. M. Harrison, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, *CRYSTAL 98*, University of Turin, Turin (Italien), **1998**.
- [22] C. M. Zicovich-Wilson, *LoptCG*, Instituto de Tecnología Química, Valencia (Spanien), **1998**.
- [23] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, **1979**.

Polarisierbarkeiten im Inneren von molekularen Containern**

Cesar Marquez und Werner M. Nau*

In memoriam Donald J. Cram

Es ist gut bekannt, dass molekulare Container oder verwandte supramolekulare Wirtmoleküle, die genügend groß sind, um kleinere Gastmoleküle einzuschließen, den Gast teilweise oder vollständig von der äußeren Umgebung abschirmen. Ein hervorragendes Beispiel ist die Aufbewahrung von Cyclobutadien in einem Hemicarceranden (HC), der bimolekulare Reaktionen von ansonsten reaktiven Intermediaten verhindern kann.^[1] Cram hat weitergehend vorgeschlagen, dass das Innere eines Hemicarceranden als eine neue Phase der Materie betrachtet werden kann.^[1, 2] Dies impliziert Effekte, die über die räumliche Abschirmung und die chemische Isolation hinausgehen, z. B. eine ausgeprägte Veränderung der physikalischen Eigenschaften wie der Polarität oder Polarisierbarkeit im Hohlraum des Wirtes. Ein Hinweis für eine solche Veränderung wurde von Pina et al. erhalten, die eine ungewöhnliche Verschiebung des Phosphoreszenzmaximums von Biacetyl beobachteten, wenn dieses in einem Hemicarceranden eingeschlossen war.^[3] Wir haben jetzt 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en (DBO) in seinem Komplex mit Cucurbit[7]uril (CB7) untersucht und fanden einen bisher nicht dokumentierten Einfluss auf die UV-Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften. Wir können die außergewöhnlichen Befunde, unsere für CB7 und diejenigen von Pina et al. für HC, erklären und zeigen, dass das besondere spektroskopische Verhalten der Gastmoleküle von einer extremen Polarisierbarkeit innerhalb dieser molekularen Container herrührt, die für CB7 derjenigen in der Gasphase ähnlich ist und für HC größer als die von Diiodmethan ist. Dies stützt die Betrachtungsweise einer neuartigen supramolekularen Phase der Materie.

Die Zugabe von DBO zu einer wässrigen Lösung der molekularen Containerverbindung CB7 – deren Synthese vor kurzem beschrieben wurde^[4] – führt zur sofortigen Bildung eines 1:1-Einschluskomplexes, wie ein zusätzlicher Satz von NMR-Signalen beweist. Die Protonen des Gastes, die in D₂O Signale bei $\delta = 1.18$ (*syn*-H), 1.63 (*anti*-H) und 5.08 (Brückenkopf-H) geben, zeigen im Komplex die charakteristischen^[5] Hochfeldverschiebungen um 0.77, 0.79 bzw. 0.40 ppm. UV-spektrophotometrische und stationäre Fluoreszenztitrationen ergeben eine sehr große Bindungskonstante von $(4 \pm 1) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ für diesen Komplex, was auf einen nahezu perfekten Fit des praktisch kugelförmigen Gastes in dem starren hohlen kürbisförmigen Wirt hindeutet. Die gute Einpassung wird durch Moleküldynamikrechnungen erhärtet,

[*] Prof. Dr. W. M. Nau, Dipl.-Chem. C. Marquez
Departement Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel (Schweiz)
Fax: (+41) 61-267-3855
E-mail: Werner.Nau@unibas.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte 620-58000.99 und 4047-057552) im Rahmen des Programms NFP47 „Supramolekulare Funktionelle Materialien“ unterstützt.