

- [18] G. Pistolis, A. Malliaris, D. Tsiorvas, C. M. Paleos, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1440–1444.
- [19] H. Stephan, H. Spies, B. Johannsen, C. Kauffmann, F. Vögtle, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2343–2346.
- [20] Z. Sideratou, D. Tsiorvas, C. M. Paleos, *Langmuir* **2000**, *16*, 1766–1769.
- [21] Aktuelle Übersichten: a) H. Frey, R. Haag in *Encyclopedia of Materials, Science and Technology* (Hrsg.: K. H. J. Buschow, R. H. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer, S. Majahan), Elsevier, Oxford, **2001**, S. 3997–4000; b) H. Frey, R. Haag, *Rev. Mol. Biotechnol.* **2002**, *90*, 257–267; c) A. Sunder, R. Mühlaupt, R. Haag, H. Frey, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 235–239.
- [22] R. Haag, J.-F. Stumbé, A. Sunder, H. Frey, A. Hebel, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8158–8166.
- [23] R. Haag, A. Sunder, A. Hebel, S. Roller, *J. Comb. Chem.* **2002**, *4*, 112–119.
- [24] Die Reaktion des symmetrischen C<sub>33</sub>-Ketons mit PEI **2** war mit dieser Methode bis jetzt nicht erfolgreich.
- [25] Für den direkten Vergleich der Transportkapazitäten wurde ein Polyglycerinpalmitinester (50% Funktionalisierung) mit der gleichen PG-Kerngröße (21 000 g mol<sup>-1</sup>) analog der Vorschrift in Lit. [14a] synthetisiert: M. Krämer, Diplomarbeit, Universität Freiburg, **2001**.
- [26] Ein niedrigerer Alkylierungsgrad oder kürzere Alkylketten in **4a,b** kann zur Aggregatbildung und deshalb zu niedrigeren Transportkapazitäten führen.
- [27] R. Haag, M. Krämer, J.-F. Stumbé, S. Krause, A. Komp, S. Prokhorova, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **2002**, *43*, 328.
- [28] Der Durchmesser (*d*) eines PG-Kerns mit *M<sub>n</sub>* = 4000 g mol<sup>-1</sup> beträgt etwa 4 nm laut Kraftfeldrechnungen. Über eine Masse-Volumen-Korrelation: *M* = *p*4/3*π*(*d*/2)<sup>3</sup>, wird der erwartete Durchmesser eines PG-Kerns mit *M<sub>n</sub>* = 21 000 g mol<sup>-1</sup> mit etwa 8 nm berechnet. Der Durchmesser der flexiblen Alkylschale kann mit 1–3 nm abgeschätzt werden.
- [29] Erste Lichtstreuexperimente in Chloroform zeigten ähnliche Durchmesser, bei höheren Konzentrationen wurden jedoch größere Aggregate beobachtet: M. Sodemann, W. Richtering, M. Krämer, R. Haag, unveröffentlichte Ergebnisse, **2002**.
- [30] Im Falle von Fluorescein ist eine Fluoreszenzlösung nach der Verkapselung zu beobachten, was auf einen Abstand der verkapselften Gastmoleküle unterhalb der Förster-Distanz hindeutet.
- [31] Über eine Salz- und pH-abhängige Größenänderung bei Amindendrimeren wurde berichtet.<sup>[8]</sup> Im Falle des Nanotransporters **4** ist dieser Effekt jedoch von untergeordneter Bedeutung, da die terminalen Amingruppen gleichzeitig mit den Gastmolekülen freigesetzt werden.

## Ln<sub>13</sub>Br<sub>18</sub>B<sub>3</sub> (Ln = Gd, Tb) – eine Verbindung mit einer Kombination von diskreten und kondensierten Clustern\*\*

Oliver Oeckler, Lorenz Kienle,  
Hansjürgen Mattausch und Arndt Simon\*  
*Professor Dieter Fenske zum 60. Geburtstag gewidmet*

Seit langem kennt man eine große Zahl metallreicher ternärer Seltenerdmetallhalogenide,<sup>[1]</sup> deren reichhaltige Strukturchemie auf der Grundlage des Konzeptes kondensierter Cluster beschrieben und verstanden werden kann.<sup>[2a]</sup> Die Clustereinheiten der valenzelektronenarmen Seltenerdmetalle bedürfen in der Regel einer Stabilisierung durch interstitielle (endohedrale) Atome.<sup>[2b]</sup> Man kennt Cluster verschiedener Geometrie, am häufigsten sind jedoch solche mit Metallatomoktaedern. Diese Struktursystematik, die von Verbindungen mit diskreten Clustern über solche mit Ketten und Schichten bis zu solchen mit dreidimensional ausgedehnten Raumnetzen reicht, soll im Folgenden anhand einiger ausgewählter Beispiele aus dem Bereich der Borid- und Carbidhalogenidchemie veranschaulicht werden.<sup>[3]</sup>

Die Struktur von Tb<sub>7</sub>X<sub>12</sub>B (X = Halogen) enthält diskrete Tb<sub>6</sub>BX<sub>12</sub>-Cluster.<sup>[1c]</sup> Die Verbindung Tb<sub>10</sub>Br<sub>15</sub>B<sub>2</sub> mit Tb<sub>10</sub>B<sub>2</sub>X<sub>18</sub>-Clustern aus zwei kantenverknüpften Oktaedern<sup>[3a]</sup> stellt einen ersten Kondensationsschritt auf dem Weg zu unendlichen Ketten wie in Tb<sub>4</sub>X<sub>5</sub>B dar.<sup>[3b]</sup> Tb<sub>16</sub>Br<sub>23</sub>B<sub>4</sub> enthält Clustereinheiten mit einem Tb<sub>6</sub>B<sub>4</sub>-Zentrum, das aus vier miteinander verknüpften Tb<sub>6</sub>B-Oktaedern besteht.<sup>[3c]</sup> Dieser Clustertyp ist gewissermaßen der Baustein von Doppelketten, wie man sie im Carbidhalogenid Gd<sub>6</sub>Br<sub>7</sub>C<sub>2</sub> findet.<sup>[3d]</sup> Die Verknüpfung einer Vielzahl von Ketten führt zu Schichten, ein Beispiel von vielen ist Gd<sub>2</sub>X<sub>2</sub>C.<sup>[3e]</sup> Schließlich liegt in der Struktur von Gd<sub>3</sub>X<sub>3</sub>B ein dreidimensional ausgedehntes Raumnetz vor.<sup>[3f,g]</sup>

Hier berichten wir über die Struktur eines reduzierten Seltenerdmetallhalogenids, das erstmals sowohl diskrete als auch zu Ketten verknüpfte Cluster enthält. Auf diese Kombination trifft man in den Verbindungen Ln<sub>13</sub>Br<sub>18</sub>B<sub>3</sub> (Ln = Gd, Tb), die aus Gemengen von LnBr<sub>3</sub>, Ln und B bei etwa 1000 °C erhalten werden<sup>[4]</sup> und säulenförmige Kristalle mit dunkelgoldener Farbe bilden.

Röntgenbeugungsaufnahmen von Einkristallen dieser Verbindungen sind durch ausgeprägte diffuse Streuung gekennzeichnet, die in Form von Stäben entlang der *c\**-Richtung zusätzlich zu scharfen Bragg-Reflexen auftritt (Abbildung 1a). Daraus kann geschlossen werden, dass eine unregelmäßige Stapelfolge geordneter Schichten vorliegt. Die gemittelte Struktur der Verbindung konnte unter ausschließlicher Verwendung der Intensitäten der Bragg-Reflexe gelöst

[\*] Prof. Dr. A. Simon, Dr. O. Oeckler, Dr. L. Kienle, Dr. H. Mattausch  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)  
Fax: (+49) 711-689-1091  
E-mail: a.simon@fkf.mpg.de

[\*\*] Wir danken Frau V. Duppel für die Anfertigung von transmissions-elektronenmikroskopischen Abbildungen und Elektronenbeugungsdiagrammen sowie Herrn R. Eger für die Präparation zahlreicher Proben.

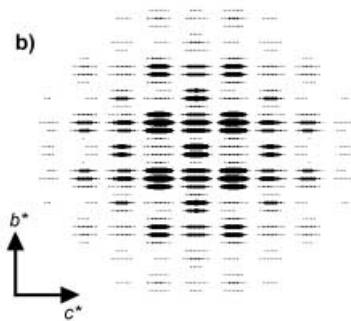
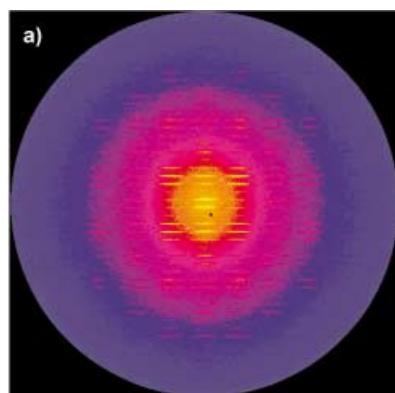


Abbildung 1. Röntgenbeugungsdiagramme der Schicht  $0.5kl$  des reziproken Raums: a) Experiment (berechnet aus einer Serie von Schwenkaufnahmen mit Imaging Plates); b) Simulation auf der Grundlage eines Modells in einer  $2 \times 2 \times 2$ -Überzelle, das eine statistische Fehlordnung der geordneten Schichten annähert.

und bis zu  $R$ -Werten von 0.03 verfeinert werden. Sie kann in der orthorhombischen Raumgruppe  $Immm$  beschrieben werden.<sup>[5]</sup> Abbildung 2a zeigt die Struktur von  $\text{Ln}_{13}\text{Br}_{18}\text{B}_3$  in einer Projektion längs [100], in der die Fehlordnung nicht deutlich sichtbar ist, da sie hier nur eine Auswirkung auf die Besetzungs faktoren einiger Atome hat. Die Struktur besteht aus einer bienenwabenartigen Anordnung vollständig geordneter Einfachketten aus *trans*-kantenverknüpften  $\text{Ln}_6$ -Oktaedern. Sie enthalten in ihren Zentren Boratome und sind wie in Abbildung 2b gezeigt von Bromatomen umgeben. Die Kanäle zwischen diesen Einfachketten sind wie in Abbildung 2a gezeigt mit Doppelketten gefüllt. Trotz der sehr überzeugenden Übereinstimmung von beobachteten und berechneten Bragg-Intensitäten kann die gemittelte Struktur nicht unmittelbar eindeutig interpretiert werden, da einige der Atompositionen wie oben erwähnt nur teilbesetzt sind und/oder stark elongierte Auslenkungsellipsoide aufweisen.

Die Natur des Fehlordnungsproblems konnte mithilfe der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) aufgeklärt werden.<sup>[6]</sup> In der HRTEM-Abbildung entlang der Zonenachse [110] (Abbildung 3) wird die Ursache der Fehlordnung deutlich. Zum einen erscheint die Doppelkette in eine regelmäßige Stapelung von  $\text{Ln}_{10}\text{B}_2$ -Einheiten aufgelöst, die aus kantenverknüpften  $\text{Ln}_6\text{B}$ -Oktaedern bestehen und wie in Abbildung 2c gezeigt von Bromatomen umgeben sind. Eine Bildsimulation auf der Grundlage dieses Modells stimmt mit der experimentellen Abbildung gut überein (siehe Einschub in Abbildung 3). Zum anderen

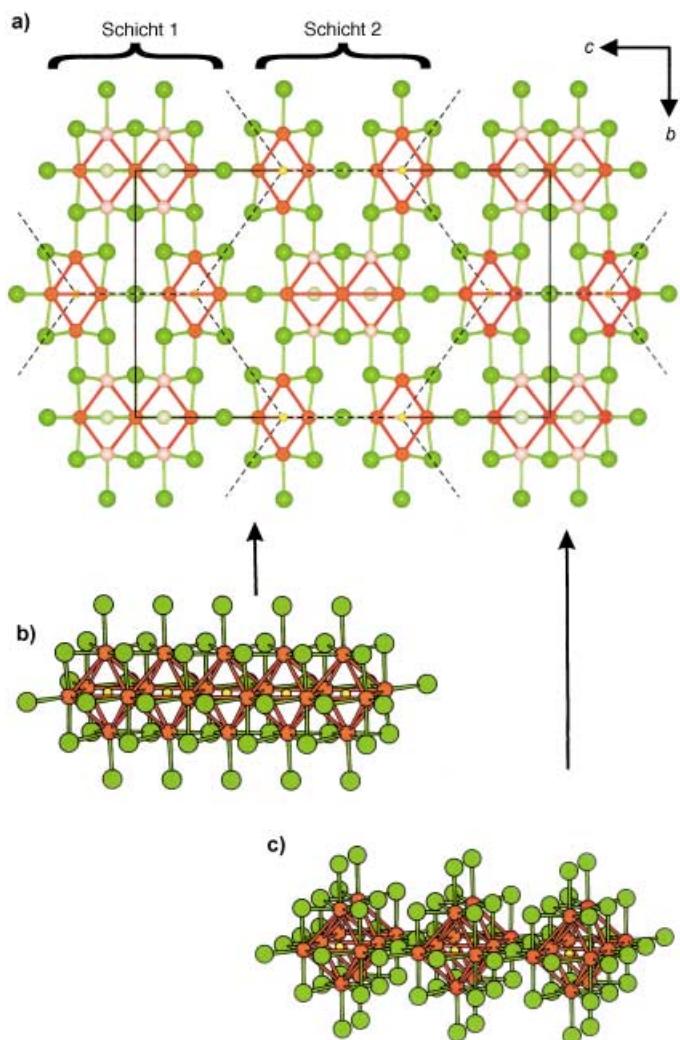


Abbildung 2. Kristallstruktur von  $\text{Ln}_{13}\text{Br}_{18}\text{B}_3$  ( $\text{Ln}$ : rot,  $\text{Br}$ : grün,  $\text{B}$ : gelb): a) Projektion längs [100] (die Elementarzelle und der schichtartige Aufbau sind hervorgehoben, die bienenwabenartige Anordnung der Einfachketten ist durch unterbrochene Linien angedeutet),  $\text{Ln}$ -Positionen mit nur 50% Besetzungswahrscheinlichkeit sind in hellroter Farbe dargestellt, hellgrüne Farbe symbolisiert eine 1:1-Mischung von  $\text{Br}$  und  $\text{B}$ ; b) von Bromatomen umgebene Einfachketten aus  $\text{Ln}_6\text{B}$ -Oktaedern; c) regelmäßige Abfolge von  $\text{Ln}_{10}\text{B}_2$ -Einheiten längs [100] innerhalb der geordneten Schichten (erscheint in der gemittelten Struktur als Doppelkette mit teilbesetzten Atompositionen).

beobachtet man, dass die Stapel vollständig geordneter Cluster auf unregelmäßige Art gegeneinander verschoben sind. Diese statistische Anordnung ist der Ursprung der in Abbildung 1 gezeigten diffusen Streuung. Die Intensitätsverteilung der diffusen Streuung wird sehr gut durch ein berechnetes Beugungsbild angepasst (Abbildung 1b), das auf einem Strukturmodell basiert, welches in einer Überzelle eine längs [001] stochastisch fehlgeordnete Abfolge von Schichten annähert, die jeweils parallel (001) ein vollständig geordnetes Arrangement von Doppeloktaedern enthalten.

In den realen Strukturen von  $\text{Ln}_{13}\text{Br}_{18}\text{B}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ ) liegt die bereits erwähnte bienenwabenartige Anordnung von Einfachketten kondensierter  $\text{Ln}_6\text{B}$ -Einheiten vor, die in der Art des  $\text{M}_6\text{X}_{12}$ -Clusters von  $\text{Br}$  umgeben sind. Eine solche Kette hat die Zusammensetzung  $\text{Ln}_4\text{BBr}_6$ . Aufgrund der

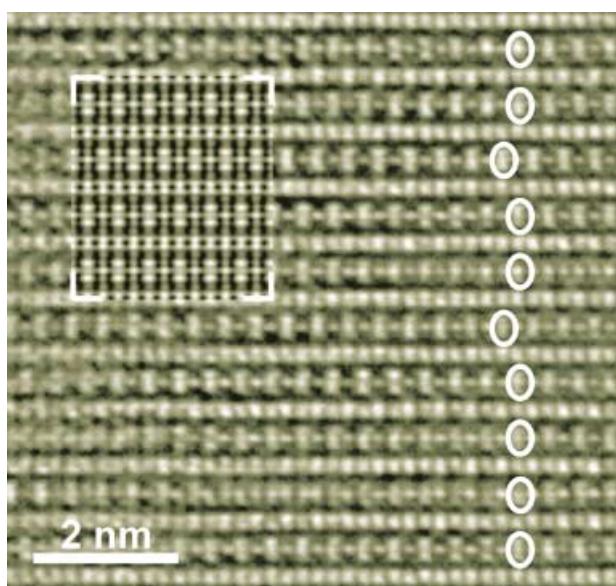


Abbildung 3. HRTEM-Abbildung (Zonenachse [110]): die elliptischen Markierungen heben die Positionen der fehlgeordneten Schichten hervor; Einschub: Simulation (Defokus -45 nm, Kristalldicke 3.5 nm) auf der Grundlage der bei Abbildung 1b erwähnten  $2 \times 2 \times 2$ -Überzelle.

Verknüpfung über i-i-Kontakte (Kontakte zwischen Anionen der inneren Sphäre) kann die aus Ketten bestehende Substruktur gemäß der Notation von Schäfer und Schnering<sup>[7]</sup> durch die Formel  $\text{Ln}_{16}\text{B}_4\text{Br}_{18}\text{Br}_{6/2}^{i-i}$  beschrieben werden. Die Kanäle enthalten  $\text{Ln}_{10}\text{B}_2\text{Br}_{18}$ -Cluster. Gemäß der Formel  $\text{Ln}_{10}\text{B}_2\text{Br}_{12}\text{Br}_{6/2}^{i-i}$  gehören die Bromatome formal nur anteilig zu einem Cluster. Die Zusammensetzung der Verbindung  $\text{Ln}_{26}\text{Br}_{36}\text{B}_6 = \text{Ln}_{13}\text{Br}_{18}\text{B}_3$  ergibt sich als Summe der Anteile von Ketten und Clustern. Nach dem Zintl-Klemm-Konzept erhält man als formale Ladungsverteilung  $(\text{Ln}^{3+})_{13}(\text{Br}^-)_{18-}(\text{B}^{5-})_3(\text{e}^-)_6$ . Leitfähigkeitsmessungen zeigen, dass die „überschüssigen“ Elektronen zu metallischen Eigenschaften führen.

Neben den Bindungen vom i-i-Typ, bei denen Bromatome nur Kanten der  $\text{Ln}_6$ -Oktaeder koordinieren, gibt es auch i-a-Kontakte, an denen sowohl eine Ecke als auch eine Kante benachbarter Oktaeder beteiligt sind. Abbildung 2a zeigt, dass es innerhalb von Schichten parallel (001) besonders viele Bindungen vom i-a-Typ gibt, nämlich doppelt so viele wie i-i-Bindungen in der dazu orthogonalen Richtung. Dieses Bindungsmuster liefert sowohl für die vollkommene Ordnung innerhalb der Schichten als auch für deren statistisch fehlgeordnete Abfolge eine Begründung.

In aufeinanderfolgenden Schichten findet man die zu Ketten gehörigen Oktaeder in Positionen um  $x=0, 1, 2, \dots$  (Schicht 1) und  $x=1/2, 3/2, 5/2, \dots$  (Schicht 2). Da die Zahl an  $\text{Ln}_{10}\text{B}_2$ -Doppeloktaedern nur halb so groß ist wie die der zu Ketten gehörigen Oktaeder, liegen Doppeloktaeder entweder um  $x=1/2, 5/2, 9/2, \dots$  oder  $x=3/2, 7/2, 11/2, \dots$  in Schicht 1 und entweder um  $x=0, 2, 4, \dots$  oder  $x=1, 3, 5, \dots$  in Schicht 2. Elektrostatische Abstoßung maximiert die Abstände zwischen den Clustern und führt so zu einer streng alternierenden Abfolge von  $x=1/2, 5/2, 9/2, \dots$  bzw.  $x=3/2, 7/2, 11/2, \dots$  für benachbarte Reihen von Doppeloktaedern innerhalb der stark verbrückten Schicht 1, d.h. längs [010]. Unter Annahme

dieser Beschränkungen für Schicht 1 gibt es keinen energetischen Unterschied zwischen den Alternativen  $x=0, 2, 4, \dots$  und  $x=1, 3, 5, \dots$  für die Positionierung der Cluster in Schicht 2. Das daraus resultierende Fehlordnungsphänomen basiert folglich auf einer Art Frustration, die an das bekannte Phänomen einer frustrierten antiferromagnetischen Anordnung in einem triangularen Ising-Netz erinnert.<sup>[8]</sup> Die Wechselwirkung zwischen zu verschiedenen Schichten gehörigen fehlgeordneten Clustern ist identisch. Die gleiche Situation würde bei magnetischen Momenten in einem verzerrten orthohexagonalen Ising-Netz vorliegen, in dem das Achsenverhältnis größer als  $\sqrt{3}$  ist und folglich die Wechselwirkungen innerhalb der Schichten stärker wären als zwischen den Schichten.

Eingegangen am 31. Mai 2002,  
veränderte Fassung am 15. August 2002 [Z19420]

- [1] a) J. D. Corbett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 575–585; b) G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 93–107; c) A. Simon, H. Mattausch, G. J. Miller, W. Bauhofer, R. K. Kremer in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 15 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring), North Holland, Amsterdam, **1991**, S. 191–285.
- [2] a) A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 23–44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 1–22; b) A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 163–188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 159–183.
- [3] a) H. Mattausch, E. Warkentin, O. Oeckler, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2117–2124; b) H. Mattausch, O. Oeckler, A. Simon, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 289, 174–190; c) H. Mattausch, G. V. Vajenine, O. Oeckler, R. K. Kremer, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2542–2546; d) U. Schwanitz-Schüller, Dissertation, Stuttgart, **1984**; e) U. Schwanitz-Schüller, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 710–716; f) E. Warkentin, A. Simon, *Rev. Chim. Miner.* **1983**, 20, 488–495; g) C. Zheng, O. Oeckler, H. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2151–2162.
- [4] Für die Synthese von  $\text{Tb}_{13}\text{Br}_{18}\text{B}_3$  ( $\text{Gd}_{13}\text{Br}_{18}\text{B}_3$ ) wurden Tantal-Kapseln mit 1000 mg  $\text{TbBr}_3$  (750 mg  $\text{GdBr}_3$ ), 433 mg Tb (323 mg Gd) und 14.4 mg (10.7 mg) B [5N, Aldrich] gefüllt und unter Argon im elektrischen Lichtbogen verschweißt. Anschließend wurde 30 (6) Tage lang auf 950°C (1000°C) erhitzt. Ansonsten wurde analog zu der in Lit. [3g] beschriebenen Vorgehensweise verfahren. Röntgenpulverdiagramme zeigen, dass weitgehend einphasige Produkte erhalten werden können. Sie sind feuchtigkeitsempfindlich und sollten in trockener Inertgasatmosphäre gehandhabt werden.
- [5] Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung (gemittelte Struktur): Stoe-IPDS-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$  (0.71073 Å),  $2\theta_{\max} = 60.6^\circ$ ; orthorhomatisch, Raumgruppe  $Imm\bar{m}$ ;  $a = 3.9923(2)$ ,  $b = 17.0462(12)$ ,  $c = 28.3039(19)$  Å für  $\text{Gd}_{13}\text{Br}_{18}\text{B}_3$  und  $a = 3.9637(3)$ ,  $b = 16.9063(13)$ ,  $c = 28.1068(18)$  Å für  $\text{Tb}_{13}\text{Br}_{18}\text{B}_3$ ; Kleinstes-Quadrat-Verfeinerung gegen  $F^2$  (G. M. Sheldrick, SHEXL 97, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**);  $R_1$  [ $I \geq 2\sigma(I)$ ] = 0.025 (0.022),  $wR_2$  [alle Daten] = 0.057 (0.046) für 1668 (1627) Reflexe und 76 (76) Parameter im Falle von  $\text{Gd}_{13}\text{Br}_{18}\text{B}_3$  ( $\text{Tb}_{13}\text{Br}_{18}\text{B}_3$ ). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-412541 für  $\text{Gd}_{13}\text{Br}_{18}\text{B}_3$  bzw. CSD-412540 für  $\text{Tb}_{13}\text{Br}_{18}\text{B}_3$  angefordert werden. Eine detaillierte Beschreibung der Strukturuntersuchung sowie eine eingehende Analyse der Symmetriebeziehungen und weiterer Realstrukturphänomene ist Gegenstand einer zukünftigen Veröffentlichung (O. Oeckler, L. Kienle, H. Mattausch, O. Jarchow, A. Simon, *Z. Kristallogr.*, eingereicht).
- [6] HRTEM-Abbildungen wurden mit einem Philips-CM30-ST-Elektronenmikroskop aufgenommen (300 kV,  $\text{LaB}_6$ -Kathode, Gatan-Multiscan-CCD-Kamera). Bei Bildsimulationen wurde der Multislice-Formalismus verwendet (P. A. Stadelmann, *Ultramicroscopy* **1987**, 21, 131–146).
- [7] H. Schäfer, H. G. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 833–849.
- [8] G. H. Wannier, *Phys. Rev.* **1950**, 79, 357–364.