

ma 7 (**4**→**11**) und Schema 6 (**11**→**17**) dargestellten Umsetzungen gelingt nun die diastereo- und enantioselektive Synthese von *trans* 1,3-disubstituierten Phthalan-Komplexen in zwei Eintopfreaktionen auf effiziente Weise.

Ausgehend von dem chiralen, silylierten Komplex **8** als Synthesebaustein wurde ein allgemeiner, höchst praktikabler und vollständig stereoselektiver Zugang zu *trans*-1,3-dialkylierten Dihydroisobenzofuranen entwickelt. Die Methode basiert auf der bemerkenswerten und unerwarteten Tatsache, dass die Deprotonierung von **8** an der substituierten benzylischen Position erfolgt (von der *endo*-Seite!). Das Ziel gegenwärtiger Untersuchungen ist die Anwendung der Methode auf die Synthese von komplexeren Verbindungen im Umfeld bioaktiver Naturstoffe.

Eingegangen am 7. Februar 2002 [Z18667]

- [1] a) Ein bekanntes bioaktives Phthalan ist das Antidepressivum Citalopram: B. G. Pollock, *Expert Opin. Pharmacother.* **2001**, 2, 681; b) R. G. Lovey, A. J. Elliott, J. J. Kaminski, D. Loebenberg, R. M. Parmegiani, D. F. Rane, V. M. Girijavallabhan, R. E. Pike, H. Guzik, B. Antonacci, T. Y. Tomaine, *J. Med. Chem.* **1992**, 35, 4221.
- [2] a) W. Friedrichsen in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 37 (Hrsg.: A. R. Katritzky), Academic Press, London, **1999**, S. 1; b) B. A. Keay, P. W. Dibble in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 2 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven), Pergamon, London, **1996**, S. 395.
- [3] a) D. F. Ewing, C. Len, G. Mackenzie, G. Ronco, P. Villa, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, 11, 4995; b) D. F. Ewing, N.-E. Fahmi, C. Len, G. Mackenzie, A. Pranzo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 3561; c) B. Chao, D. C. Dittmer, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6001.
- [4] a) M. C. Elliott, C. J. Moody, T. J. Mowlem, *Synlett* **1993**, 909; b) D. S. Brown, M. C. Elliott, C. J. Moody, T. J. Mowlem, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 1137.
- [5] Sekret- und histaminhemmende Eigenschaften: a) S. Ram, A. K. Saxena, P. C. Jain, G. K. Patnaik, *Indian J. Chem. Sect. B* **1984**, 23, 1261; b) M. W. Klohs, F. J. Petracek (Dart Industries Inc.), US Patent 3471519, **1969** [*Chem. Abstr.* **1969**, 71, 124212].
- [6] S. J. Coote, S. G. Davies, D. Middlemiss, A. Naylor, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 81.
- [7] Übersichtsartikel: a) S. G. Davies, S. J. Coote, C. L. Goodfellow in *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: L. S. Liebeskind), JAI, London, **1989**, S. 1; b) S. G. Davies, T. D. McCarthy in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, New York, **1995**, S. 979.
- [8] a) H.-G. Schmalz, S. Siegel in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 550; b) M. Uemura in *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: L. S. Liebeskind), JAI, London, **1989**, S. 195.
- [9] a) A. Pfletschinger, T. K. Dargel, H.-G. Schmalz, W. Koch, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 537; b) C. A. Merlic, J. C. Walsh, D. J. Tantillo, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3596.
- [10] Ausgewählte Arbeiten: a) F. Dehmel, H.-G. Schmalz, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3579; b) D. Hörstermann, H.-G. Schmalz, G. Kociok-Köhne, *Tetrahedron* **1999**, 55, 6905; c) T. Geller, H.-G. Schmalz, J. W. Bats, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1537; d) K. Schellhaas, H.-G. Schmalz, J. W. Bats, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 57; e) H.-G. Schmalz, A. Majdalani, *Synlett* **1997**, 1303.
- [11] a) R. A. Ewin, N. S. Simpkins, *Synlett* **1996**, 317; b) R. A. Ewin, A. M. MacLeod, D. A. Price, N. S. Simpkins, A. P. Watt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 401; c) S. E. Gibson (née Thomas), E. G. Reddington, *Chem. Commun.* **2000**, 989.
- [12] Details zu den Strukturen von **rac-11d**, **11a**, **rac-17b** und **rac-17f** im Kristall sind in den Hintergrundinformationen gegeben. CCDC-179013 (**rac-11d**), CCDC-179014 (**11a**), CCDC-179015 (**rac-17b**), CCDC-179016 (**rac-17f**) enthalten die ausführlichen kristallographi-

schen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [13] D. A. Price, N. S. Simpkins, A. M. MacLeod, A. P. Watt, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1961.
- [14] a) T. Volk, D. Bernicke, J. W. Bats, H.-G. Schmalz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1883; b) J. Blagg, S. J. Coote, S. G. Davies, B. E. Mobbs, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1986**, 2257.
- [15] D. J. Peterson, *Organomet. Chem. Rev. Sect. A* **1972**, 7, 295.
- [16] Es entstand ein Diastereomerengemisch von **rac-13** und **rac-11h** im Verhältnis 7.5:1, welches sich leicht chromatographisch trennen ließ.
- [17] In diesem Fall wurde ein Nebenprodukt (19% Ausbeute) vom Typ **10** erhalten, was auf einen starken kinetischen Isotopeneffekt (Abstraktion von D_{endo} an C-1 gegen H_{exo} an C-3) hinweist.
- [18] Eine Beteiligung des Ring-Sauerstoffatoms (als Koordinationsstelle) im *endo*-Deprotonierungsschritt ist wahrscheinlich, denn andere benzylisch silylierte Arentcarbonylchrom-Komplexe zeigen kein derartiges Verhalten. Siehe z. B.: J. Blagg, S. J. Coote, S. G. Davies, D. Middlemiss, A. Naylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 689.
- [19] Für *exo*-Protonierungen von Cr(CO)₅-komplexierten benzylischen Anionen gibt es bereits Beispiele (Lit. [10a] und [10e]), siehe auch: H.-G. Schmalz, S. Siegel, D. Bernicke, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6683.
- [20] Zur Herstellung von **18** aus R-(+)-1-Phenylethylamin siehe: N. S. Simpkins, K. Cambridge, M. J. Begley, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3391.
- [21] Die absolute Konfiguration von **11a** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt^[12] und entspricht den Erwartungen.^[11b]

Chemische Abstimmung von Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus durch Verknüpfung von Theorie und Synthese in Eisen/Mangan-Rhodiumboriden**

Richard Dronskowski,* Karol Korczak, Heiko Lueken und Walter Jung

Professor Welf Bronger zum 70. Geburtstag gewidmet

Kooperative magnetische Phänomene wie Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus haben nicht nur beziehlich Synthese und Theorie ein enorm weites Betätigungsgebiet für Generationen von Festkörperphysikern und -chemikern eröffnet,^[1, 2] sie machen auch die stoffliche Grundlage der wichtigsten Schlüsseltechnik unserer heutigen Informationsgesellschaft in Form von Datenspeicherung und Datenwiedererlangung aus.^[3, 4] Glücklicherweise hat sich innerhalb der

[*] Prof. Dr. R. Dronskowski, K. Korczak, Prof. Dr. H. Lueken
Institut für Anorganische Chemie
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, 52056 Aachen (Deutschland)
Fax: (+49) 241-80-92288
E-mail: drons@HAL9000.ac.rwth-aachen.de
Prof. Dr. W. Jung
Institut für Anorganische Chemie
Universität zu Köln
Greinstraße 6, 50939 Köln (Deutschland)

[**] Wir danken herzlich Dipl.-Chem. Uwe Couhorn, Dipl.-Chem. Yasemin Kurtulus und Dr. Bernhard Eck für ihre Hilfe sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für seine Unterstützung.

letzten beiden Jahrzehnte gezeigt, daß mit modernen und präzisen Elektronenstrukturrechnungen vom Dichtefunktionaltyp eine Reihe von essentiellen Observablen (z. B. magnetische Momente) in vielen (inter)metallischen Magneten mit befriedigender Zuverlässigkeit reproduziert werden kann, womit ein erster Schritt hin zu einem atomistischen Verständnis getan wurde. Erst kürzlich aber wurde dargelegt, daß ein eher chemisch ausgerichtetes Theoriekonzept entwickelt werden kann, das als halbquantitative Richtschnur zur Synthese neuer kooperativer Magnete angewendet wird: Hierzu sind einfach nur geeignete „Fingerabdrücke“ der chemischen Bindung zu erfassen, die ihrerseits entweder für metallische Ferromagnete oder Antiferromagnete charakteristisch sind.^[5, 6]

Wird eine nichtmagnetische („spinbeschränkte“) Bandstrukturrechnung an einem typischen Ferromagneten wie krz-Fe durchgeführt, so liefert eine Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalyse (COHP) *antibindende* Fe-Fe-Wechselwirkungen an der Fermi-Energie (Abbildung 1, oben links), die

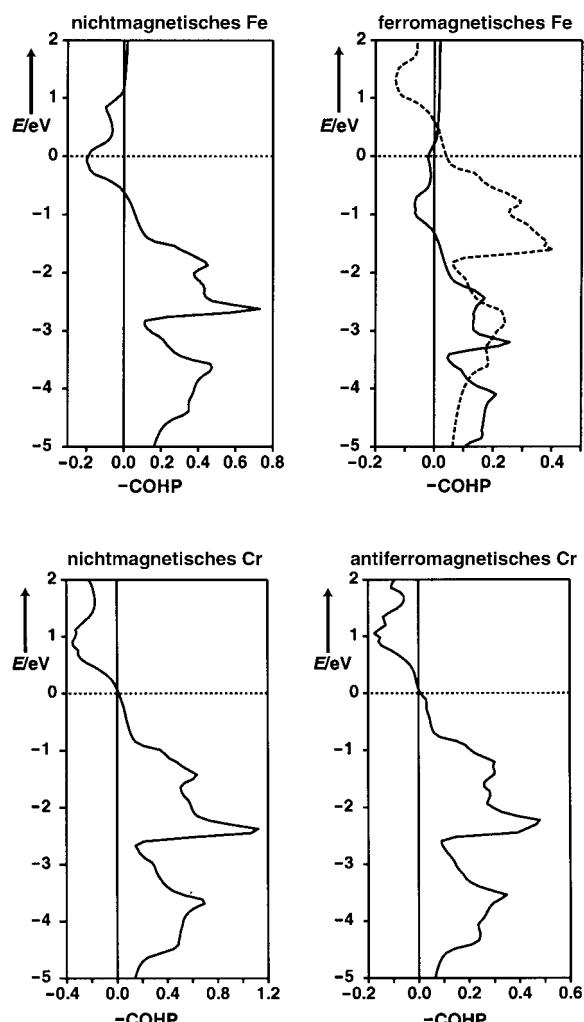


Abbildung 1. Oben: COHP-Analyse der Fe-Fe-Bindung in nichtmagnetischem krz-Fe (links) und in ferromagnetischem, spinpolarisiertem krz-Fe (rechts; α -Spingitter mit durchgezogener, β -Spingitter mit unterbrochener Linie). Unten: COHP-Analyse der Cr-Cr-Bindung in nichtmagnetischem krz-Cr (links) und in antiferromagnetischem, spinpolarisiertem krz-Cr (rechts); die Fermi-Niveaus (horizontale gepunktete Linien) sind zu null gesetzt.

auf eine elektronische Instabilität hindeuten. Bei der spontanen Spinpolarisation („spinunbeschränkte“ Rechnung) erfährt krz-Fe tatsächlich eine Verzerrung, doch anstelle der Atome verteilen sich die Elektronen um.^[7] Die spontane Magnetisierung hebt also die Äquivalenz von α -Elektronen (Spin nach oben) und β -Elektronen (Spin nach unten) auf, erniedrigt damit die elektronische Symmetrie, vernichtet die antibindenden Zustände und senkt folgerichtig die Gesamt- und Bindungsenergie um einige Prozent ab (Abbildung 1, oben rechts).^[5, 6] Für den Antiferromagnetismus sind die Verhältnisse ein wenig subtiler. Die entsprechende nichtmagnetische Bandstrukturrechnung an einem typischen Antiferromagneten wie krz-Cr führt hier zu einer Fermi-Energie, die exakt zwischen bindenden und antibindenden Zuständen liegt, d. h. in der *nichtbindenden* Region (Abbildung 1, unten links). Dieser Befund verändert sich bei einer echten antiferromagnetischen Rechnung kaum: Die Zustände an der Fermi-Energie verbleiben nichtbindend, die Stärke der interatomaren Bindung bleibt auch praktisch gleich,^[6, 8] und es ist nur die geringfügig veränderte COHP-Steigung in der Nähe der Fermi-Energie, die uns an eine wohlbekannte Instabilität innerhalb ausgedehnter Feststoffe erinnert^[9] (Abbildung 1, unten rechts). Um daher erfolgreich neue metallische Ferromagnete und Antiferromagnete zu synthetisieren, lautet das präparative Rezept^[6, 8] für sämtliche Übergangsmetalle und ihre Legierungen: *Versuchen Sie, die Fermi-Energie der betreffenden Verbindung so einzupassen, daß sie innerhalb der antibindenden Zustände (Ferromagnete) oder nichtbindenden Zustände (Antiferromagnete) zwischen den magnetisch aktiven Atomen (jene, die in den Elementen schmale Bandbreiten zeigen) liegt.* Es folgen einige illustrierende Beispiele für eine derartige *Abstimmung* der Valenzelektronenkonzentration mit Hilfe elektronischer Anreicherung oder Verarmung.

Die quaternäre intermetallische Verbindungsreihe $A_2MRh_5B_2$, die als geordnete Substitutionsvariante des $Ti_3Co_5B_2$ -Strukturtyps kristallisiert, ist für solch ein konzeptionelles Vorhaben besonders gut geeignet, denn die Gesamtstruktur ist robust genug, um mit geschickten Synthesen eine Reihe von chemischen Substitutionen zu ermöglichen.^[10] Wir besprechen die strukturellen Besonderheiten am Beispiel des $Mg_2MnRh_5B_2$, eines elektronenarmen Mitglieds dieser großen Verbindungsklasse, deren sämtliche Vertreter in der Raumgruppe $P4/mmb$ kristallisieren. Innerhalb der tetragonalen Elementarzelle (Abbildung 2, links) finden sich trigonale, tetragonale und pentagonale Rhodiumprismen, die entlang der [001]-Richtung übereinander gestapelt sind. Während die dreieckigen Prismen durch Boratome zentriert werden, enthalten die pentagonalen Prismen Magnesiumatome; die tetragonalen Prismen schließlich umgeben die magnetisch wichtigen Manganatome (Abbildung 2, rechts). Damit resultieren quasi-eindimensionale Mn-Mn-Ketten entlang der c -Achse, und zwar mit Intrakettenabständen von etwa 2.91 Å und Interkettenabständen um 6.60 Å.

Magnetische Suszeptibilitätsmessungen ergeben für $Mg_2MnRh_5B_2$ eindeutig Curie-Weiss-Verhalten $\chi_{\text{mol}} = C/(T - \Theta_p)$ für Temperaturen oberhalb von 160 K; die Weiss-Konstante lautet $\Theta_p = -130$ K und die Curie-Konstan-

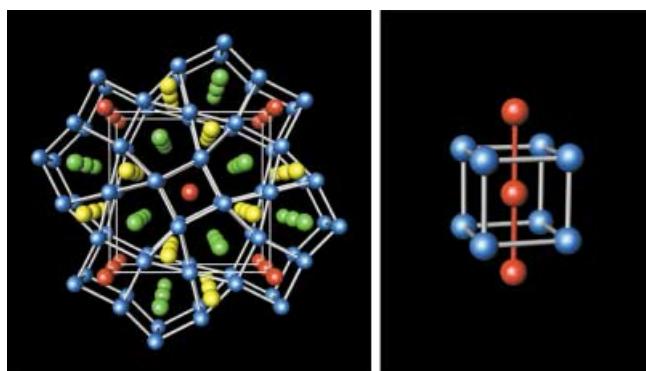


Abbildung 2. Links: Perspektivischer Einblick in die Kristallstruktur von $\text{Mg}_2\text{MnRh}_5\text{B}_2$ entlang der [001]-Achse mit Magnesiumatomen in grün, Manganatomen in rot, Rhodiumatomen in blau und Boratomen in gelb; rechts: tetragonales Rhodiumprisma (blau) um ein einzelnes Manganatom (rot).

te $C = 1.61 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ K mol}^{-1}$.^[10] Während die Curie-Konstante einem paramagnetischen Moment von $3.2 \mu_B$ pro Manganatom entspricht, zeigt die Weiss-Konstante deutlich *antiferromagnetische* Mn-Mn-Austauschwechselwirkungen an. Allerdings sind keine charakteristischen Anzeichen für ein-dimensional magnetisches Verhalten zu erkennen. Bei 3 K wird ein Maximum von χ_{mol} für Magnetfelder von $B_0 < 0.1 \text{ T}$ beobachtet. Es überrascht nicht, daß nichtmagnetische Bandstrukturrechnungen an $\text{Mg}_2\text{MnRh}_5\text{B}_2$ die experimentellen Befunde stützen. Wie im linken Teil der Abbildung 3 dargestellt, liegt das Fermi-Niveau innerhalb der COHP-

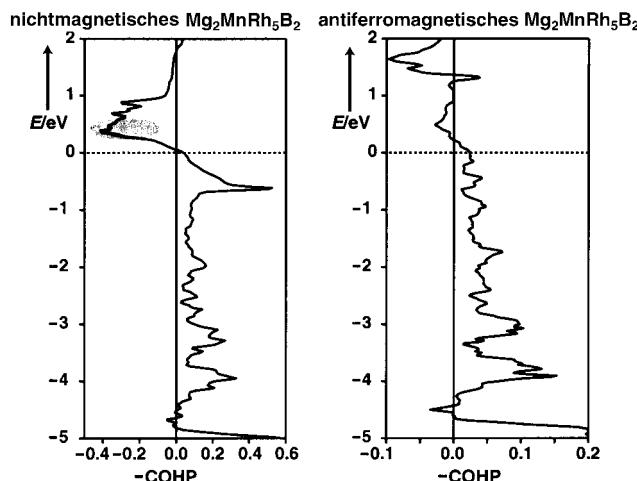


Abbildung 3. COHP-Analyse der Mn-Mn-Bindung in nichtmagnetischem $\text{Mg}_2\text{MnRh}_5\text{B}_2$ (links) und in antiferromagnetischem, spinpolarisiertem $\text{Mg}_2\text{MnRh}_5\text{B}_2$ (rechts). Das Fermi-Niveau (horizontal gepunktete Linie) ist zu null gesetzt. Die schattierte COHP-Region im linken Teilbild deutet eine hypothetische *Ladungsanreicherung* um drei Elektronen an.

Analyse klar im Bereich der *nichtbindenden* Mn-Mn-Wechselwirkungen, genau wie zuvor im antiferromagnetischen Archetyp (krz-Cr). Insofern offenbart sich die Tendenz zur antiferromagnetischen Spinordnung sowohl im Experiment als auch in der Theorie. Um die (gegenwärtig noch unbekannte) antiferromagnetische Struktur des $\text{Mg}_2\text{MnRh}_5\text{B}_2$ mit dem einfachsten Modell rechentechnisch zu beschreiben, haben wir die kurze tetragonale Achse einfach verdoppelt

und anschließend eine spinpolarisierte Bandstrukturrechnung herangezogen. Beginnt man mit einem groben Schätzwert für die antiparallele Spinanordnung der benachbarten Mn-Atome (ca. $\pm 2 \mu_B$) und einem Gesamtmoment von null, so behält die spinpolarisierte Rechnung tatsächlich sowohl das Gesamtmoment von null als auch die antiferromagnetische Ordnung aufrecht, und sie konvergiert problemlos zu einem selbstkonsistenten Sättigungsmoment von $3.23 \mu_B$ auf Mn; alle anderen Atome sind magnetisch praktisch inaktiv. Wie anhand des antiferromagnetischen Archetyps (krz-Cr) zu erwarten, bleiben die in der COHP-Analyse nichtbindenden Mn-Mn-Zustände nahe der Fermi-Energie (rechter Teil der Abbildung 3) von der antiferromagnetischen Rechnung nahezu unbeeinflußt.

Anhand des obigen Rezeptes zur Synthese metallischer Ferromagnete und Antiferromagnete läßt sich leicht vorhersagen, wie man aus dem antiferromagnetischen $\text{Mg}_2\text{MnRh}_5\text{B}_2$ mit 62 Valenzelektronen pro Formeleinheit (2×2 (Mg), 1×7 (Mn), 5×9 (Rh), 2×3 (B)) durch chemische Variation einen neuen *Ferromagneten* herstellen kann. Wenn wir voraussetzen, daß das Schema fester Bänder während der chemischen Substitution gilt, so braucht man nur die Fermi-Energie durch Erhöhung der Valenzelektronenkonzentration soweit anzuheben, daß das neue Fermi-Niveau genau die stark antibindenden Zustände bei $+0.4 \text{ eV}$ durchschneidet, wie es in Abbildung 3 (links, schattierte Region) angedeutet ist. Die numerische COHP-Integration ergibt, daß solch ein Anstieg *drei* zusätzlichen Elektronen pro Formeleinheit entspricht – dies läßt sich durch Ersatz von Mg gegen Sc und von Mn gegen Fe erreichen; deshalb sollte „ $\text{Sc}_2\text{FeRh}_5\text{B}_2$ “ mit 65 Valenzelektronen pro Formeleinheit (2×3 (Sc), 1×8 (Fe), 5×9 (Rh), 2×3 (B)) zum gewünschten Ergebnis führen.^[11]

Glücklicherweise ist $\text{Sc}_2\text{FeRh}_5\text{B}_2$ ähnlich wie die Mn-Verbindung tatsächlich durch klassische Hochtemperatursynthese zugänglich.^[10] Die Suszeptibilitätsmessung ergibt, daß $\text{Sc}_2\text{FeRh}_5\text{B}_2$ unterhalb von $T_C = 450 \text{ K}$ wirklich *ferromagnetisch* ist. Eine konstante Magnetisierung wird leicht für Temperaturen unterhalb 300 K und für Felder von $B_0 > 2 \text{ T}$ erreicht, mit einem Maximalwert von $3.3 \mu_B$ pro Fe bei 1.7 K. Die Magnetisierung oberhalb von T_C als Funktion von Temperatur und verwendetem Feld verläuft komplizierter als im Falle eines einfachen Ferromagneten zu erwarten; Curie-Weiss-Verhalten wird nicht beobachtet. Die Gestalt der entsprechenden Fe-Fe-COHP-Analyse einer nichtmagnetischen Elektronenstrukturrechnung (Abbildung 4, links) ist ganz ähnlich zur Vorhersage. Im Einklang mit den ferromagnetischen Eigenschaften des $\text{Sc}_2\text{FeRh}_5\text{B}_2$ findet man stark *antibindende* Fe-Fe-Wechselwirkungen am Fermi-Niveau, die uns an die Situation im ferromagnetischen Archetyp (krz-Fe, siehe oben) erinnern. Man darf also erwarten, daß eine Spinpolarisation genau diese antibindenden Wechselwirkungen an der Fermi-Energie entfernen und deshalb die Gesamtenergie absenken wird. Um dies zu ermöglichen, wurde die anschließende spinpolarisierte Bandstrukturrechnung an $\text{Sc}_2\text{FeRh}_5\text{B}_2$ mit einem kleinen Extramoment (ca. $1 \mu_B$) auf dem Fe-Atom begonnen und dann bis zur Erreichung der Selbstkonsistenz iteriert. Es ergibt sich ein theoretisches Sättigungsmoment von $3.96 \mu_B$, und die individuellen Momente (μ_B) betragen – 0.05 für Sc, 2.93 für Fe, 0.25 für Rh1,

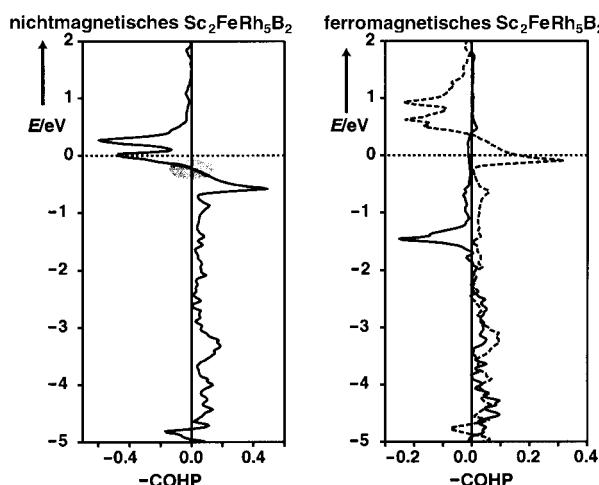


Abbildung 4. COHP-Analyse der Fe-Fe-Bindung in nichtmagnetischem $\text{Sc}_2\text{FeRh}_5\text{B}_2$ (links) und in ferromagnetischem, spinpolarisiertem $\text{Sc}_2\text{FeRh}_5\text{B}_2$ (rechts). Das Fermi-Niveau (horizontal gepunktete Linie) ist zu null gesetzt. Die schattierte COHP-Region im linken Teilbild deutet eine hypothetische *Ladungsverarmung* um drei Elektronen an.

0.08 für Rh2 und 0.02 für B. Bemerkenswerterweise mischt ein 4d-Atom, Rh1, ein wenig in die magnetischen Wechselwirkungen mit ein. Wie vorhergesagt, sind die ursprünglich antibindenden Fe-Fe-Wechselwirkungen an der Fermi-Energie innerhalb der spinpolarisierten COHP-Analyse (Abbildung 4, rechts) gänzlich verschwunden, genau wie für krz-Fe.

Analog zu der Strategie, die wir bei der antiferromagnetischen Mn-Verbindung gewählt haben, lassen sich weitere synthetische Schritte planen, die auf der nichtspinpolarisierten Fe-Fe-COHP-Analyse des ferromagnetischen $\text{Sc}_2\text{FeRh}_5\text{B}_2$ (Abbildung 4, links) beruhen. Anhand der Abbildung wird klar, daß eine weitere elektronische *Anreicherung* zusätzliche antibindende Zustände besetzen wird, die die Kristallstruktur destabilisieren. Tatsächlich führt der Versuch, die Valenzelektronenkonzentration durch Substitution von Sc-Atomen gegen Zr-Atome anzuheben, nicht zu alternativen Ferromagnetika, sondern vielmehr zu Perowskit-Phasen. Andererseits würde eine elektronische *Verarmung* des ferromagnetischen $\text{Sc}_2\text{FeRh}_5\text{B}_2$, z.B. um drei Elektronen, die Fermi-Energie erneut in einer Region *nichtbindender* Metall-Metall-Wechselwirkungen (schattierter Bereich in Abbildung 4, links) unterbringen, die wir als Fingerabdruck eines antiferromagnetischen Materials verstehen. Anders ausgedrückt führt eine chemische Reduktion des ferromagnetischen $\text{Sc}_2\text{FeRh}_5\text{B}_2$ um drei Elektronen zu einer *antiferromagnetischen* Legierung, und zwar unabhängig von der magnetischen Natur des Übergangselements.

Zwei entscheidende Experimente sind zur Überprüfung unserer Argumente denkbar, und beide setzen eine veränderte Valenzelektronenkonzentration der intermetallischen Legierung voraus. Im ersten Fall beginnen wir mit der Zusammensetzung $\text{Sc}_2\text{FeRh}_5\text{B}_2$ (65 Valenzelektronen) und senken sie durch Ersatz des Fe gegen Mn und durch partielle Substitution des Rh gegen Ru um drei Elektronen ab. Beispielsweise gäbe die hypothetische Formel „ $\text{Sc}_2\text{MnRu}_2\text{Rh}_3\text{B}_2$ “ mit 62 Valenzelektronen pro Formeleinheit

heit (2×3 Elektronen für Sc, 1×7 für Mn, 2×8 für Ru, 3×9 für Rh und 2×3 für B) solch einen antiferromagnetischen Kandidaten wieder.

$\text{Sc}_2\text{MnRu}_2\text{Rh}_3\text{B}_2$ ist mit etablierten präparativen Methoden (siehe unten) in quantitativer Ausbeute zugänglich;^[12] seine magnetischen Eigenschaften sind in Abbildung 5 gezeigt. Die neue Phase gibt entsprechend der Vorhersage *antiferromagnetische* Eigenschaften zu erkennen und ähnelt dem iso-elektronischen $\text{Mg}_2\text{MnRh}_3\text{B}_2$ sehr. Die Weiss-Konstante Θ_p des $\text{Sc}_2\text{MnRu}_2\text{Rh}_3\text{B}_2$ liegt bei ca. -300 K, und das paramagnetische Moment entspricht $2.3 \mu_B$ pro Mn-Atom.

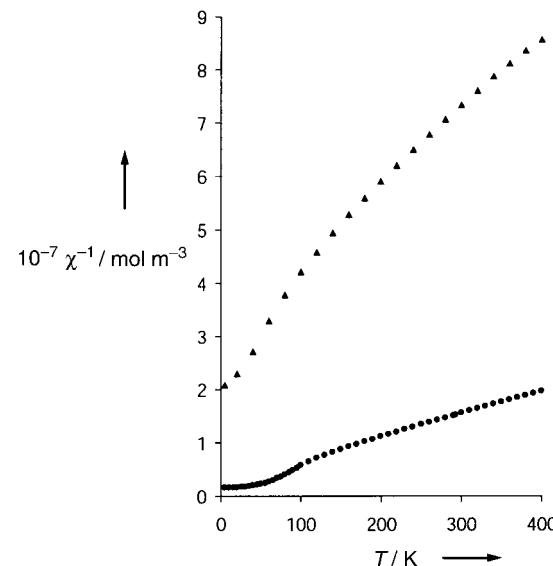


Abbildung 5. Auftragung der reziproken molaren Suszeptibilitäten von $\text{Sc}_2\text{MnRu}_2\text{Rh}_3\text{B}_2$ (\blacktriangle) und von $\text{Sc}_2\text{FeRu}_3\text{Rh}_2\text{B}_2$ (\bullet) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Es gibt ein alternatives Vorgehen, um die 65-Elektronen-Legierung $\text{Sc}_2\text{FeRh}_5\text{B}_2$ um drei Elektronen zu erleichtern, und zwar ohne die chemische Natur des magnetisch aktiven Übergangsmetalls anzutasten. Um dies zu erreichen, lassen wir nur Substitutionen im Rh-Untergitter zu und ersetzen einfach *drei* der fünf Rh-Atome gegen Ru-Atome; damit lautet die Formel der antiferromagnetischen Zielverbindung „ $\text{Sc}_2\text{FeRu}_3\text{Rh}_2\text{B}_2$ “, entsprechend 62 Valenzelektronen pro Formeleinheit (2×3 Elektronen für Sc, 1×8 für Fe, 3×8 für Ru, 2×9 für Rh und 2×3 für B).

Glücklicherweise kann auch $\text{Sc}_2\text{FeRu}_3\text{Rh}_2\text{B}_2$ in praktisch quantitativen Ausbeuten synthetisiert werden.^[13] Seine magnetischen Eigenschaften (Abbildung 5) beweisen, daß die neue Phase tatsächlich ein *Antiferromagnet* ist, so wie aufgrund des Modells fester Bänder und des damit verknüpften COHP-Diagramms vorhergesagt. Die experimentellen Daten ergeben, daß die Weiss-Konstante bei etwa -90 K liegt, wohingegen das paramagnetische Moment $4.0 \mu_B$ pro Fe-Atom beträgt. Damit ist klar, daß die Art des magnetischen Verhaltens von sowohl $\text{Sc}_2\text{MnRu}_2\text{Rh}_3\text{B}_2$ als auch $\text{Sc}_2\text{FeRu}_3\text{Rh}_2\text{B}_2$ ausschließlich vom elektronischen Füllungsgrad abhängt, d.h. von einer Elektronenkonzentration, die die Fermi-Energie in den nichtbindenden Mn-Mn- oder Fe-Fe-Zuständen unterbringt.

Zusammenfassend haben wir exemplarisch gezeigt, wie man experimentelle Befunde im Sinne der Bindungseigenschaften magnetisch aktiver Übergangsmetallatome in kompliziert aufgebauten intermetallischen Legierungen wie $Mg_2MnRh_5B_2$ und $Sc_2FeRh_5B_2$ verstehen kann. Wir haben ebenso dargelegt, daß sich die magnetischen Eigenschaften von $Sc_2MnRu_2Rh_3B_2$ und $Sc_2FeRu_3Rh_2B_2$ (und wahrscheinlich vieler anderer intermetallischer Phasen) anhand der Gestalt von COHP-Diagrammen in Abhängigkeit von der elektronischen Energie vorhersagen lassen. Aus dem Gesagten geht hervor, daß analoge, isostrukturelle intermetallische Phasen mit 63 oder 64 Valenzelektronen interessante Kandidaten für die Konkurrenz zwischen antiferromagnetischen (62 Elektronen) und ferromagnetischen Austauschwechselwirkungen (65 Elektronen) abgeben werden. Entsprechende, noch zu synthetisierende intermetallische Phasen mit weniger als z.B. 62 Elektronen sollten keine starken magnetischen Phänomene aufweisen, da dort die Fermi-Energie in bindenden M-M-Zuständen zu liegen kommt; aus diesen resultiert aber keine Tendenz für elektronische Verzerrungen im Sinne spontaner Spinpolarisation. Isostrukturelle intermetallische Phasen mit mehr als 65 Valenzelektronen sind präparativ wahrscheinlich gar nicht zu realisieren.

Experimentelles und Rechenverfahren

Sämtliche intermetallische Verbindungen wurden über klassische Feststoff-Syntheserouten (elementare Edukte, geschlossene Container, hohe Temperaturen, Lichtbogen) hergestellt.^[10] Die Produkte wurden mit einer Kombination aus Einkristall-/Pulver-Röntgenbeugung und Neutronendiffraktion strukturell charakterisiert. Die kristallographischen Gitterparameter von $Mg_2MnRh_5B_2$, $Sc_2MnRu_2Rh_3B_2$ und $Sc_2FeRu_3Rh_2B_2$ wurden am Pulver bestimmt. Die internen Koordinaten des $Mg_2MnRh_5B_2$ wurden wegen der exzellenten Gitterpassung als identisch zu denen von $Mg_2FeRh_3B_2$ angenommen und die so vereinigten Ortsparameter für die elektronischen Strukturrechnungen an $Mg_2MnRh_5B_2$ verwendet. Für $Sc_2FeRh_5B_2$ entstammen alle strukturellen Parameter aus Einkristalldaten. Sie wurden ohne weitere Veränderung für die Rechnungen verwendet. Magnetische Suszeptibilitäten wurden zwischen 2 und 400 K bei $B_0 = 0.5$ T mit einem SQUID-Magnetometer MPMS-5S (Quantum Design, San Diego) bestimmt. Zusätzliche Korrekturen für diamagnetische Einflüsse und für Einflüsse der Leitungselektronen wurden nicht angebracht. Im Falle von $Sc_2MnRu_2Rh_3B_2$ und $Sc_2FeRu_3Rh_2B_2$ ist die Tendenz zu Curie-Weiss-Verhalten nur für $T > 300$ K ersichtlich. Diese Region wurde deshalb zur Abschätzung der entsprechenden Werte von C und θ_p herangezogen.

Bandstrukturrechnungen wurden mit dem „Linear Muffin-Tin Orbital“(LMTO)-Verfahren^[14] innerhalb der lokalen (Spin-)Dichtenäherung (LDA und LSDA)^[15] durchgeführt. Alle Rechnungen wurden auf Konvergenz von Energien, Orbitalmomenten, integrierten COHP-Werten und magnetischen Momenten hinsichtlich der Zahl der k -Punkte kontrolliert, die zur Integration im reziproken Raum benutzt wurden; es wurde das Computerprogramm TB-LMTO 4.7 verwendet.^[16] Die COHP-Analyse^[17] ist ein Aufteilungsverfahren für die Bandstrukturenergie (Summe der Energien der Kohn-Sham-Orbitale) im Sinne von Orbital-Paarbeiträgen. Sie ist in vielerlei Hinsicht mit der bekannten Kristallorbital-Überlappungspopulationsanalyse (COOP) verwandt,^[18] die in erweiterten Hückel-Rechnungen benutzt wird, und stellt ein quantitatives Maß für Bindungsstärken zur Verfügung, das möglicherweise für voraussetzungsfreie Rechnungen besser geeignet ist. Alle COHP-Kurven werden hier in einem COOP-ähnlichen Format dargestellt: positive Werte sind bindend und negative antibindend (d.h. wir zeichnen -COHP anstelle von COHP).

- [1] S. Chikazumi, *Physics of Ferromagnetism*, Clarendon, Oxford, **1997**.
- [2] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [3] R. C. O’Handley, *Modern Magnetic Materials*, Wiley, New York, **2000**.
- [4] R. Dronskowski, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 27.
- [5] G. A. Landrum, R. Dronskowski, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1482; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1390.
- [6] G. A. Landrum, R. Dronskowski, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1598; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1560.
- [7] Einige Aspekte des Szenarios beim Einsetzen des Magnetismus (antibindender Charakter des entarteten höchsten Kristallorbitals, Symmetrierniedrigung der zugrundeliegenden Wellenfunktion bei der Spinpolarisation) ähneln dem klassischen Jahn-Teller-Fall; allerdings sind hier nur elektronische Koordinaten betroffen, so daß der Begriff „elektronische“ Jahn-Teller-Instabilität angemessener wäre.
- [8] A. Decker, G. A. Landrum, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 303.
- [9] Die Änderung der COHP-Steigung ist in der Tat ganz ähnlich der Beobachtung, die man bei der klassischen Peierls-Verzerrung einer eindimensionalen Kette aus H-Atomen macht. Im vorliegenden Fall sind aber wieder nur elektronische Koordinaten berührt, so daß der (zugegebenermaßen fragwürdige) Begriff „elektronische“ Peierls-Verzerrung besser paßt.
- [10] E. A. Nagelschmitz, W. Jung, R. Feiten, P. Müller, H. Lueken, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 523.
- [11] Ein Gutachter stellte die Frage, ob nicht auch eine alternative *strukturelle* Verzerrung hin zu einer nichtmagnetischen Form denkbar wäre; natürlich könnte man bei solch einer „gewöhnlichen“ Verzerrung davon ausgehen, daß diese die antibindenden M-M-Zustände gleichermaßen verringert oder wegschafft. Allerdings ist nach unserem Dafürhalten die rein *elektronische* Verzerrung mit Spinpolarisation für die ferromagnetischen Übergangselemente und ihre Legierungen die bevorzugte Wahl, da sie offensichtlich mit einer kleineren energetischen Hürde verknüpft ist. Nur wenn diese ein gewisses Maß überschreitet, z.B. bei der versuchten elektronischen Anreicherung des $Sc_2FeRh_5B_2$ mit dann noch stärker antibindenden Fe-Fe-Zuständen (siehe Text), gewinnt die alternative strukturelle Verzerrung die Oberhand.
- [12] Gitterparameter für $Sc_2MnRu_2Rh_3B_2$ aus Guinier-Messungen: $a = 9.3909(5)$ Å, $c = 3.0170(3)$ Å; die Struktur ist mittlerweile auch aus Einkristalldaten gesichert.
- [13] Gitterparameter für $Sc_2FeRu_3Rh_2B_2$ aus Guinier-Messungen: $a = 9.3319(9)$ Å, $c = 3.0101(5)$ Å; eine bestätigende Verfeinerung von Einkristalldaten wurde ebenfalls durchgeführt. Im pulverförmigen Material sind geringe Spuren einer zusätzlichen Phase (wahrscheinlich Ru_4Fe) enthalten; Ru_4Fe wurde beobachtet von D. V. Sokol’skii, L. M. Kurashvili, A. F. Burtsev, K. K. Kuzembayev, *Russ. J. Phys. Chem.* **1987**, *61*, 293.
- [14] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 3060; O. K. Andersen, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 2571; „Tight-Binding Approach to Computational Materials Science“: O. K. Andersen, C. Arcangeli, R. W. Tank, T. Saha-Dasgupta, G. Krier, O. Jepsen, I. Dasgupta, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1998**, *491*, 3.
- [15] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, *5*, 1629.
- [16] G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, Programm TB-LMTO-ASA, Version 4.7.
- [17] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617; siehe auch die Website <http://www.cohp.de>.
- [18] T. Houghbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3528.

Eingegangen am 18. Februar 2002 [Z18728]