

$\text{Na}_{10}\{\text{Li}_2[\text{MnO}_4]_4\}$, eine Verbindung mit LiO_4^- und MnO_4^- -Tetraedern, die Ketten aus Sechs- und Achtringen bilden**

Von Dieter Fischer und Rudolf Hoppe*

Über den Aufbau von Oxiden des Typs $\text{A}_3[\text{MO}_4]$ mit $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ und $\text{M}=\text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}, \text{V}^{\text{V}}, \text{Cr}^{\text{V}}, \text{Mn}^{\text{V}}$ ist man kaum unterrichtet. Bislang erhaltenen Einkristalle zeigten alle Fehl-ordnung der tetraedrischen Baugruppe $[\text{MO}_4]$. Das ändert sich schlagartig, wenn man Derivate wie $\text{K}_2\{\text{Li}[\text{VO}_4]\}^{[1]}$ oder $\text{Cs}_2\{\text{Li}[\text{VO}_4]\}^{[2]}$ darstellt. Bei diesen „Litho-Vanadaten“ sorgt die Verknüpfung von $[\text{MO}_4^-]$ - und $[\text{LiO}_4^-]$ -Gruppen für Ordnung. Ein besonders wichtiges Beispiel dieser Art ist $\text{K}_{11}\{\text{Li}[\text{OMnO}_3]_4\}^{[3]}$ mit einem Anion, das z. B. bei Pentaphosphaten noch nicht gefunden wurde. Bei Versuchen zur Darstellung von $\text{Na}_2\{\text{Li}[\text{MnO}_4]\}^{[4]}$ erhielten wir überraschend $\text{Na}_{10}\{\text{Li}_2[\text{MnO}_4]_4\}$ mit unerwartetem Aufbau.

Aus der Strukturbestimmung^[5] folgen die in Tabelle 1 angegebenen Zuordnungsmotive^[7] und Abstände. Dazu

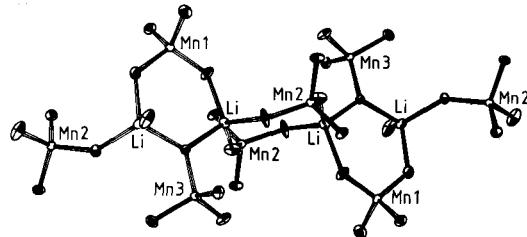


Abb. 1. Ausschnitt aus den Li-Mn-O-Ketten längs [010] in $\text{Na}_{10}\{\text{Li}_2[\text{MnO}_4]_4\}$; die Sauerstoffatome sind als Schwingungsellipsoide (ORTEP mit 50% Wahrscheinlichkeit) gezeichnet.

Die Achtringe $\{\text{Li}[\text{O}_{1/2}\text{Mn}(\text{O}_{2/1})\text{O}_{1/2}]_2\text{Li}\}$ liegen etwa parallel (001). Die Sechsringe $\{\text{Li}[\text{O}_{1/2}\text{Mn}(\text{O}_{2/1})\text{O}_{1/2}] \cdot [\text{O}_{1/2}(\text{MnO}_{3/1})]\text{Li}\}$ sind parallel (100) ausgerichtet. Die Verknüpfung der Ketten erfolgt über Natrium-Ionen.

Das aus zwei Sorten von Ringen aufgebaute kettenförmige Anion $\{\text{Li}_2[\text{MnO}_4]_4\}^{10-}$ ist noch bizarre gebaut als die

Tabelle 1. $\text{Na}_{10}\{\text{Li}_2[\text{MnO}_4]_4\}$: Motive der gegenseitigen Zuordnung und Abstände [pm], naiv abgezählte Koordinationszahlen (C. N.) sowie Effektive Koordinationszahlen (ECoN).

Atom	1 O1	2 O2	2 O3	1 O4	2 O5	2 O6	2 O7	1 O8	2 O9	1 O10	C. N.	ECoN [a, c]
2 Li				1/2 191.4	1/1 191.0		1/1 195.6		1/1 193.2		4	4.0
1 Mn1							2/1 169.4	1/1 170.9		1/1 168.9	4	4.0
2 Mn2		1/1 170.2	1/1 168.4		1/1 170.1				1/1 170.5		4	4.0
1 Mn3	1/1 170.4			1/1 172.2		2/1 170.0					4	4.0
2 Na1		1/1 234.8	1/1 241.3		1/1 305.7	1/1 259.7	1/1 246.0		1/1 248.9		6	5.0
2 Na2		1/1 241.7	1/1 270.3	1/1 247.4		1/1 230.2		1/2 264.4		1/2 289.6	6	5.0
2 Na3	1/2 236.4	1/1 252.8	1/1 255.7		1/1 242.2	1/1 234.7			1/1 237.6		6	5.8
1 Na4	1/1 247.4			1/1 275.3	2/1 247.4	2/1 267.5		1/1 231.5			7	6.2
2 Na5		1/1 247.4	1/1 229.0		1/1 291.6		1/1 262.5	1/1 286.5	1/2 244.4	1/2 244.4	7	5.5
1 Na6	1/1 236.7			1/1 236.2					2/1 283.1	1/1 230.3	5 3 + 2	3.7
C. N.	6	6	5	5	6	5	5	6	5	6		
ECoN [b, c]	5.0	5.6	4.7	4.7	4.6	4.5	4.7	5.5	4.4	4.8		

[a] Kationen/ Σ O. [b] O/ Σ Kationen. [c] Startwerte für die Ionenradien: Aus den nach dem ECoN-Konzept gewichteten Abstandsmitteln folgende Ionenradien mit $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$.

sind die naiv abgezählten Koordinationszahlen (C. N.) und die Effektiven Koordinationszahlen (ECoN)^[7-9] aufgeführt.

Primärstruktur: Lithium und Mangan sind tetraedrisch von O umgeben (Abstände: Li-O: 191.0–195.6 pm; Mn-O: 168.4–172.2 pm). Die Koordinationssphären der Natrium-Ionen sind unregelmäßig; naiv abgezählte Koordinationszahlen sind 5–7.

Sekundär- und Tertiärstruktur: Der Aufbau ist von ungewöhnlichen Ketten längs [010] geprägt (Abb. 1); alternierend sind Sechs- und Achtringe miteinander verbunden.

vielen kuriosen anderen Anionen, die wir bislang bei der Synthese neuer Oxide mit Alkalimetallen erhielten.

Wir fanden ein- und mehrkernige Anionen wie in $\text{K}_2[\text{O}-\text{Ni}-\text{O}]^{[10]}$ (analog $\text{XeF}_2^{[11]}$), in $\text{K}_4[\text{ZnO}_3]^{[12]}$ oder in $\text{Na}_4[\text{FeO}_3]^{[13]}$ mit CO_3^{2-} -analogen Baugruppen. Ferner fanden wir Tetraeder-Doppel, z. B. bei $\text{K}_6[\text{O}_2\text{FeO}_2\text{FeO}_2]^{[14]}$, Oktaeder-Tripel wie in $\text{K}_2\text{Li}_{14}[\text{M}_3\text{O}_{14}]$ mit $\text{M}=\text{Pb}^{[15]}$, $\text{Zr}^{[16]}$, $\text{Tb}^{[17]}$ und Dreiecks-Quadrupel bei $\text{Na}_{10}[\text{Co}_4\text{O}_9]^{[18]}$. Ringförmige Anionen liegen bei Oxiden wie $\text{K}_4[\text{Cu}_4\text{O}_4]$, $\text{Na}_4[\text{Ag}_4\text{O}_4]^{[19]}$ und $\text{Cs}_4[\text{Au}_4\text{O}_4]^{[20]}$ vor, Zickzackketten bei $\text{Cs}[\text{CuO}_{2/2}]^{[21]}$, Zweier-Einfach-Tetraederketten z. B. bei $\text{K}_2\text{Na}_4[(\text{FeO}_3)_2]^{[22]}$, Vierer-Einfachketten solcher Art in $\text{Cs}_2\text{Na}_{10}[(\text{GaO}_3)_4]^{[23]}$ und gemischte, aus Tetraedern und Quadraten bestehende Ketten bei $\text{Rb}_5[\text{O}_{2/2}\text{SiO}_2\text{LiO}_2\text{SiO}_2\text{NiO}_{2/2}]^{[24]}$. Eine Kette besonderer Art liegt bei $\text{K}_4\text{Be}_3\text{O}_5$ vor, wo gemäß $[\text{O}_{4/2}\text{Be}^{[3]}\text{OBe}^{[3]}\text{O}_{4/2}\text{Be}^{[3]}]^{[4]}_{[25]}$ planare Dreier- mit tetra-

[*] $\text{Be}^{[3]}$ bedeutet nach P. Niggli, daß Be die Koordinationszahl 3 hat.

[*] Prof. Dr. R. Hoppe, Dipl.-Chem. D. Fischer
Institut für Anorganische und Analytische Chemie I der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[**] Teil der Dissertation von D. Fischer, Universität Gießen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

edrischer Koordination abwechselt, also das „Schmetterlings-Motiv“ von Oxiden wie $K_2Na_4[O_2MOMO_2]$ mit $M=Be^{[26]}$, $Co^{[27]}$ und $Fe^{[28]}$ (in $Cs_2K_4[Fe_2O_5]$) mit Tetraedern BeO_4 vereint ist. Daneben gibt es Blatt- $(Na_4[Fe_2O_5])^{[29]}$ und Gerüststrukturen wie $KGaO_2^{[23]}$.

Ketten aus Ringen sind dagegen bei solchen Oxiden rar. Bislang kannten wir nur $Na_{14}[Fe_6O_{16}]$, bei dem aus Fe und O gebaute Zwölf- und Achtringe abwechseln^[30]. $\{Li_2[MnO_4]_4\}^{10-}$ ist mit alternierenden cyclohexan- und cyclooctan-analogen Ringen weit komplizierter, sind doch $[MnO_4]^{3-}$ -Gruppen am Aufbau beteiligt.

Der Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE)^[31] wurde berechnet. Daraus folgt $MAPLE(Mn_2O_5) = 9694 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dieser Wert steht in gutem Einklang (-0.2%) mit den MAPLE-Werten für Mn_2O_5 aus der $K_{11}\{Li[OMnO_3]_4\}$ -Strukturbestimmung^[3] und V_2O_5 aus den Orthovanadaten(v) (A_2LiVO_4 mit $A=K, Rb, Cs^{[2,3]}$ und $Rb_4V_2O_7^{[32]}$).

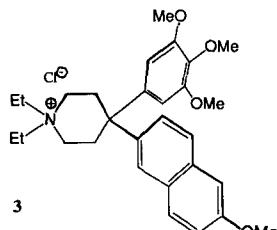
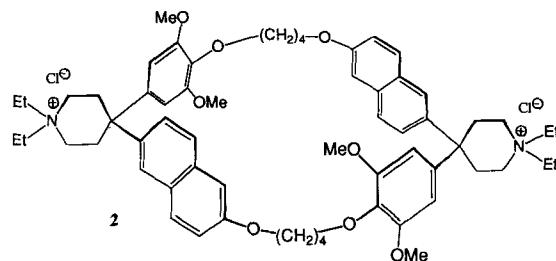
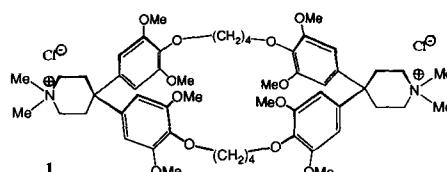
Eingegangen am 26. Januar 1990 [Z 3762]

- [1] J. Kissel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 750 (1989) 109–118.
- [2] J. Kissel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 751 (1989) 113–126.
- [3] D. Fischer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [4] Zur Darstellung wurden innige Gemenge von Na_2O_2 und $LiMnO_4$ ($Na:Mn = 2.8:1$) in Ag-Bömbchen (580°C , 30 d) getempert. Sowohl die Ausgangssubstanzen als auch das Produkt wurden unter getrocknetem Argon gehandhabt.
- [5] Kristalldaten: $Na_{10}\{Li_2[MnO_4]_4\}$ kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62) mit $a = 1048.1(7)$, $b = 1518.4(9)$, $c = 1044.4(6)$ pm (Diffraktometerdaten), $Z = 16$, $\mu(MoK\alpha) = 31.4 \text{ cm}^{-1}$. Vermessen wurden (Vierkreisdiffraktometer Siemens AED 2 mit $MoK\alpha$, Graphitmonochromator) 2469 unabhängige Reflexe ($3^\circ \leq \Theta \leq 30^\circ$), Absorptionskorrektur. Die Strukturaufklärung erfolgte mit Hilfe Direkter Methoden in Verbindung mit Differenz-Fourier-Synthesen (SHELX-76 und -86)^[6]. Die anschließende Parameterverfeinerung mit „anisotropen“ Temperaturfaktoren (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) ergab für 2450 Reflexe $R = 8.6\%$, $R_w = 3.6\%$ ($w = 0.5451 \sigma^{-2}(F_0)$; goodness of fit = $[\sum w(F_0 - F_c)^2 / (N_{\text{observers}} - N_{\text{parameters}})]^{1/2} = 1.138$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54425, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] G. Sheldrick, *SHELX-76- und SHELXS-86-Programmsystem*, Universität Cambridge, Großbritannien bzw. Göttingen.
- [7] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 92 (1980) 106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 110.
- [8] G. Meyer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 420 (1976) 40.
- [9] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* 150 (1979) 23.
- [10] H. Rieck, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 400 (1973) 311.
- [11] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 76 (1964) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 532.
- [12] R. Baier, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 546 (1987) 122.
- [13] H. Rieck, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* 61 (1974) 126.
- [14] H. Rieck, R. Hoppe, *Angew. Chem.* 85 (1973) 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 673.
- [15] B. Brazel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 493 (1982) 93.
- [16] R. Werthmann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [17] R. Wolf, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 539 (1985) 39.
- [18] B. Burow, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 467 (1980) 158.
- [19] W. Losert, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 524 (1985) 7.
- [20] H. D. Wasel-Nielen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 359 (1968) 36.
- [21] H. Klassen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 497 (1983) 70.
- [22] K. Mader, *Diplomarbeit*, Universität Gießen 1990.
- [23] H.-P. Müller, *Dissertation*, Universität Gießen 1990.
- [24] R. Hoffmann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 569 (1989) 31.
- [25] D. Schuld, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [26] D. Schuld, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [27] R. Hoppe, J. Birx, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 557 (1988) 171.
- [28] H.-P. Müller, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 569 (1989) 16.
- [29] G. Brachtel, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* 64 (1977) 271.
- [30] G. Brachtel, R. Hoppe, *Angew. Chem.* 89 (1975) 45; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 43.
- [31] R. Hoppe, *Angew. Chem.* 78 (1966) 52; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 95; *ibid.* 82 (1970) 7 bzw. 9 (1970) 25.
- [32] J. Kissel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

Ein großräumiger Cyclophan-Wirt zur Einschlußkomplexierung von Steroiden und [m.n]Paracyclophänen **

Von Daniel R. Carcanague und François Diederich *

In den vergangenen Jahren haben wir das Komplexierungsverhalten von Tetraoxa[n.1.n.1]paracyclophänen, zum Beispiel **1**, eingehend untersucht^[1, 2]. In diesen wasserlöslichen Wirt-Verbindungen bilden zwei Diphenylmethan-Einheiten ausgeprägt unpolare Hohlräume, die sich vorzüglich zur Einlagerung flacher aromatischer und teilweise auch alicyclischer Gastmoleküle eignen^[1–4]. In dieser Arbeit beschreiben wir Synthese und Bindungseigenschaften des neuen Wirts **2**, dessen unpolare Bindungsstelle gegenüber der von **1** beträchtlich aufgeweitet ist, so daß größere, sphärische Gastmoleküle eingeschlossen werden können^[5, 6]. Während der für die Hohlräumweite entscheidende Abstand zwischen den beiden Sauerstoffatomen einer Diphenylmethan-Einheit in **1** 8.41 Å (Röntgenstrukturanalyse) beträgt^[2], liegt dieser Abstand in den in **2** verwendeten Naphthylphenylmethan-Einheiten je nach Konformation bei etwa 10.6–11.2 Å (MMX-Kraftfeldrechnungen)^[7].



In ersten Untersuchungen zum Bindungsverhalten von **2** interessierte uns die Komplexierung von Steroiden^[5, 6, 8] im Hinblick auf die selektive Komplexierung von Cholesterin aus wäßriger Lösung sowie das komplexierungsbedingte Auflösen fester Cholesterin-Ablagerungen. Weiterhin sollte über die bisher nicht beschriebene Einschlußkomplexierung von [m.n]Paracyclophänen der eindeutige Nachweis geliefert werden, daß die Dimensionen des Hohlräums in **2** ausrei-

* Prof. Dr. F. Diederich, D. R. Carcanague
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California
Los Angeles, CA 90024-1569 (USA)

** Diese Arbeit wurde von Merck Sharp & Dohme, der US National Science Foundation sowie durch ein Chlorox Research Fellowship (D. R. C.) gefördert.