

Na₁₀{Li₂[MnO₄]₄}, eine Verbindung mit LiO₄- und MnO₄-Tetraedern, die Ketten aus Sechs- und Achtringen bilden **

Von Dieter Fischer und Rudolf Hoppe*

Über den Aufbau von Oxiden des Typs A₃[MO₄] mit A = K, Rb, Cs und M = P^V, As^V, V^V, Cr^V, Mn^V ist man kaum unterrichtet. Bislang erhaltene Einkristalle zeigten alle Fehlordnung der tetraedrischen Baugruppe [MO₄]. Das ändert sich schlagartig, wenn man Derivate wie K₂{Li[VO₄]}^[1] oder Cs₂{Li[VO₄]}^[2] darstellt. Bei diesen „Litho-Vanadaten“ sorgt die Verknüpfung von [MO₄]- und [LiO₄]-Gruppen für Ordnung. Ein besonders wichtiges Beispiel dieser Art ist K₁₁{Li[OMnO₃]₄}^[3] mit einem Anion, das z. B. bei Pentaphosphaten noch nicht gefunden wurde. Bei Versuchen zur Darstellung von Na₂{Li[MnO₄]}^[4] erhielten wir überraschend Na₁₀{Li₂[MnO₄]₄} mit unerwartetem Aufbau.

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

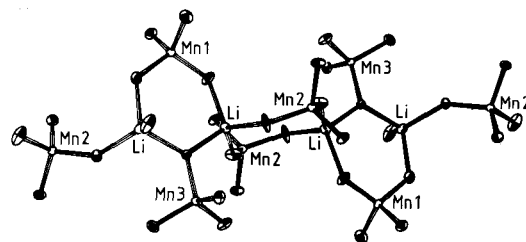


Abb. 1. Ausschnitt aus den Li-Mn-O-Ketten längs [010] in Na₁₀{Li₂[MnO₄]₄}; die Sauerstoffatome sind als Schwingungsellipsoide (ORTEP mit 50% Wahrscheinlichkeit) gezeichnet.

Die Achtringe {Li[O_{1/2}Mn(O_{2/1})O_{1/2}]₂Li} liegen etwa parallel (001). Die Sechsringe {Li[O_{1/2}Mn(O_{2/1})O_{1/2}]·[O_{1/2}(MnO_{3/1})]Li} sind parallel (100) ausgerichtet. Die Verknüpfung der Ketten erfolgt über Natrium-Ionen.

Das aus zwei Sorten von Ringen aufgebaute kettenförmige Anion {Li₂[MnO₄]₄}¹⁰⁻ ist noch bizarrer gebaut als die

Tabelle 1. Na₁₀{Li₂[MnO₄]₄}: Motive der gegenseitigen Zuordnung und Abstände [pm], naiv abgeählte 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 + 1	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		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/ΣO. [b] O/ΣKationen. [c] Startwerte für die Ionenradien: Aus den nach dem ECoN-Konzept gewichteten Abstandsmitteln folgende Ionenradien mit r(O²⁻) = 140 pm.

sind die naiv abgeählten 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 abgeählte 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.

[*] 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.

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

Wir fanden ein- und mehrkernige Anionen wie in K₂[O-Ni-O]^[10] (analog XeF₂^[11]), in K₄[ZnO₃]^[12] oder in Na₄[FeO₃]^[13] mit CO₃²⁻-analogen Baugruppen. Ferner fanden wir Tetraeder-Doppel, z. B. bei K₆[O₂FeO₂FeO₂]^[14], Oktaeder-Tripel wie in K₂Li₁₄[M₃O₁₄] mit M = Pb^[15], Zr^[16], Tb^[17] und Dreiecks-Quadrupel bei Na₁₀[Co₄O₉]^[18]. Ringförmige Anionen liegen bei Oxiden wie K₄[Cu₄O₄], Na₄[Ag₄O₄]^[19] und Cs₄[Au₄O₄]^[20] vor, Zickzackketten bei Cs[CuO_{2/2}]^[21], Zweier-Einfach-Tetraederketten z. B. bei K₂Na₄[(FeO₃)₂]^[22], Vierer-Einfachketten solcher Art in Cs₂Na₁₀[(GaO₃)₄]^[23] und gemischte, aus Tetraedern und Quadraten bestehende Ketten bei Rb₅[O_{2/2}SiO₂LiO₂SiO₂NiO_{2/2}]^[24]. Eine Kette besonderer Art liegt bei K₄Be₃O₅ vor, wo gemäß $\frac{1}{\infty}[\text{O}_{4/2}\text{Be}^{(3)}\text{OBe}^{(3)}\text{O}_{4/2}\text{Be}^{(3)}]^{[25]}$ planare Dreier- mit tetra-

[*] Be⁽³⁾ bedeutet nach P. Niggli, daß Be die Koordinationszahl 3 hat.

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.

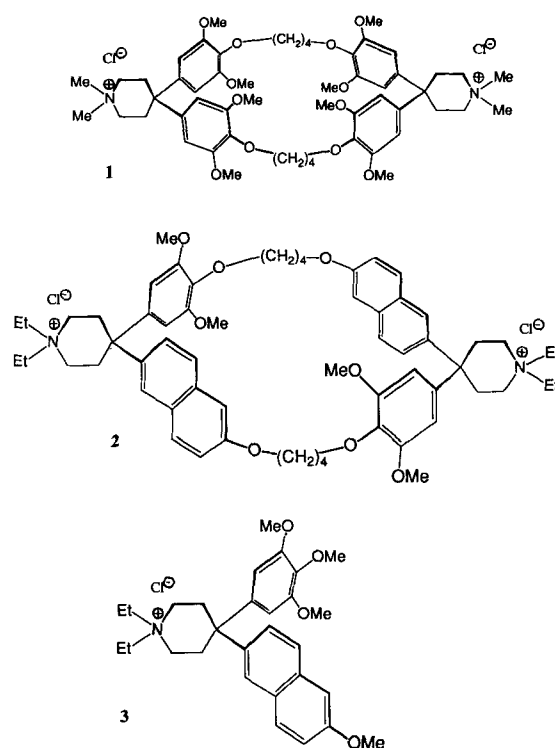
Der Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE)^[31] wurde berechnet. Daraus folgt $MAPLE(Mn_2O_5) = 9694 \text{ kcal mol}^{-1}$. Dieser Wert steht in gutem Einklang (-0.2%) mit den MAPLE-Werten für Mn_2O_5 aus der $K_{11}\{Li[OMnO_3]_4\}$ -Strukturbestimmung^[3] und V_2O_5 aus den Orthovanadaten(v) (A_2LiVO_4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

Eingegangen am 26. Januar 1990 [Z 3762]

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

Von Daniel R. Carcanague und François Diederich*

In den vergangenen Jahren haben wir das Komplexierungsverhalten von Tetraoxa[n.1.n.1]paracyclophanen, 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 Hohlraumweite 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]Paracyclophanen der eindeutige Nachweis geliefert werden, daß die Dimensionen des Hohlraums in 2 ausrei-

- [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 ($580^\circ C$, 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 Parametervfeinerung mit „anisotropen“ Temperaturfaktoren (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) ergab für 2450 Reflexe $R = 8.6\%$, $R_w = 3.6\%$ ($w = 0.5451 \sigma^{-2}(F_o)$; goodness of fit = $[\sum w(F_o - F_c)^2 / (N_{\text{observ}} - N_{\text{parameter}})]^{1/2} = 1.138$. 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-Nielsen, 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. Hofmann, 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.

[*] 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.