

Linearisierung der beiden N-C=C-Einheiten wird aus der zentralen C-C-Doppel- eine C-C-Dreifachbindung. Die Struktur des Indigomoleküls ändert sich dabei so, daß der Abstand der C-Atome der beiden Carbonylgruppen zu den beiden C-Atomen der zentralen C-C-Dreifachbindung etwa gleich ist. Die Ringverknüpfung kann dann in diesem Übergangszustand **TS** sowohl zu **2** als auch zurück zu **1** führen.

Nimmt man Orbitalsymmetriebetrachtungen zu Hilfe, so kann man diesen Prozeß auch als dyotrope Umlagerung (intramolekulare symmetrische Wanderung zweier σ -Bindungen) betrachten^[6]. Ein solcher $[\sigma_2 + \sigma_2]$ -Prozeß ist symmetrieverboten. Durch Einbeziehung des π -Elektronensystems von **1** in den viergliedrigen Übergangszustand könnte das Symmetrieverbot aber gelockert werden. Der sehr hohe Wert der Aktivierungsenergie (610 kJ mol⁻¹) für den berechneten Übergangszustand **TS** spricht aber eher dafür, daß ein stufenweiser Prozeß vorliegt. Eine analoge Isomerisierung konnte auch bei 5,5'-Dibromindigo, 4,5,4',5'-Tetra- und 5,7,5',7'-Tetrabromindigo(2,2') zeigen keine Isomerisierung. Beim Erhitzen von **1** in einem Lösungsmittel tritt praktisch keine Isomerisierung auf (in DMSO konnten lediglich Spuren von **2** anhand der sehr intensiven Fluoreszenz von **2** nachgewiesen werden).

Die spektroskopischen Eigenschaften (UV/Vis-Absorption und Fluoreszenz) von **1** sind vielfach untersucht und diskutiert worden^[7] und auch auf die Unterschiede im Absorptionsverhalten von **1** und **2** wird eingegangen^[8]. Ein Vergleich der Absorption und Fluoreszenz von **1** und **2** könnte zu einem tieferen Verständnis des Chromophorsystems indigoer Farbstoffe führen.

In Tabelle 1 sind experimentelle Absorptions- und Fluoreszenzdaten zusammen mit quantenchemisch berechneten Werten der beiden Strukturisomere gegenübergestellt. Die auffälligsten

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete spektroskopische Daten von **1** und **2** (λ_a : Wellenlänge der langwelligsten Absorptionsbande, λ_f : Maximum der Fluoreszenzbande, Φ_f : Fluoreszenzquantenausbeute, DMSO: Dimethylsulfoxid, TCE: 1,1,2,2-Tetrachlorethan).

Verb.	Medium	λ_a /nm	λ_f /nm	Φ_f
1	gasförmig, 385 °C	539	564	<0.01
	Benzol	598	632	0.0016
	Acetonitril	596	642	0.00096
	DMSO	619	666	0.0011
	TCE	605	653	0.0018
	berechnet	422	502	
2	gasförmig, 460 °C	412	440 [a]	≈0.1
	Benzol	437	445	0.64
	Acetonitril	437	443	0.60
	DMSO	446	454	0.86
	TCE	443	449	0.58
	berechnet	368	408	

[a] Schulter bei ca. 420 nm.

Unterschiede sind: a) **1** absorbiert wesentlich langwelliger als **2**; b) sowohl λ_a als auch λ_f hängen bei **1** viel stärker von der Lösungsmittelpolarität ab als bei **2**; c) Φ_f von **1** ist um mehr als zwei Größenordnungen geringer als von **2**; d) sowohl das Absorptions- als auch das Fluoreszenzspektrum von **2** zeigt eine ausgeprägte Schwingungsstruktur, und **2** weist eine deutlich geringere Stokes-Verschiebung auf (besonders deutlich in Benzol) als **1**. Vergleicht man die experimentell bestimmten Daten mit den quantenchemisch berechneten, so erkennt man, daß zwar grob qualitativ die Unterschiede zwischen **1** und **2** richtig wiedergegliedert werden, daß aber quantitativ die Übereinstimmung

nicht gut ist, insbesondere wird der längstwellige Übergang von **1** als zu kurzwellig berechnet.

Experimentelles

Die Messung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der beschriebenen Verbindungen in der Gasphase wurde in einem heizbaren Probenhalter durchgeführt. Dieser hatte die Abmessungen von $5 \times 5 \times 10$ cm³ und war mit niederohmigen Heizelementen ausgerüstet. Zur Temperaturregelung und -kontrolle wurden Thermoelemente verwendet. Die Substanzen (etwa 0.3 mg) wurden in ein Glasrohr von 1.5 cm Durchmesser und ca. 5 cm Länge eingefüllt und nach mehrmaligem Spülen mit Argon unter Vakuum abgeschmolzen. Der Probenhalter hatte drei zueinander senkrechte Öffnungen, die mit optischen Fenstern abgeschlossen waren und in Höhe der optischen Achsen lagen. Die Reaktionsprodukte wurden massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch identifiziert.

Eingegangen am 19. Juli 1994 [Z 7142]

Stichworte: Indigo · Isomerisierungen · semiempirische Rechnungen · Spektroskopie

- [1] G. M. Wyman, *EPA Newslett.* **1994**, *50*, 9.
- [2] P. F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*, Akademie-Verlag, Berlin, **1983**, S. 13.
- [3] N. Kuramoto, T. Kitao, *J. Soc. Dyers Colour.* **1979**, 257.
- [4] A. D. Ainley, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1508. Eine verbesserte Synthese findet sich bei E. E. Jaffe, H. Matrik, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 4004.
- [5] VAMPC 4.56 von B. Wiedel, Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität Jena, **1993**. Es handelt sich dabei um eine PC-Version von Tim Clarks VAMP 4.5 für Convex C220, welche auf den Programm paketen MOPAC 4.00–6.00 und AMPAC 1.00 basiert. Die quantenchemischen Rechnungen wurden auf einem PC 486 DX2-66 durchgeführt. Geometrieeoptimierung erfolgte mit den Keywords PM3 PRECISE EF (eigenvector following) für S_0 und S_1 . Mit den so erhaltenen Geometrien wurden mit C.I. = 5 (100 CIs) und 1 SCF INTENS die elektronischen Übergänge berechnet. Die Sattelpunktrechnung erfolgte mit den Keywords SADDLE XYZ, die Berechnung der thermodynamischen Daten mit FORCE THERMO (600).
- [6] M. T. Reetz, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 2189; *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 33.
- [7] a) M. Klessinger, W. Lüttke, *Tetrahedron* **1963**, *19*, Suppl. 2, 315; b) G. Haucke, R. Paetzold, *Nova Acta Leopold.* **1978**, Suppl. 11, 1–123; c) G. Miehe, P. Süsse, V. Kupcik, E. Egert, M. Nieger, G. Kunz, R. Gerke, B. Knieriem, M. Niemeyer, W. Lüttke, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 964.
- [8] J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer, Berlin, **1980**, S. 115–136.

Die neuartigen Kupfer-Polytelluride $\text{NaBa}_6\text{Cu}_3\text{Te}_{14}$ und $(\text{K}_{0.60}\text{Ba}_{0.40})\text{Ba}_6\text{Cu}_{2.58}\text{Te}_{14}$: diskrete Cluster oder ausgedehnte Festkörper?**

Xiang Zhang, Jon L. Schindler, Tim Hogan, Joyce Albritton-Thomas, Carl R. Kannewurf und Mercouri G. Kanatzidis*

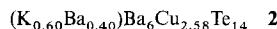
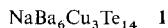
Einer der wichtigsten Unterschiede zwischen der Chemie der Anionen Te_x^{2-} und Q_x^{2-} ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) ist die Neigung der ersten zur Assoziatbildung über bindende $\text{Te} \cdots \text{Te}$ -Wechselwirkungen, was auf die diffusen Te -Orbitale zurückzuführen ist.

[*] Prof. Dr. M. G. Kanatzidis, Dr. X. Zhang
Department of Chemistry and Center for Fundamental Materials Research
Michigan State University
East Lansing, MI 48824 (USA)
Telefax: Int. + 517/353-1793

J. L. Schindler, T. Hogan, J. Albritton-Thomas, Dr. C. R. Kannewurf
Department of Electrical Engineering and Computer Science
Northwestern University
Evanston, IL 60208-3118 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (DMR-92-02428 und DMR-91-20521). M.G.K. ist A.P. Sloan Foundation Fellow (1991–1993) und Camille and Henry Dreyfus Teacher Scholar (1993–1995).

Während die Kristallchemie von Polysulfiden und Polyseleiden durch abstoßende Coulomb-Kräfte bestimmt ist, treten in Polytelluriden häufig anziehende Kräfte auf, und man findet $\text{Te} \cdots \text{Te}$ -Abstände, die wesentlich kürzer als der van-der-Waals-Abstand von 4.0 Å sind. Beispiele für die letzteren Verbindungen sind u.a. die Alkalimetallpolytelluride^[1] $\text{Na}_6\text{Te}(\text{Te}_5)^{12a}$, $\text{Na}_2\text{Te}_6^{12b}$, A_2Te_3 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)^[3], A_2Te_5 ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$)^[4] und CsTe_4^{15} , $[\text{TMDH}]\text{Te}_4$ (TMDH = 2,2,5,5-Tetramethyl-2,5-diazoniahexan) mit einem organischen Kation^[6], die MTe_2 -Festkörper vom Pyrit-Typ^[7] und $\text{K}_4\text{Hf}_3\text{Te}_{17}^{18}$. Verbindungen wie $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{Te}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}^{19}$ und $(\text{Me}_4\text{N})\text{MTe}_4$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$)^[10] weisen dagegen keine solchen $\text{Te} \cdots \text{Te}$ -Wechselwirkungen auf und verhalten sich eher wie die entsprechenden S- und Se-Verbindungen. Offenbar lassen sich Bindungen zwischen den Polytellurid-Einheiten in Abhängigkeit von den begleitenden Gegenionen „ein- und ausschalten“. Eine geringe elektronische Abschirmung und wirksame $\text{Te} \cdots \text{Te}$ -Wechselwirkungen ergäben sich sowohl mit relativ kleinen Gegenionen als auch mit Kationen, die ein hohes Ladung/Radius-Verhältnis haben (d. h. mit zweifach positiv geladenen Ionen). Eine gute elektronische Abschirmung erreicht man dagegen durch größere oder zahlreichere Gegenionen im Gitter, die dazu neigen, die Wechselwirkungen zwischen den Te_x^{2-} -Einheiten auszuschalten. Vor kurzem haben wir die Verbindungen $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Te}_5^{11}$ und $\text{A}_3\text{Cu}_8\text{Te}_{10}$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$)^[12] beschrieben, die keine kurzen Kontakte zwischen den Polytellurid-Einheiten aufweisen. Wir haben die zuvor diskutierte Gegenion-Hypothese zu überprüfen versucht, in dem wir Ba^{2+} -Ionen anstelle von Alkalimetall-Ionen verwendet und so die Zahl der ladungskompensierenden Spezies im Gitter verringert haben. Wir berichten hier über erste Ergebnisse dieser Untersuchungen und über die Synthese und Charakterisierung von **1** und **2**, Telluride mit einer neuartigen Struktur. Diese Salze sind aus diskreten Cu/Te -Clustern aufgebaut, die durch $\text{Te} \cdots \text{Te}$ -Bindungen zwischen den Clustern zusammengehalten werden.



Die Strukturen von **1** und **2** sind isomorph, wie Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchungen ergaben^[13]. Das Gerüst von **1** ist aus einem neuartigen $[\text{Cu}_3\text{Te}_3(\text{Te}_3)_3]^{9-}$ -Cluster aufgebaut, der in Abbildung 1 gezeigt ist; die vollständige Struktur ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Der Cluster besteht aus vier Ringen – einem sechsgliedrigen und drei viergliedrigen. Der größere, sechsgliedrige Cu_3Te_3 -Ring befindet sich auf einer 62m -Lage und muß deshalb streng planar sein^[13a]. Die große Amplitude der anisotropen Temperaturfaktoren aller Ringatome in c -Richtung lässt auf eine deutliche Auslenkung dieser Atome

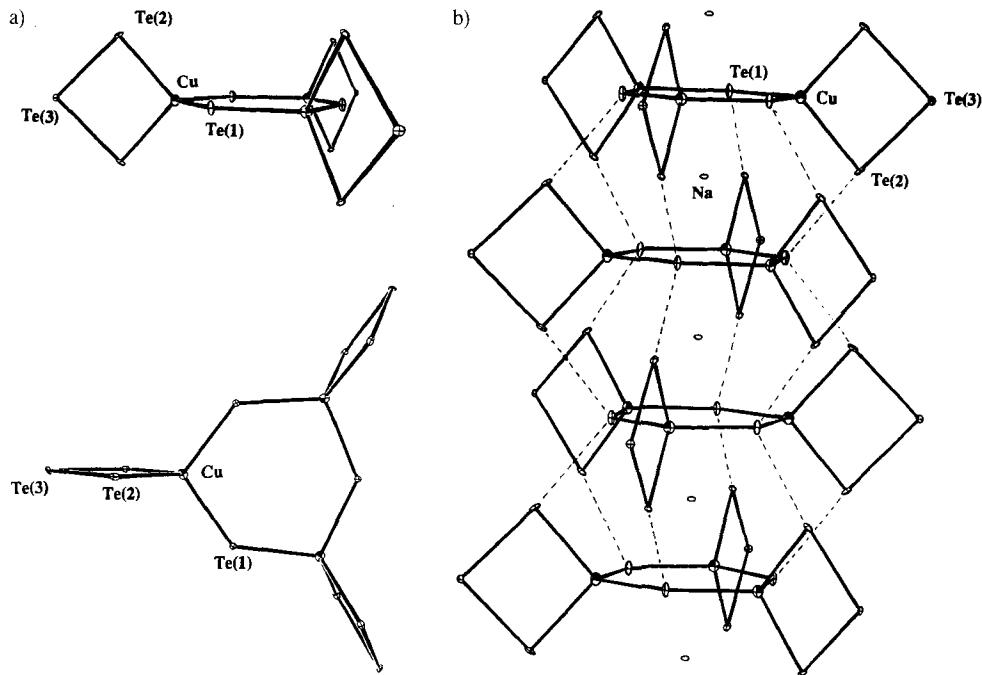


Abb. 1. a) Zwei Ansichten der Struktur des $[\text{Cu}_3\text{Te}_3(\text{Te}_3)_3]^{9-}$ -Clusters in **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] innerhalb des Clusters: $\text{Te}(1)\text{-Cu}$ 2.588, $\text{Te}(2)\text{-Cu}$ 2.713, $\text{Te}(2)\text{-Te}(3)$ 2.907(2), $\text{Te}(1)\text{-Cu}\text{-Te}(1)$ 109.6(1), $\text{Te}(1)\text{-Cu}\text{-Te}(2)$ 112.6(1), $\text{Te}(2)\text{-Cu}\text{-Te}(2)$ 96.4, $\text{Cu}\text{-Te}(1)\text{-Cu}$ 130.4, $\text{Te}(3)\text{-Te}(2)\text{-Cu}$ 87.67(7), $\text{Te}(2)\text{-Te}(3)\text{-Te}(2)$ 88.22(7). b) Struktur des eindimensionalen Cluster-Stapels $[\text{NaCu}_3\text{Te}_3(\text{Te}_3)_3]^{9-}$ im Kristall. Die $\text{Te} \cdots \text{Te}$ -Wechselwirkungen sind durch gestrichelte Linien wiedergegeben. Die Na^+ -Ionen liegen zwischen den Clustern.

me aus der planaren Umgebung schließen. Jedes Cu^+ -Zentrum ist weiterhin von einem Te_3^{2-} -Chelatliganden koordiniert; dadurch wird ein viergliedriger CuTe_3 -Ring gebildet, der ebenfalls planar ist und senkrecht zum Cu_3Te_3 -Ring liegt. Das Cu^+ -Zentrum hat eine verzerrt tetraedrische Umgebung mit $\text{Te}\text{-Cu}\text{-Te}$ -Winkeln von 96.4(1)° bis 112.6(1)°. Die Cu-Te-Bindung zum Monotellurid $\text{Te}(1)^{2-}$ liegt mit 2.588(6) Å im üblichen Bereich^[11, 12, 14]. Die Cu-Te-Bindungen zum Te_3^{2-} -Liganden sind mit einem Cu-Te(2)-Abstand von 2.713(2) Å wesentlich länger, während die Te-Te-Bindungen innerhalb des Liganden mit 2.907(2) Å etwas länger als üblich sind. Dieser stark anionische dreikernige Kupfercluster ist präzedenzlos; er ähnelt den $[\text{In}_3\text{Se}_3(\text{Se}_4)_3]^{3-}$ -Clustern^[15], bei denen der sechsgliedrige In_3Se_3 -Ring Sesselkonformation hat. Die $[\text{Cu}_3\text{Te}_3(\text{Te}_3)_3]^{9-}$ -

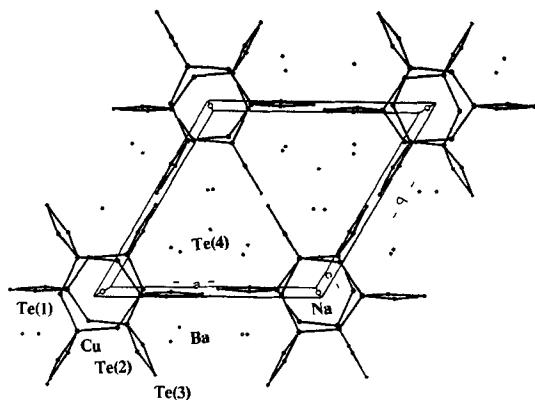


Abb. 2. Packungsdiagramm von $\text{NaBa}_6\text{Cu}_3\text{Te}_{14}$ (ORTEP-Darstellung); Blick in Richtung c -Achse. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (mit Ausnahme derjenigen innerhalb der Cluster): $\text{Te}(1)\text{-Te}(2)$ 3.262(2), $\text{Te}(2)\text{-Te}(3)$ 3.912(2), $\text{Te}(1)\text{-Te}(3)$ 3.334(1), $\text{Cu}\text{-Na}$ 3.536(2), $\text{Te}(1)\text{-Ba}$ 3.534(2), $\text{Te}(2)\text{-Ba}$ 3.586(2), $\text{Te}(2)\text{-Ba}$ 3.614(3), $\text{Te}(3)\text{-Ba}$ 3.578(3), $\text{Te}(3)\text{-Ba}$ 3.627(4), $\text{Te}(4)\text{-Ba}$ 3.487(1), $\text{Te}(2)\text{-Te}(1)\text{-Te}(2)$ 100.89(6), $\text{Te}(1)\text{-Te}(2)\text{-Te}(3)$ 173.67(6), $\text{Te}(1)\text{-Te}(2)\text{-Cu}$ 98.67(6).

Cluster stehen entlang der *c*-Achse auf Lücke; in den Zwischenräumen dieses säulenförmigen Stapels sind Na^+ -Ionen eingeschlossen (Abb. 1b). In Anbetracht der hohen negativen Ladung der Cluster wirkt die Packung auf den ersten Blick etwas ungewöhnlich; es scheint zweifelhaft, ob die Cluster allein durch Na^+ -Ionen zusammengehalten werden können. Wie eine genauere Untersuchung zeigt, bestehen jedoch zwischen den Clustern beträchtliche Wechselwirkungen über die Te-Atome. Tatsächlich ist jedes der drei Monotellurid-Te(1)-Atome eines Clusters mit zwei Te(2)-Atomen von zwei Te_3^{2-} -Liganden aus den darüber- und darunterliegenden Nachbarclustern verbunden. Mit $3.262(2)$ Å ist der Te(1)-Te(2)-Abstand im Vergleich zu einer normalen Te-Te-Einfachbindung zwar noch immer groß, jedoch deutlich kürzer als der van-der-Waals-Abstand (≈ 4.0 Å). Die auf diese Weise verknüpften Cluster, deren Form einem Schaufelrad ähnelt, bilden eine eindimensionale $[\text{NaCu}_3\text{Te}_3(\text{Te}_3)_3]^{8n-}$ -Säule hoher negativer Ladungsdichte entlang der *c*-Achse. Diese Säulen sind von sechs Säulen aus zweiwertigen Ba^{2+} -Ionen umgeben. An einer anderen Stelle in diesem Gitter sind diskrete Te^{2-} -Ionen (Te(4)) jeweils von sechs Ba^{2+} -Ionen trigonal-prismatisch umgeben. Die Verbindung ist somit ein gemischtes Salz aus zwei verschiedenen Anionen und zwei verschiedenen Kationen; sie ist am ehesten als $\text{NaBa}_6[\text{Cu}_3(\text{Te})_3(\text{Te}_3)_3](\text{Te})_2$ zu formulieren. Betrachtet man nur die Te \cdots Te-Wechselwirkungen, kann man sich eine neuartige zickzackförmige $[\text{Te}_4]^{4n-}$ -Kette mit einer [Te(1)-Te(2)-Te(3)-Te(2)] $^{4-}$ -Wiederholungseinheit vorstellen, wie Abbildung 1b zeigt. Die mittlere Ladung pro Te-Atom ist -1 . Diese $[\text{Te}_4]^{4n-}$ -Kette ist isoelektronisch mit den linearen Ketten von $[\text{Te}]_n^{n-}$ in CuTe ^[16] und $[\text{Te}_2]^{2n-}$ in K_5Te_3 ^[17]. In CuTe liegt ein einziger Te-Te-Abstand von 3.149 Å vor, der Te-Te-Bindung der Bindungsordnung 0.5 betrachtet wird.

Die Struktur von **2** ist mit der von **1** fast identisch. Der wichtigste Unterschied besteht darin, daß die interstitielle Position in **2** statistisch von K^+ - und Ba^{2+} -Ionen besetzt ist. Das Cu/Te-Gerüst weist zusätzliche Cu-Leerstellen auf. Sowohl das K/Ba-Verhältnis von 6:4 als auch der Cu-Besetzungsgrad von 86% ergaben sich aus der Verfeinerung der Kristallstrukturanalyse^[13]. Die Fehlordnung der K- und Ba-Kationen kann auf die Ähnlichkeit ihrer Ionenradien zurückgeführt werden. Dieses Phänomen wurde bei Festkörpern, die aus K^+ - und Ba^{2+} -haltigen Schmelzen erhalten wurden, schon häufig beobachtet; es kann wichtige Konsequenzen für Festkörpereigenschaften haben^[18]. Die bei **2** gefundenen Bindungslängen und -winkel gleichen im wesentlichen denen von **1**; der Te(1) \cdots Te(2)-Abstand ist mit $3.292(2)$ Å jedoch etwas länger, was wiederum mit einem etwas kürzeren Te(2) \cdots Te(3)-Abstand von $2.893(2)$ Å im Te_3^{2-} -Liganden in Einklang ist.

Bei MTe_2 -Verbindungen ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ir}$), die zum CdI_2 -Typ gehören, und anderen Telluriden mit Schichtstruktur beeinflussen die Te \cdots Te-Wechselwirkungen zwischen den Schichten die Elektronenstrukturen und die physikalischen Eigenschaften dieser Festkörper stark^[19]. Wahrscheinlich spielen die in unseren Verbindungen beobachteten Te \cdots Te-Wechselwirkungen zwischen den Clustern ebenfalls eine entscheidende Rolle. In Abwesenheit derartiger Wechselwirkungen wäre zu erwarten, daß diese Substanzen Isolatoren wären, die ausschließlich aus „diskreten“ Cluster-Komplexen und ladungskompensierenden Ionen zusammensetzen. Erste Untersuchungen zum Ladungstransport lassen jedoch auf eine ausgeprägte elektrische Leitfähigkeit schließen. Die Leitfähigkeit von **1** (fast 0.1 Scm^{-1} bei 273 K) sinkt, wie in Abbildung 3 oben gezeigt, mit abnehmender Temperatur auf $4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$, was auf einen Halbleiter mit einer relativ schmalen Bandlücke hinweist. Gestützt wird dies durch das Spektrum der diffusen Reflexion, das im UV/

Vis/NIR-Bereich für diese Phase keine optische Lücke zeigt, während Ergebnisse von Messungen im IR-Bereich mit einer sehr kleinen Bandlücke in Einklang sind. Bestätigt wird dies durch Thermokraftmessungen, die einen relativ großen Seebeck-Koeffizienten ($\approx 100 \mu\text{VK}^{-1}$) ergaben, aber eine positive Steigung der Meßkurve als Funktion der Temperatur^[20], was an das Verhalten von Halbmetallen vom p-Typ oder von Halbleitern mit einer schmalen Bandlücke erinnert. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft von **2** zeigen, daß es sich auch hier im Temperaturbereich von 130 – 300 K um einen Halbleiter vom p-Typ handelt. Die Leitfähigkeit steigt mit zunehmender Temperatur von $10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$ bei 130 K auf 10^{-5} Scm^{-1} (Abb. 3 unten). Beide Verbindungen sind diamagnetisch. Zur Zeit untersuchen wir ihre Elektronenstruktur und ihre physikalischen Eigenschaften noch genauer.

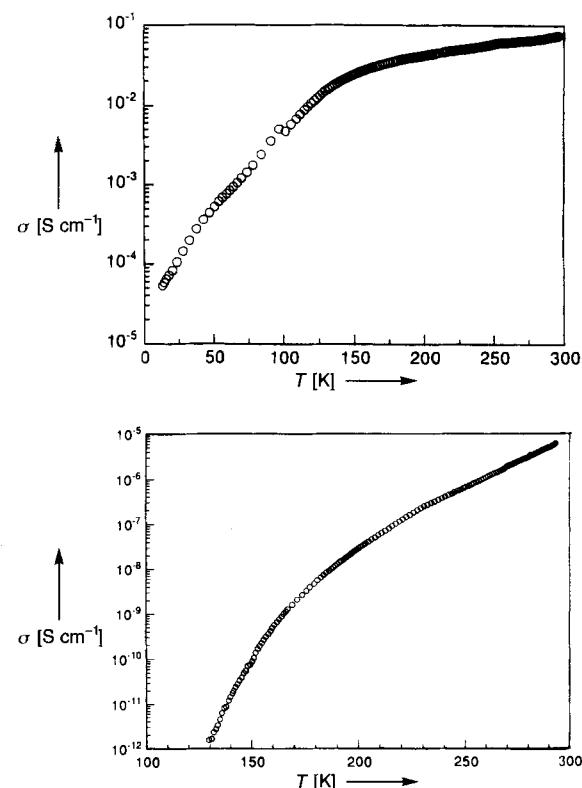


Abb. 3. Elektrische Leitfähigkeit von Einkristallen von $\text{NaBa}_6\text{Cu}_3\text{Te}_{14}$ (oben) und $(\text{K}_{0.60}\text{Ba}_{0.40})\text{Ba}_6\text{Cu}_{2.58}\text{Te}_{14}$ (unten) als Funktion der Temperatur (bestimmt mit der Vierpunktmetode).

Durch Reaktion von Kupfer mit geschmolzenen Polytelluriden konnten zwei neuartige eindimensionale Kupferpolytelluride erhalten werden. Diese Verbindungen sind ein sehr schönes Beispiel dafür, wie durch bindende Wechselwirkungen zwischen Polytellurid-Einheiten ausgedehnte Strukturen aufgebaut werden. Solche Wechselwirkungen haben wahrscheinlich einen starken Einfluß auf die Eigenschaften dieser Verbindungen. Gegenwärtig untersuchen wir den Einbau von Ionen wie Li^+ , Rb^+ und Cs^+ in die interstitiellen Positionen (Lagen zwischen den gestapelten Cu/Te-Clustern) und ihre Auswirkung auf die Te \cdots Te-Bindung zwischen den Clustern.

Experimentelles

Na_2Te und K_2Te wurden aus Alkalimetall und Tellur im entsprechendem Molverhältnis in flüssigem Ammoniak synthetisiert. Cu und BaTe wurden käuflich erworben und direkt verwendet.

1: Cu (0.032 g, 0.5 mmol), Na₂Te (0.261 g, 1.5 mmol), BaTe (0.132 g, 0.5 mmol) und Te (0.510 g, 4 mmol) wurden in ein Pyrex-Rohr (\approx 5 mL) gegeben. Dieses wurde unter Vakuum abgeschmolzen und 4 d auf 400 °C erhitzt. Anschließend wurde langsam auf 150 °C abgekühlt (4 °C h⁻¹). Nach Herauslösen der überschüssigen Na_xBa_yTe_z-Schmelze mit *N,N*-Dimethylformamid (DMF) unter Stickstoff blieben schwarze Kristallbrocken in fast quantitativer Ausbeute zurück. Eine an einer großen Zahl von Einkristallen durchgeführte Mikrosondenanalyse (energiedispersive Röntgenspektroskopie, Sekundärelektronen-Mikroskopie) ergab die Zusammensetzung Ba_{5.4}Cu₃Te_{13.2} (Na-Atome sind mit dieser Technik nicht zuverlässig bestimmbar).

2: Wie unter 1 beschrieben. Ein Gemisch aus Cu (0.032 g, 0.5 mmol), K₂Te (0.206 g, 1 mmol), BaTe (0.132 g, 0.5 mmol) und Te (0.383 g, 3 mmol) wurde 4 d auf 420 °C erhitzt. Als Hauptprodukt wurden schwarze Kristallbrocken mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung K_{0.52}Ba_{5.6}Cu_{2.6}Te₁₄ erhalten (bestimmt durch eine an einer großen Zahl von Kristallen (> 12) durchgeführte Mikrosondenanalyse). Darüber hinaus bildet sich ein Nebenprodukt in Form von Kristallplättchen [21].

eingegangen am 30. März,
veränderte Fassung am 22. August 1994 [Z 6813]

Stichworte: Halbleiter · Metall-Metall-Wechselwirkungen · Tellurverbindungen

- [1] P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 781–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 759–772.
- [2] a) P. Böttcher, R. Keller, *J. Less-Common Met.* **1985**, *109*, 311–321; b) P. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *542*, 144–152.
- [3] a) B. Eisenmann, H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 684; b) P. Böttcher, *J. Less-Common Met.* **1980**, *70*, 263–271.
- [4] a) P. Böttcher, U. Kretschmann, *J. Less-Common Met.* **1983**, *95*, 81–91; b) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 39–46.
- [5] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *523*, 145–152.
- [6] K. W. Klinkhammer, P. Böttcher, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 141–147.
- [7] Beispiele: a) T. A. Bither, R. Bouchard, W. H. Cloud, P. C. Donohue, W. J. Siemons, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2208–2220; b) T. A. Bither, P. C. Donohue, W. H. Cloud, P. E. Biestedt, H. S. Young, *J. Solid State Chem.* **1970**, *1*, 526–533.
- [8] P. M. Keane, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1327–1329.
- [9] J. C. Huffman, R. C. Haushalter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *518*, 203–206.
- [10] K. Kim, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5871–5872.
- [11] Y. Park, D. C. Degroot, J. Schindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1404–1407; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1325–1328.
- [12] X. Zhang, Y. Park, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, unveröffentlicht.
- [13] a) Kristallstrukturdaten für NaBa₄Cu₃Te₁₄ **1** bei –100 °C (Mo_{Kα}-Strahlung): $a = 14.123(2)$ Å, $c = 9.075(1)$ Å, $V = 1567.6(6)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 5.983$ g cm^{–3}, Raumgruppe $P6_3/mcm$ (Nr. 193), $2\theta_{\text{max.}} = 55^\circ$; Zahl der unabhängigen Reflexe: 765; Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$: 504; Zahl der Variablen: 30; $\mu = 222.39$ cm^{–1}, $R = 0.037$, $R_w = 0.043$, GOF = 1.42; b) Kristallstrukturdaten für (K_{0.60}Ba_{0.40})Ba₆Cu_{2.55}Te₁₄ **2** bei –100 °C (Mo_{Kα}-Strahlung): $a = 14.121(3)$ Å, $c = 9.200(5)$ Å, $V = 1589(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 5.963$ g cm^{–3}, Raumgruppe $P6_3/mcm$ (Nr. 193), $2\theta_{\text{max.}} = 60^\circ$; Zahl der unabhängigen Reflexe: 967; Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$: 502; Zahl der Variablen: 31; $\mu = 222.19$ cm^{–1}, Extinktionskoeffizient = 0.186×10^{-7} , $R = 0.042$, $R_w = 0.047$, GOF = 1.34. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86[13c]), Verfeinerung mit dem TEXSAN-Programmpaket [13d]. DIFABS-Korrektur [13e] der isotrop verfeinerten Daten. Alle Atome anisotrop verfeinert. Für den Cu₃Te₃-Ring wurde zwar in beiden Verbindungen eine streng planare Geometrie gefunden, die Größe der anisotropen thermischen Parameter U_{11} , U_{22} und U_{33} , besonders beim Te(1)-Atom, lässt jedoch auf eine leicht gefaltete Konformation schließen. Der U_{33} -Wert (thermische Schwingungsamplitude in c -Richtung) ist wesentlich größer als U_{11} . Dies gilt besonders für das Na-Salz. Die beobachtete planare Konformation könnte das Ergebnis einer Mittelung über zwei leicht gefaltete Konformationen sein. Versuche zur Auflösung dieser beiden Konformationen blieben erfolglos. Bei der Verfeinerung von **2** wurde eine statistische Verteilung von K und Ba auf der –3m-Lage gefunden. Das Ba/K-Verhältnis wurde auf 59:41 verfeinert. Dieses Verhältnis wurde in den letzten Verfeinerungsschleifen benutzt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58650 angefordert werden. c) G. M. Sheldrick, *Crystallogr. Comput. Data Collect. Struct. Determ. Proteins Databases Pap. Int. Summer Sch. 9th 1984* **1985**, 175–189; d) TEXSAN-TEXRAY Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation 1985; e) N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.
- [14] a) G. Savelberg, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* **1981**, *16*, 1291–1297; b) K. O. Klepp, *J. Less-Common Met.* **1987**, *128*, 79–89; c) G. Savelberg, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 370–373.

- [15] a) S. Dhingra, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1350–1362; b) S. Dhingra, *Dissertation*, Michigan State University, 1992.
- [16] a) I. Patzak, *Z. Metallkd.* **1956**, *47*, 418–420; b) R. V. Baranova, Z. G. Pinsker, *Kristallografiya* **1964**, *9*(1), 83–85; c) K. Anderko, K. Schubert, *Z. Metallkd.* **1954**, *45*, 371–378.
- [17] I. Schewe, P. Böttcher, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 417–422.
- [18] a) J. Li, H. Guo, X. Zhang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht; b) X. Zhang, M. G. Kanatzidis, unveröffentlicht.
- [19] a) S. Jobic, P. Deniard, R. Brec, J. Rouxel, A. Jouanneaux, A. N. Fitch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *598/599*, 199–215; b) E. Canadell, S. Jobic, R. Brec, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1992**, *99*, 189–199; c) E. Canadell, L. Monconduit, M. Evain, R. Brec, J. Rouxel, M.-H. Wangbo, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 10–12.
- [20] H. Kaibe, Y. Tanaka, M. Sakata, I. Nishida, *J. Phys. Chem. Solids* **1989**, *50*, 945–950; H.-W. Jeon, H.-P. Ha, D.-B. Hyun, J.-D. Shim, *ibid.* **1991**, *52*, 579–585; D. M. Rowe, C. M. Bhandari, *Modern Thermoelectrics*, Holt, London, 1983, S. 103.
- [21] X. Zhang, M. G. Kanatzidis, unveröffentlicht.

Orthorhombisches und monoklines

2,3,7,8-Tetramethoxythianthren: kleiner Strukturunterschied – große Gitteränderung**

Hans Bock*, Andreas Rauschenbach, Christian Näther, Zdenek Havlas, Angelo Gavezzotti und Giuseppe Filippini

Professor Wolfgang Hilger zum 65. Geburtstag gewidmet

Molekülverbindungen können oft in mehreren kristallinen Modifikationen mit nur geringen Unterschieden in den Gitter- oder Sublimationsenergien isoliert werden^[1–3]. Neben Zufallsentdeckungen^[1, 2a, 3a] sind es oft geschickt unter optimalen Bedingungen durchgeführte Kristallzüchtungen^[2b, 3b, 3c] – so aus Lösung und durch Sublimation^[2c, 3a, 3c], aus polaren und unpolaren Lösungsmitteln^[2c, 3c] oder durch Zusatz von Kationen-Komplexbildnern^[3b] –, welche es ermöglichen, bestimmte Molekülkonformationen als Momentaufnahmen der Molekül-dynamik strukturell zu charakterisieren. Hier berichten wir erneut^[4a] über 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren, welches aus Diisopropylether in monoklinen^[4b], aus *n*-Hexan dagegen in orthorhombischen Kristallen^[5] erhalten wird. Die Strukturunterschiede der Molekülsskelette sind gering: Bei einem Vergleich findet sich in der orthorhombischen Modifikation lediglich die Methoxygruppe in 3-Position um 79° aus der Sechsring-ebene gedreht (Abb. 1 oben links). Allerdings erzeugt die geringe Störung der Gerüstsymmetrie $C_{2v} \rightarrow C_1$, welche die der kristallographischen Anordnung nicht betrifft, molekulare Chiralität.

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. A. Rauschenbach, Dipl.-Chem. C. Näther
Chemische Institute der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main
Telefax: Int. + 69/5800-9188

Dr. Z. Havlas
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Tschechischen Akademie der Wissenschaften
Flemingovo Nam 2, CS-16610 Prag (Tschechische Republik)
Prof. Dr. A. Gavezzotti, Dr. G. Filippini
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Via Golgi, I-20133 Milano (Italien)

[**] Wechselwirkungen in Kristallen, 49. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der A.-Messer-Stiftung, dem Land Hessen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 48. Mitteilung: H. Bock, I. Göbel, C. Näther, B. Solouki, A. John, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2197.