

- [1] In der aktuellen Nomenklatur wird die Zahl der „Kettenglieder“ eines Catenans in eckigen Klammern dem Namen vorangestellt; die einfachste derartige Verbindung ist somit ein [2]Catenan.
- [2] Ein jüngerer umfassender Übersichtsartikel über Catenane und Rotaxane ist H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 843–945.
- [3] Abhandlungen zum Problem molekularer Topologien: a) *New J. Chem.* **1993**, *17*, Nr. 10, 11; b) J.-C. Chambron, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 131–162.
- [4] G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, Academic Press, New York, **1971**.
- [5] Drei neuere Arbeiten: a) W. M. Stark, C. N. Parker, S. E. Halford, M. R. Boocock, *Nature* **1994**, *368*, 76–78; b) N. R. Cozzarelli in *The Harvey Lectures, Series 87*, Wiley-Liss, New York, **1993**, S. 35–55; c) J. E. Mueller, S. M. Du, N. C. Seeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6306–6308.
- [6] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**, zit. Lit.
- [7] R. Dagani, *Chem. Eng. News* **1994**, *72*(35), 28–34.
- [8] Zwei kürzlich erschienene Arbeiten: a) R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133–137; b) A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399–9400.
- [9] R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 389–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 375–384. Frühe Überlegungen zur Synthese von Catenanen um einen „Kern“ sind zusammengefaßt in H. L. Frisch, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3789–3795.
- [10] J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, V. Heitz, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, C. Pascard, J. Guilhem, *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 233–240, zit. Lit.
- [11] a) A. G. Johnston, D. A. Leigh, R. J. Pritchard, M. D. Deegan, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1324–1327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1209–1212; b) A. G. Johnston, D. A. Leigh, L. Nezhat, J. P. Smart, M. D. Deegan, *ibid.* **1995**, *107*, 1327–1331 bzw. **1995**, *34*, 1212–1216; c) S. Ottens-Hildebrandt, S. Meier, W. Schmidt, F. Vögtle, *ibid.* **1994**, *106*, 1818–1821 bzw. **1994**, *33*, 1767–1770; d) C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5303–5311.
- [12] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, C. L. Brown, E. Córdova, L. A. Godínez, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, S. P. Newton, M. Pietraszkiewicz, D. Philp, F. M. Raymo, A. S. Reder, M. T. Rutland, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1271–1293, zit. Lit.
- [13] Ein Catenan, in dem ein Metallatom nicht als Brückenkopf fungiert, wird beschrieben von M. J. Gunter, D. C. R. Hockless, M. R. Johnston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4810–4823.
- [14] a) G.-J. M. Gruter, F. J. J. de Kanter, P. R. Markies, T. Nomoto, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12179–12180; b) P. R. Markies, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1994**, *13*, 2616–2627; c) F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 1–14.
- [15] M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature* **1994**, *367*, 720–723; siehe auch C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1181–1183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1079–1081.
- [16] D. M. P. Mingos, J. Yau, S. Menzer, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2045–2047; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1894–1895.
- [17] A. Grohmann, H. Schmidbaur in *Comprehensive Organometallic Chemistry II Gold* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**.
- [18] J. Vicente, M.-T. Chicote, M.-D. Abrisqueta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 497–498, zit. Lit.
- [19] G. E. Coates, C. Parkin, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3220–3226.
- [20] Entfernt verwandte mehrkernige Alkynyl- und Arylgold(II)-Verbindungen sind beschrieben in a) O. M. Abu-Salah, A. R. A. Al-Ohal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2297–2300; b) E. M. Meyer, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **1989**, *8*, 1067–1079.
- [21] P. Schwerdtfeger, G. A. Bowmaker, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 4487–4497, zit. Lit.
- [22] a) K. Angermaier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 559–564, zit. Lit.; b) O. D. Häberlen, H. Schmidbaur, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8241–8248; c) J. K. Burdett, O. Eisenstein, W. B. Schweizer, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3261–3268; siehe auch A. L. Balch, E. Y. Fung, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5181–5186.
- [23] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 439–441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 417–419.

Von *cyclo*-Te₈ zu Te_xⁿ⁻-Schichten: Sind nichtklassische Polytelluride klassischer, als wir dachten?*

Mercouri G. Kanatzidis*

Die Strukturvielfalt der allotropen Formen der Chalkogenide nimmt beim Übergang vom Schwefel über das Selen zum Tellur hin ab, und das polymere Tellur ist bislang die einzige bekannte stabile Form dieses Elements. Die Entdeckung des *cyclo*-Octatellurings Te₈ in der Festkörperstruktur von Cs₃Te₂₂, über die vor kurzem Sheldrick und Wachhold berichteten^[1], ist ein wichtiger Meilenstein in der Chemie der Polychalkogenide. Te₈, über dessen Stabilität sich Chemiker lange Gedanken gemacht haben, vervollständigt die Reihe S₈, Se₈ und Te₈, wobei allerdings zu bedenken ist, daß bei Tellur kein echtes Allotrop vorliegt, da es nicht isoliert, sondern in Cs₃Te₂₂ zusammen mit anderen Komponenten vorliegt. Das Te₈-Molekül weist die erwartete gefaltete Ringstruktur auf (Abb. 1). Es koordiniert wie ein Kronenether an ein Cs⁺-Ion, was der entscheidende Grund für seine Stabilität in dieser Verbindung ist. Offensichtlich hat das Alkali-metall-Ion bei der Bildung des Rings als Templat gewirkt, was auf die Bedeutung von Gegenion-Effekten in der Polychalko-

genid- und Monochalkogenid-Chemie hinweist. Diesem Thema wurde in der Vergangenheit zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt, aber die stetig wachsende Zahl der Strukturdaten deutet auf einen bedeutenden Einfluß der Gegenionen auf die Bildung der Produkte und auf den Aufbau der Strukturen hin, der elektronische Faktoren überdeckt. Betrachtet man die reichhal-

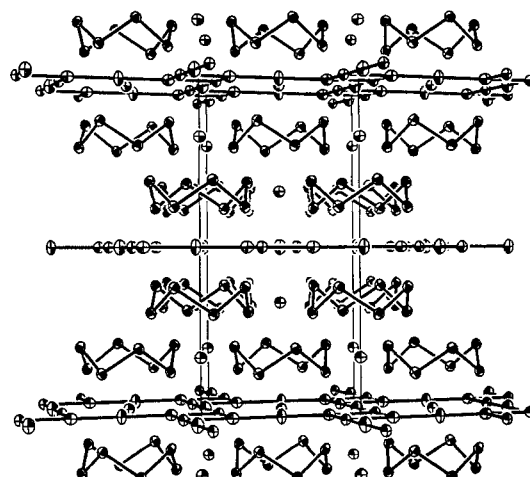


Abb. 1. Festkörperstruktur von Cs₃Te₂₂.

[*] Prof. Dr. M. G. Kanatzidis
Department of Chemistry, Michigan State University
East Lansing, MI 48824 (USA)
Telefax: Int. + 517/353-1793
E-mail: kanatzidis@cemvax.cem.msu.edu

[**] Der Autor dankt der National Science Foundation (DMR-9202428) und dem Office of Naval Research (Vertrag, Nr. N00014-94-1-0935) für die finanzielle Unterstützung seines Forschungsprogramms.

tige Allotropie des Schwefels und die Häufigkeit, mit der Ringe wie S_6 , S_7 usw. auftreten, so fragt man sich, ob es nicht möglich ist, andere Te_x -Ringe ($x \neq 8$) beispielsweise mit Rb- oder K-Ionen als Templat herzustellen. Solche Erwartungen erscheinen nicht länger unrealistisch. Eine andere, ebenso interessante Komponente der Struktur von Cs_3Te_{22} ist die ungewöhnliche $[Te_6]_n^{3n-}$ -Einheit, die absolut ebene Schichten bildet, die die Te_8 -Moleküle sandwichartig umhüllen.

Der Zeitpunkt der Entdeckung neuer Te-Strukturmerkmale ist kein Zufall, denn die Chemie von Polychalkogeniden, insbesondere die der schwereren Elemente, macht zur Zeit weltweit eine beispiellose Entwicklung durch. Die Faszination, die die Chalkogengruppe auf Chemiker ausübt, beruht auf vielen Gründen, nicht zuletzt auf der Fähigkeit ihrer Elemente, verschlungene Ringe und Polyanionen und -kationen mit außergewöhnlicher Struktur zu bilden.

Ordnet man das Verhalten der Chalkogene auf einer Skala ein, so bildet Schwefel den einen Endpunkt „klassisches Verhalten“ und Tellur den anderen „ungewöhnliches Verhalten“. Mit „nichtklassisch“ wird die Verletzung der Oktettregel bezeichnet. Obwohl dies bei Hauptgruppenelement-Verbindungen durchaus nicht ungewöhnlich ist, folgen die weitaus meisten Polysulfide und -selenide sowie auch einige Polytelluride dieser Regel. Die Eigenschaft von Tellur, lineare Zweifach- und T-förmige Dreifachkoordinationen zu bilden, und die Tatsache, daß Tellurketten sich trotz ihrer negativen Ladung aneinander binden können, setzen das Verhalten von Tellur deutlich von dem des Schwefels und des Selen ab. Diese Eigenschaften können als „nichtklassisch“ angesehen werden (Abb. 2). Die Struk-

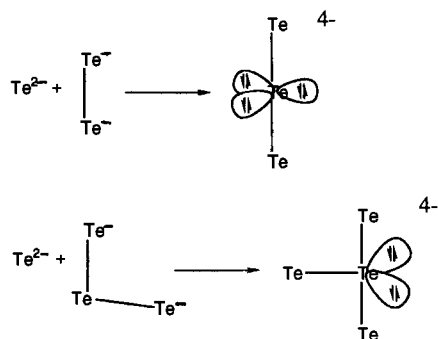


Abb. 2. Die Strukturen von Te_3^{4-} und Te_4^{4-} , die sich beim Anlagern von zwei unterschiedlichen Te_x^{2-} -Einheiten an Te^{2-} ergeben. Die stereochemisch aktiven freien Elektronenpaare der zentralen Te-Atome sind gezeigt. Bei den leichteren Chalkogenelementen wären solche $\{Q_x^{2-} \cdot Q_y^{2-}\}$ -Wechselwirkungen abstoßend (Q: Chalkogen).

turen von $\{Te_x^{2-} \cdot Te_y^{2-}\}$ -Addukten können mit der VSEPR-Theorie erklärt werden. Erste Hinweise auf die besonderen Strukturen von Tellurverbindungen ergaben die von $NaTe_3$ ^[2], $CsTe_4$ ^[3], Li_2Te_6 ^[2], Rb_2Te_5 ^[4], Cs_2Te_5 ^[5] und $RbTe_6$ ^[6]. Die $\{Te_x^{2-} \cdot Te_y^{2-}\}$ -Wechselwirkungen lassen sich auch in Koordinationsverbindungen wie $[NbTe_{10}]^{3-}$ ^[7], $[MTe_7]^{2-}$ ($M = Zn, Hg$)^[8] und $[AuTe_7]^{3-}$ ^[9] sowie $[Cu_3Te_{12}]^{9-}$ ^[10] und $(Et_4N)_2Te_{12}$ ^[11] nachweisen.

Die normalen Polychalkogenidketten Q_x oder Q_x^{2-} weisen Q-Q-Q-Winkel und Q-Q-Q-Q-Diederwinkel von $105 \pm 5^\circ$ bzw. $100 \pm 5^\circ$ auf, die zu helicalen und ringförmigen Strukturen,

auch zu Te_8 -Ringen und polymerem Te_x führen. Solche Strukturen sind nunmehr als klassisch zu bezeichnen. Die besonderen Strukturmerkmale der Polytelluride, nämlich Te-Te-Te-Winkel von 90 oder 180° und Te-Te-Te-Te-Diederwinkel von 0 oder 180° ermöglichen zusätzliche Molekülstrukturen. So können nicht nur helicale Ketten und gefaltete Ringe, sondern auch neuartige geknickte, lineare, verzweigte und spirocyclische Ketten (sowohl endliche als auch unendliche) sowie gefaltete oder streng planare Schichten gebildet werden. Für die in Abbildung 3 ge-

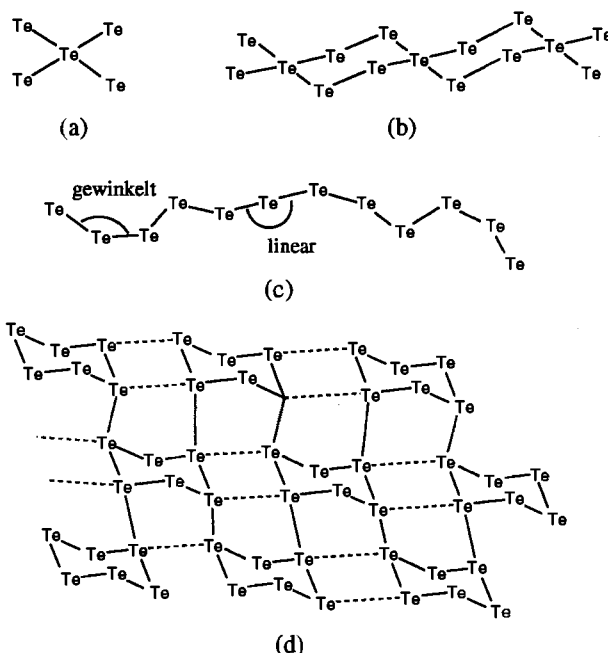


Abb. 3. Einige Beispiele von Polytellurid-Anionen mit einzigartigen Molekülstrukturen: a) das Te_3^{6-} -Ion in Ga_2Te_5 , b) die spirocyclische Te_3^{2-} -Kette in Rb_2Te_5 , c) die unendliche Te_3^{2-} -Kette in Li_2Te_6 und d) die gefaltete $[Te_6]^{3-}$ -Schicht in $RbTe_6$. Zweifelslos kontrolliert das Gegenion die Art der $\{Te_x^{2-} \cdot Te_y^{2-}\}$ -Wechselwirkungen.

zeigten Polytelluride gibt es in der Schwefel- und Selenchemie keine analogen Strukturen. Gelegentlich kommen in Polyseleniden einige dieser Strukturmerkmale vor, aber nicht annähernd in dem Ausmaß wie bei Polytelluriden.

In Cs_3Te_{22} fungieren wunderschöne planare $[Te_6]_n^{3n-}$ -Schichten tetragonaler Symmetrie als Wirt für die Te_8 -Moleküle. Dies unterstreicht das Potential der Polytelluride, uns etwas über die grundlegenden Aspekte der Chemie der Chalkogene zu lehren. Obwohl die Eigenschaften der $[Te_6]_n^{3n-}$ -Schichten noch nicht bekannt sind, kann man vermuten, daß sie metallische Eigenschaften haben. Topologisch lassen sich diese Schichten von 4^4 -Netzen ableiten, indem man zwei Fünftel der Knotenpunkte entfernt. Ein solches 4^4 -Netz wurde kürzlich in $KBa_2[Ag_3Te_3][Te_3]$ nachgewiesen^[12]; hier ist ein streng planares, quadratisches $[Te_3]_n^{2n-}$ -Netz von zwei K/Ba-Schichten umgeben. Abbildung 4 zeigt die Beziehung zwischen den beiden Schichtstrukturen. Das ideale quadratische $[Te_3]_n^{2n-}$ -Netz weist von der elektronischen Struktur ausgelöste Verzerrungen auf, die sich in einer Ladungsdichtewelle (charge density wave: CDW) äußern, die zum Auftreten eines Metall-Isolator-Übergangs führt. Zu untersuchen, ob solche Phänomene auch in $[Te_6]_n^{3n-}$ -Schichten auftreten, wäre sehr interessant. Es könnte zum Beispiel sein,

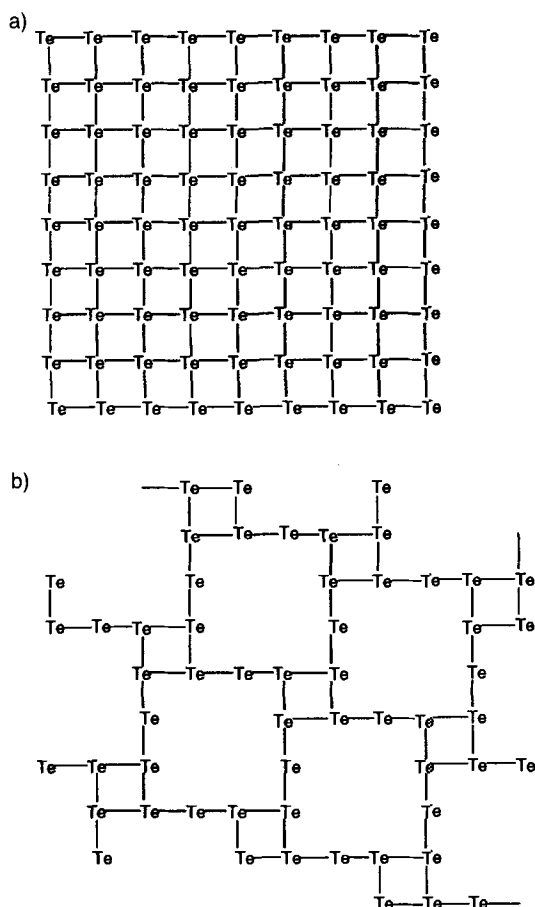


Abb. 4. Strukturbeziehungen zwischen den planaren Netzen von $[\text{Te}_3]_n^{2-}$ (a) und $[\text{Te}_6]_n^{3-}$ (b). Das Netzwerk in Abb. 4 b ergibt sich, wenn man aus dem Netzwerk in Abb. 4 a zwei Fünftel der Knotenpunkte entfernt.

daß diese zur Bildung diskreter Te_4^{2-} -Einheiten neigen. Die gefalteten Schichten in RbTe_6 (siehe Abb. 2d) weisen kurze und lange Bindungen auf, was auf eine starke Lokalisierung der Bindungselektronen und auf das Vorhandensein einer Bandlücke hindeutet. Das Fehlen jeglicher Verzerrungen in der $[\text{Te}_6]_n^{3-}$ -Schicht zeigt an, daß in dieser Schicht möglicherweise erstmals die Elektronen vollständig delokalisiert sind. Da die anionischen Polytellurid-Schichten elektronenreich sind, könnte man möglicherweise die Anzahl der Elektronen in den Schichten redoxchemisch in gewissen Grenzen (teilweises Entfernen oder Hinzufügen von Elektronen) variieren und so ihre elektronischen Eigenschaften modifizieren oder gar kontrollieren. Größere Änderungen der Elektronenzahl müßten nach den Zintl-Klemm-Regeln zu anderen Strukturen führen. Zweifellos sollten sich auf diese Weise neue Materialien mit halbleitenden, metallischen und sogar magnetischen Eigenschaften erhalten lassen, die interessante Übergänge zu CDWs und supraleitendem Verhalten aufweisen könnten.

Das Auftreten räumlich deutlich getrennter Polytellurid-Schichten in den oben beschriebenen Verbindungen deutet darauf hin, daß es möglich sein sollte, verwandte Verbindungen mit mehr als einem Schichttyp als Glieder einer homologen Reihe oder anderer Schichtstruktur-Typen zu erhalten. Die Untersuchung von Verbindungen des Typs $\text{A}_x\text{B}_y\text{Te}_n$ (A: Alkalimetall, B: Erdalkalimetall) ist somit gerechtfertigt, da diese auch nichtklassische $[\text{Te}_x]_n^{m-}$ -Schichten mit unterschiedlicher Elektronenzahl enthalten könnten.

Wie jeder Wissenschaftler, der die Synthese- und Strukturchemie der Polychalkogenide erforscht, weiß, sind die Zusammensetzungen und Strukturen der Produkte nicht vorhersagbar. Auch wenn die erhaltenen Ergebnisse im nachhinein interpretiert werden können, so würden solche Vorhersagen doch ein tiefes Verständnis der Thermodynamik der Kristallisation und der Kation-Anion-Packung im festen Zustand erfordern. Theoretische Arbeiten aber fehlen in diesem Forschungsgebiet. So wurden die meisten aufregenden Ergebnisse eher mit Glück als durch gezielte Syntheseplanung erhalten, und die Entdeckung von Te_8 ist wohl auch keine Ausnahme. Hier wird die überwältigende Bedeutung der erprobenden Synthese für den Fortschritt der Anorganischen Chemie gerade in jenen Gebieten, in denen ein vertieftes mechanistisches und thermodynamisches Verständnis notwendig ist, deutlich. Dies gilt auch für viele andere Gebiete der Festkörperchemie und unterscheidet sich deutlich vom Vorgehen in der Organischen Chemie, in der die planbare Synthese von Verbindungen schon seit langem mehr oder weniger möglich ist. Bei den Koordinationsverbindungen der Hauptgruppenelemente und in der Festkörperchemie sind Phantasie, Kreativität und eine Menge Glück immer noch die wesentlichen Garanten des Erfolgs; Zintl und Klemm wären stolz auf die Entwicklung, die die Chemie der Polychalkogenide seit den zwanziger und dreißiger Jahren genommen hat. Aber auch die Zukunft hat noch einiges zu bieten!

Stichworte: Chalkogenverbindungen · Polychalkogenide · Tellurverbindungen

- [1] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 450.
- [2] P. Böttcher, R. Keller, *J. Less Common Met.* **1985**, *109*, 311, zit. Lit.
- [3] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *523*, 145, zit. Lit.
- [4] P. Böttcher, U. Kretschmann, *J. Less Common Met.* **1983**, *95*, 81.
- [5] P. Böttcher, U. Kretschmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 39.
- [6] W. S. Sheldrick, B. Schaaf, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 993.
- [7] W. A. Flomer, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3682.
- [8] U. Müller, C. Grebe, B. Neumüller, B. Schreiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 500.
- [9] M. A. Ansari, J. C. Bollinger, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3838.
- [10] X. Zhang, J. L. Schindler, T. Hogan, J. Albritton-Thomas, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 68.
- [11] C. J. Warren, R. C. Haushalter, *J. Alloys Compd.* **1995**, im Druck.
- [12] X. Zhang, J. Li, B. Foran, S. Lee, H.-Y. Guo, T. Hogan, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, im Druck.