

sich ebenfalls in der Reihe **1**→**2**→**3**. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß alle Biphenylgruppen in **3** *S*-konfiguriert sind. Anders als bei gewöhnlichen makrocyclischen Verbindungen ist die Konformation der cyclischen Oligoester **2** und **3** viel stärker festgelegt, da die Binaphthyleinheiten wegen der sterischen Hinderung zwischen den 8- und 8'-Wasserstoffatomen nicht um ihre 1,1'-Achse rotieren können. Daher ist, sobald die Konfiguration der Biphenyleinheiten in **2** und **3** einmal eingenommen wurde, die Konformation des gesamten Moleküls – mit Ausnahme kleiner Änderungen der Biaryl-Torsionswinkel – unwiderruflich festgelegt. Dementsprechend wird aufgrund des Drehwerts und der CD-Spektren für **3** eine doppelhelicale Struktur ähnlich der von **2** vorgeschlagen.

Experimentelles

2 und **4a**. Eine Lösung von Biphenyl-2,2',6,6'-tetrol (1.10 mmol)^[9] in THF wurde zu einer Lösung des aus (*S*)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-dicarbonsäure^[10] hergestellten Säurechlorids (1.00 mmol) in CH₂Cl₂ gegeben und das Reaktionsgemisch 22 h bei 20 °C gerührt. Wäßrige Aufarbeitung und anschließende chromatographische Reinigung an Kieselgel (CH₂Cl₂/EtOAc, 9/1) lieferte **4a** (41 % Ausbeute) und **2** (54 % Ausbeute) als farblose Feststoffe. – **4a**: Sublimiert oberhalb 206.0 °C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.95–7.89 (m, 4H), 7.81 (d, 2H, *J* = 8.58 Hz), 7.52 (t, 2H, *J* = 6.93 Hz), 7.30–7.03 (m, 6H), 6.79 (d, 2H, *J* = 8.25 Hz), 6.60 (d, 2H, *J* = 8.25 Hz); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 166.76, 154.16, 149.27, 136.95, 134.39, 133.01, 129.60, 129.49, 128.57, 128.17, 127.71, 127.53, 127.22, 124.56, 115.44, 113.98, 111.32. – **2**: Schmp. (CH₂Cl₂/Hexan) 274.3–274.9 °C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.97–7.91 (m, 8H), 7.81 (d, 4H, *J* = 8.58 Hz), 7.52 (t, 4H, *J* = 6.93 Hz), 7.31–7.24 (m, 4H), 7.05–6.99 (m, 6H), 6.75 (d, 4H, *J* = 7.92); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 166.34, 149.00, 136.35, 134.29, 132.96, 129.58, 128.57, 128.37, 128.18, 127.63, 127.42, 127.26, 124.56, 119.37, 116.17; HR-MS: *m/z* gef. für (*M*+H)⁺: 831.1975; ber.: 831.2017.

3: Biphenyl-2,2',6,6'-tetracarbonsäure^[11] (0.21 mmol) wurde in das Säurechlorid überführt und in Gegenwart von Triethylamin (21 mmol) mit **4a** (0.41 mmol) kondensiert. Aufarbeitung und chromatographische Reinigung (CH₂Cl₂) lieferten **3** als feine Nadeln, die oberhalb 470 °C sublimierten. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 8.02–7.78 (m, 16H), 7.58 (t, 4H, *J* = 7.92 Hz), 7.47 (t, 2H, *J* = 8.24 Hz), 7.32 (t, 4H, *J* = 8.24 Hz), 7.21–7.02 (m, 12H), 6.79 (d, 4H, *J* = 8.25 Hz); ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 166.54, 165.35, 149.65, 149.14, 137.39, 136.80, 134.77, 133.46, 133.40, 131.75, 129.88, 129.04, 128.77, 128.68, 128.52, 128.21, 127.71, 127.65, 124.63, 120.39, 120.14, 116.33; HR-MS: *m/z* gef. für (*M*+H)⁺: 1307.2607; ber.: 1307.2548.

Eingegangen am 3. Juni 1997 [Z10506]

Stichwörter: Chiralität • Helicale Strukturen • Konfigurationsbestimmung • Oligomere

- [1] W. Zarges, J. Hall, J.-M. Lehn, C. Bolm, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1843.
- [2] M. Mascal, C. M. Moody, A. I. Morrell, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 814.
- [3] Der Aufbau „einfachhelicaler“ Polymere unter Nutzung der Chiralität von 1,1'-Binaphthyleinheiten wurde intensiv von Pu et al. untersucht: a) L. Ma, Q.-S. Hu, D. Vitharana, C. Wu, C. M. S. Kwan, L. Pu, *Macromolecules* **1997**, 30, 204; b) W.-S. Huang, Q.-S. Hu, X.-F. Zheng, J. Anderson, L. Pu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4313; c) L. Ma, Q.-S. Hu, D. Vitharana, C. Wu, C. M. S. Kwan, L. Pu, *Macromolecules* **1997**, 30, 204.
- [4] Der Drehwert der Probe mit > 95 % *ee* (bestimmt per HPLC mit einer Chiralcel-OD-Säule) beträgt $[\alpha]_D^{25} = -146$ (*c* = 0.89 in CHCl₃). Für (*S*)-**5** ist ein Literaturwert von $[\alpha]_D^{25} = -144$ (*c* = 0.77 in CHCl₃) angegeben: H. Moorlag, A. I. Meyers, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 6993.

- [5] Für asymmetrische Synthesen von **5** außer den in Lit.^[3] angegebenen siehe: a) T. Harada, T. Yoshida, A. Inoue, M. Takeuchi, A. Oku, *Synlett* **1995**, 283; b) G. Deglogu, D. Fabbri, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 759.
- [6] S. Miyano, H. Fukushima, S. Handa, H. Ito, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 3249.
- [7] Eine ähnliche Ullmann-Kupplung wurde für die Synthese von **1** angewendet: S. Miyano, S. Handa, M. Tobita, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, 59, 235.
- [8] T. Sugimura, H. Yamada, S. Inoue, A. Tai, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 649.
- [9] G. Lindsten, O. Wennerström, R. Isaksson, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 547.
- [10] T. Ohta, M. Ito, K. Inagaki, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1615.
- [11] E. A. Coulson, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1298.

Von molekularen zu eindimensionalen Polychalkogeniden: Herstellung, Struktur und Reaktivität von NaNbS₆, dem ersten ternären Alkali-Niob-Polychalkogenid mit unendlich ausgedehnten Anionenketten**

Wolfgang Bensch,* Christian Näther und Peter Dürichen

Die Herstellung multinärer Übergangsmetallchalkogenide in reaktiven Alkalimetallpolychalkogenidschmelzen bei Temperaturen zwischen 250 und 500 °C ist ein sich rasant entwickelndes Gebiet der anorganischen Festkörperchemie.^[1,2] Wegen der relativ niedrigen Reaktionstemperaturen sind Verbindungen mit längeren Q_x²⁻-Ionen (*x* > 1) zugänglich, die durch klassische Hochtemperatursynthesen nicht erhalten werden können.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Herstellung neuartiger Niobpolychalkogenide. Bislang wurden nur sehr wenige derartige Verbindungen aus reaktiven Schmelzen (Reactive-flux-Methode) erhalten.^[3] Die systematische Variation der Präparationsbedingungen führte zu einigen neuen Niobchalkogeniden, die alle aus [Nb₂S₁₁]⁴⁻-Einheiten aufgebaut sind (Abb. 1).^[4-7] Diese Einheiten können wie in K₄Nb₂S₁₁^[4] als isolierte Anionen vorliegen oder sind wie in Rb₆Nb₄S₂₂ und Cs₆Nb₄S₂₂^[5] über terminale Schwefelliganden miteinander verknüpft. Zusätzliche, unter den gewählten Präparationsbedingungen vorhandene S₃²⁻-Fragmente können zu einer Erweiterung der [Nb₂S₁₁]⁴⁻-Einheiten führen. In K₄Nb₂S₁₄^[6] ist das S₃²⁻-Ion

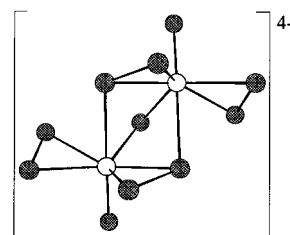


Abb. 1. Ansicht der [Nb₂S₁₁]⁴⁻-Einheit. Nb-Zentren sind als leere, S-Zentren als schraffierte Kreise dargestellt.

[*] Prof. Dr. W. Bensch, Dr. C. Näther, Dipl.-Chem. P. Dürichen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel
Telefax: Int. + 431/8801520
E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert.

ein terminaler Ligand, und in $K_6Nb_4S_{25}$ ^[7] verknüpft es zwei Einheiten zu dem neuen komplexen $[Nb_4S_{25}]^{6-}$ -Ion.

Durch Übertragen der für diese neuen Niobverbindungen verwendeten Synthesebedingungen auf Natriumpolysulfid-schmelzen gelang uns die Herstellung transparenter, orangefarbener Nadeln.^[8] Da alle untersuchten Kristalle verwachsen waren, mußte eine Zwillingsverfeinerung durchgeführt werden.^[9] Wir berichten hier über die Synthese, die Kristallstruktur, die optischen Eigenschaften und die Reaktivität von $NaNbS_6$, dem ersten ternären Niobpolychalkogenid mit eindimensionalen, unendlich ausgedehnten Anionenketten.

Den Ergebnissen der Strukturbestimmung zufolge, hat sich eine polymere Struktur gebildet, welche überraschenderweise nicht auf den oben erwähnten $[Nb_2S_{11}]^{4-}$ -Einheiten basiert. Die Struktur von $NaNbS_6$ ist aus parallel zur [001]-Richtung verlaufenden $\infty[NbS_6]^-$ -Ketten aufgebaut (Abb. 2 a und b).

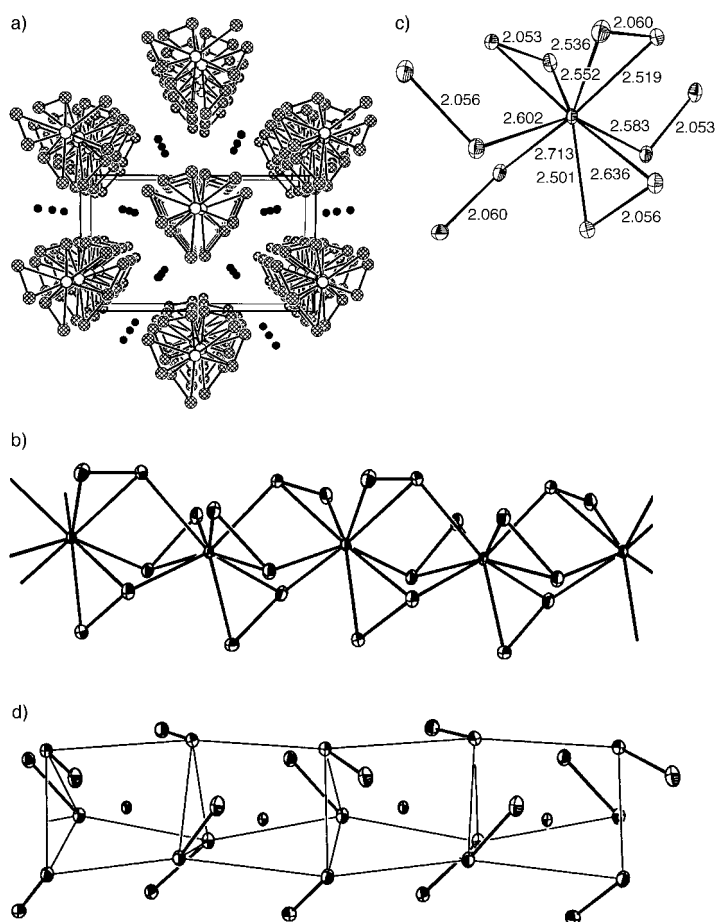


Abb. 2. Kristallstruktur von $NaNbS_6$: a) Blick entlang der c-Achse (S = \bullet , Nb = \circ ; Na = \bullet), b) Verknüpfung der $NaNbS_6$ Polyeder, c) Koordinations-sphäre der Nb-Zentren mit ausgewählten Bindungslängen [Å] und d) die über gemeinsame trigonale Flächen verknüpften trigonalen NbS_6 -Prismen (die Schwingungsellipsoide sind für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben).

Zwischen den Ketten befinden sich die Na^+ -Ionen. Die kürzesten S-S-Abstände zwischen den Ketten liegen mit 3.396(3) Å nur wenig unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien (3.6 Å). In den Ketten sind die Nb-Zentren neunfach von S-Zentren koordiniert. Die Umgebung der Nb-

Zentren wird am besten als pentagonale Ebene beschrieben, die aus einer S_2 -Einheit und drei S-Zentren besteht. Ober- und unterhalb dieser Ebene befinden sich zwei S_2 -Einheiten, die um 90° gegeneinander verdreht sind (Abb. 2c). Diese $Nb(S_2)_3(S)_3$ -Polyeder sind über drei S-Zentren zu eindimensionalen Ketten kondensiert. Jede S_2^{2-} -Einheit koordiniert $\mu\eta^1\eta^2$ an zwei Nb-Zentren. Die Beschreibung der Titelverbindung als $NaNb(S_2)_3$ führt zu folgenden formalen Valenzen: Na^+ , Nb^{5+} und $(S_2)^{2-}$.

Alternativ kann die Nb-Umgebung als verzerrtes trigonales Prisma beschrieben werden, wobei die Basalflächen jeweils aus den drei verknüpfenden S-Zentren bestehen. Diese sind über trigonale Flächen zu unendlichen Säulen parallel zur [001]-Richtung verbunden. Jede Ecke des Prismas ist von einem S-Zentrum eines S_2^{2-} -Ions besetzt. Die Nb-Umgebung wird durch drei S-Zentren der S_2 -Hanteln vervollständigt, die in Richtung der quadratischen Flächen des verzerrten Prismas gerichtet sind (Abb. 2d). Die Nb-S-Abstände liegen zwischen 2.501(2) und 2.713(2) Å, und der mittlere Nb-S-Abstand beträgt 2.573(2) Å.

Bindungswalenzberechnungen nach der von Pauling aufgestellten Gleichung (a) ergeben Nb-S-Bindungswalenzen zwischen 0.65 und 0.36, die kleiner sind als bei Nb-S-Einfachbindungen.

$$S_{ij} = \exp((r_0 - D_{ij})/b) \quad (a)$$

Die Ketten sind nicht exakt linear sondern leicht zick-zackförmig, was durch den Winkel zwischen drei aufeinanderfolgenden Nb-Zentren von 169.9° verdeutlicht wird. Der Abstand zwischen benachbarten Nb-Zentren beträgt 3.589(4) Å, ist etwa 0.7 Å größer als in metallischem Niob und zu groß für Nb-Nb-Wechselwirkungen. Die S-S-Abstände von 2.056(2) Å innerhalb der S_2^{2-} -Einheiten sind typisch für S-S-Einfachbindungen. Die Na-Zentren sind neunfach durch S-Zentren koordiniert und weisen mittlere Na-S-Abstände von 3.090(4) Å auf. Diese Werte stimmen gut mit der Summe der Ionenradien für Na^+ (1.24 Å) und S^{2-} -Ionen (1.84 Å) überein.^[10]

Die optischen Eigenschaften von $NaNbS_6$ wurden mit UV/Vis-Diffus-Reflexions-Spektroskopie untersucht.^[11,12] Das Spektrum weist eine steile Absorptionskante auf, derzufolge die optische Bandlücke etwa 2.3 eV beträgt (Abb. 3). Die orangefarbene Farbe des Materials wie auch der Wert für die Bandlücke verdeutlichen die Halbleiternatur von $NaNbS_6$.

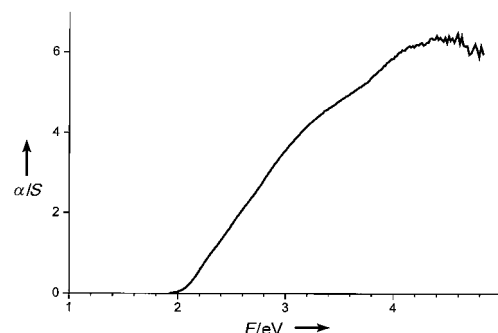


Abb. 3. UV/Vis-Diffus-Reflexionsspektrum von $NaNbS_6$, das eine optische Bandlücke von 2.3 eV zeigt. α ist der Absorptionskoeffizient und S der Streukoeffizient.

Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den oben angegebenen Oxidationsstufen.

Das thermische Verhalten wurde mit DTA/TG-Messungen untersucht.^[13] Bis 400 °C ist die Titelverbindung stabil. Bei 407 °C zeigt der Beginn eines endothermen Signals zusammen mit einem Gewichtsverlust von 41 % die Zersetzung des Materials an. Die Gewichtsabnahme kann dem Verlust von vier Äquivalenten Schwefel zugeordnet werden.^[14] Das Pulverdiffraktogramm einer bei 600 °C unter Vakuum zersetzten Probe konnte auf der Basis einer hexagonalen Zelle der Intercalationsverbindung Na_xNbS_2 indiziert werden.^[15] Dieses Ergebnis stimmt mit einer AAS-Analyse überein, derzufolge das zersetzte Material die Zusammensetzung NaNbS_2 hat. Es sei angemerkt, daß die Nb-Zentren in NaNbS_2 trigonal-prismatisch von sechs S-Zentren koordiniert werden. Innerhalb der NbS_2 -Schichten sind die Prismen aber über gemeinsame Kanten verknüpft. Daher besteht keine einfache Beziehung zwischen der Struktur der Titelverbindung und der von NaNbS_2 .

Die präsentierten Ergebnisse belegen eindrücklich das enorme Synthesepotential der Reactive-flux-Methode. Die milden Reaktionstemperaturen, unter denen die Polychalkogenid-Bausteine erhalten bleiben, sowie eine große Zahl experimenteller Daten, ermöglichen dem Anorganiker gezieltere Synthesen neuartiger Verbindungen. Dies scheint zumindest für die Niobverbindungen möglich zu sein. In Übereinstimmung mit dieser Annahme haben wir unter Verwendung derselben Reaktionsbedingungen wie für die Schwefelverbindungen das erste kettenartige Niobpolyselenid hergestellt.^[16] Die Struktur basiert wiederum auf den eingangs erwähnten $[\text{Nb}_2\text{Se}_{11}]^{2-}$ -Einheiten, welche über Se_2^{2-} - und Se_3^{2-} -Liganden miteinander verknüpft sind. Es kann erwartet werden, daß durch eine systematische Variation der Reaktionsbedingungen mehr neue und interessante Niobverbindungen zugänglich werden.

Eingegangen am 25. April,
veränderte Fassung am 18. September 1997 [Z10383]

Stichwörter: Kettenverbindungen • Niedrigdimensionale Materialien • Niob • Polychalkogenide • Reaktive Schmelzen

- [1] S. A. Sunshine, D. Kang, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6202–6204.
- [2] Übersichtsartikel: a) M. G. Kanatzidis, A. Sutorik, *Progr. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 151–265; b) J. A. Cody, M. F. Mansuetto, S. Chien, J. A. Ibers, *Material Science Forum*, Vol. 152–153, Trans Tech Publications, Schweiz, **1994**, 35–42.
- [3] Ausgewählte Beispiele für Niobchalkogenide, die nach der Reactive-flux-Methode hergestellt wurden: a) KCu_2NbQ_4 (Q = S, Se): Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *J. Solid State Chem.* **1991**, 94, 381–385; b) $\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Nb}_2\text{Q}_8$ (Q = S, Se): *ibid.* **1992**, 98, 312–317; c) K_2CuNbS_4 : W. Bensch, P. Dürichen, C. Weidlich, *Z. Kristallogr.* **1996**, 931; d) $\text{Rb}_2\text{AgNbSe}_4$: *ibid.* **1996**, 932; e) $\text{K}_3\text{Nb}_2\text{Se}_{11}$: S. Schreiner, L. E. Aleandri, D. Kang, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 392–393.
- [4] W. Bensch, P. Dürichen, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 527–536.
- [5] W. Bensch, P. Dürichen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1963–1967.
- [6] W. Bensch, P. Dürichen, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, im Druck
- [7] W. Bensch, P. Dürichen, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 1233–1240.

- [8] Herstellung von NaNbS_6 : In einem Handschuhkasten wurden Na_2S_3 (2.11 mmol) mit Niob (1.06 mmol) und Schwefel (4.22 mmol) vermischt. Na_2S_3 wurde durch Reaktion von Natrium und Schwefel in stöchiometrischen Mengen in flüssigem Ammoniak unter Argon hergestellt. Die Reaktanten wurden in einem Mörser innigst verrieben und in eine Glasampulle überführt, welche danach evakuiert (10^{-3} mbar) und zugeschmolzen wurde. Die Ampulle wurde innerhalb von 5 h auf 350 °C erhitzt, 6 d auf dieser Temperatur gehalten und dann mit 3 Grad pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch Waschen der entstandenen Schmelze mit DMF und Ether konnten orangerote, transparente, faserartige Nadeln von NaNbS_6 isoliert werden. Die Homogenität des Produkts wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft. Alle Reflexe des Pulverdiffraktogramms konnten auf der Basis von NaNbS_6 indiziert werden. NaNbS_6 ist weitgehend luft- und wasserstabil.
- [9] Strukturanalyse von NaNbS_6 ($M_r = 308.26$), orangerote Nadeln, Kristallgröße: $0.05 \times 0.05 \times 1 \text{ mm}^3$, $a = 7.451(2)$, $b = 12.743(2)$, $c = 7.151(2) \text{ Å}$, $\beta = 96.81(1)^\circ$, $V = 674.18 \text{ Å}^3$ (RT), $\rho_{\text{ber.}} = 3.037 \text{ g cm}^{-3}$, monoklin, Raumgruppe Cc (Nr. 15), $Z = 4$, STOE-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\mu = 3.58 \text{ mm}^{-1}$, 1311 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$, 1249 unabhängige Reflexe wurden für die Verfeinerung verwendet, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93), 74 Parameter, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0235 \cdot P)^2 + 2.88P]$, R für 1224 $F_o > 4\sigma(F_o) = 0.0191$, $wR2$ für alle 1249 Daten = 0.0547, GOF = 1.579, Restelektronendichte $0.56/-0.48 \text{ e Å}^{-3}$, Flack-Parameter: 0.08(7). Alle untersuchten Kristalle erwiesen sich als verwachsen. Bei einem Kristall konnten jedoch alle 86 durch Suche im reziproken Raum gefundenen Reflexe in zwei Gruppen aufgeteilt werden. Alle Reflexe jeder dieser beiden Gruppen konnten auf der Basis derselben monoklinen C-zentrierten Zelle indiziert werden. Mit Hilfe der Transformationsmatrix zwischen beiden Individuen zeigte sich, daß alle $hk0$ -, wie auch die $hk11$ -Reflexe, überlappten. Es wurde daher eine Zwillingsverfeinerung mit SHELXL-93 durchgeführt. Dies führte zu einem signifikant verbesserten Modell verglichen mit dem, welches man ohne Zwillingsverfeinerung erhält. (R für alle Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o) = 0.0939$; $wR2 = 0.2887$; Restelektronendichte: $11.60/-1.72 \text{ e Å}^{-3}$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-407708 angefordert werden.
- [10] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [11] Die UV/Vis-Diffus-Reflexions-Spektren wurden auf einem Leica-Orthoplan-Mikroskop, ausgestattet mit einem Leica-MPV-SP, einer ICS-Quartz-UV-Optik und einer Xenon-Lampe als Lichtquelle, durchgeführt. Die Auflösung betrug 1 nm und als Standard für 100 % Reflexion wurde BaSO_4 verwendet. Die Absorptionsdaten wurden aus der Reflexion mittels der Kubelka-Munk-Funktion berechnet.^[12] Die Lage der Bandlücke wurde aus dem Schnittpunkt zwischen der Energieachse und der Extrapolation des linearen Teils der Absorptionskante in einer $(F(R))^2$ -Auftragung bestimmt.
- [12] G. Kortüm, *Reflectance spectroscopy*, Springer, New York, **1969**.
- [13] TG/DTA-Messungen wurden auf einem SETARAM-92-16-Gerät unter N_2 durchgeführt.
- [14] Zusätzliche Temperexperimente in Glasampullen erzeugten einen gelben Feststoff am kühleren Ende der Ampulle, welcher mittels RFA als Schwefel identifiziert werden konnte.
- [15] W. Omloo, F. Jellinek, *J. Less Common Met.* **1970**, 20, 121–129.
- [16] P. Dürichen, M. Bolte, W. Bensch, noch unveröffentlicht.