

- e) K. E. Koenig in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, **1985**, S. 71; f) M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518; g) T. Ohta, T. Miyake, N. Seido, H. Kumabayashi, S. Akutagawa, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 635; h) Y. Cramer, R. Schmid, T. Siegfried (Hoffmann-La Roche AG), EP-B 0691325 A1, **1996** [*Chem. Abstr.* **1996**, *124*, 260450x]; i) M. J. Burk, C. S. Kalberg, A. Pizzano, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4345; j) N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5505.
- [4] a) G. Zhu, Z. Chen, Q. Jiang, D. Xiao, P. Cao, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3836; b) Z. Chen, Q. Jiang, G. Zhu, D. Xiao, P. Cao, C. Guo, X. Zhang, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4521; c) Q. Jiang, Y. Jiang, D. Xiao, P. Cao, X. Zhang, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1100.

Die Hume-Rothery-Phase $Mn_8Ga_{27.4}Zn_{13.6}$: voneinander separierte Zn_{13} -Cluster in einem kubisch-primitiven Wirtgitter**

Ulrich Häussermann,* Per Viklund, Christer Svensson, Sten Eriksson, Pedro Berastegui und Sven Lidin

Intermetallische Verbindungen folgen nicht den einfachen, von Chemikern aufgestellten Elektronenzählregeln, die die Verknüpfung der Elektronenzahl mit bestimmten geometrischen Anordnungen der Atome ermöglichen. Daher sind Aussagen über die Stabilität der Strukturen und über chemische Bindungen in solchen Verbindungen nach wie vor schwierig.^[1, 2] Es gibt jedoch eine Reihe intermetallischer Verbindungen, bei denen die Valenzelektronenkonzentration (=mittlere Zahl der Valenzelektronen pro Atom) in Hinblick auf die Stabilität der Struktur eine entscheidende Rolle spielt. Diese Verbindungen werden als Elektronenverbindungen^[3] oder Hume-Rothery-Phasen^[4] bezeichnet. Eine Gruppe solcher Hume-Rothery-Phasen enthält E-reiche T_mE_n -Systeme ($n/m \geq 3$), wobei T ein Übergangsmetall aus den Gruppen V–Co und E vorzugsweise Al oder Ga ist. In diesen Verbindungen sind die Übergangsmetallatome gleichmäßig in einer Matrix aus E-Atomen verteilt. Oft sind die erhaltenen Strukturen (z. B. VAI_{10} , WAl_{12} , $MnAl_6$, Co_2Al_9 , $MnGa_4$, V_8Ga_{41} und V_7Al_{45}) sehr groß und komplex. Bemerkenswerterweise sind die T-Atome so weit wie möglich voneinander entfernt und somit nur von E-Atomen in der ersten Koordinationssphäre umgeben. Die resultierenden ziemlich regulären

TE_p -Koordinationspolyeder ($p = 8–12$) liegen als diskrete Einheiten (VAI_{10} , WAl_{12}), als eckenverknüpfte (Co_2Al_9 , $MnGa_4$, V_8Ga_{41}) oder als kantenverknüpfte ($MnAl_6$) Netzwerke vor. Viele dieser T_mE_n -Hume-Rothery-Phasen wurden bereits vor 20 Jahren hergestellt und charakterisiert, erlebten aber kürzlich mit der Entdeckung weiterer Beispiele (z. B. $MoAl_6$, WAl_6 , Mo_5Al_{22} und $Mo_7Sn_{12}Zn_{40}$) durch Hillebrecht und Mitarbeiter eine Renaissance.^[5]

Die Ursache für die wichtige Rolle, die die Valenzelektronenkonzentration im Hinblick auf die Stabilität dieser Gruppe von Hume-Rothery-Phasen spielt, ist eine ausgeprägte Pseudobandlücke in der Zustandsdichte (density of states, DOS), eine Folge der starken Bindung zwischen T- und E-Atomen.^[6] Wir möchten die charakteristischen Merkmale der Elektronenstruktur dieser Verbindungen anhand der DOS von V_8Ga_{41} ^[7] veranschaulichen (Abbildung 1a): Bei

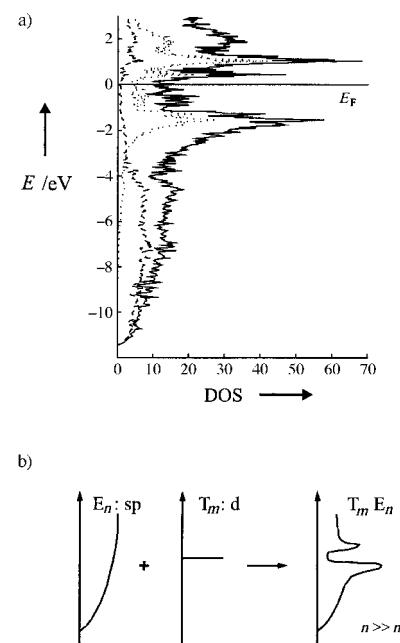


Abbildung 1. a) Gesamtzustandsdichte (Zustände eV^{-1}), d-Orbitalbeiträge von V (gepunktete Linien) und s-Orbitalbeiträge von Ga (gestrichelte Linien) bei V_8Ga_{41} (LMTO-ASA-Berechnungen). b) Schematischer Aufbau der T_mE_n -Hume-Rothery-Phasen als Störung der Zustandsdichte der E-Atom-Matrix durch d-Zustände der T-Atome.

niedriger Energie dominieren annähernd parabelförmig verteilte Zustände (ähnlich Zuständen freier Elektronen) die DOS. Sie stammen von den sp-Bändern der E-Atom-Matrix, die bei höherer Energie durch die Interaktion mit den d-Zuständen des T-Atoms gestört werden. Die starke d-sp-Wechselwirkung in diesen Verbindungen führt zu einer Pseudobandlücke (oder manchmal sogar einer schmalen echten Bandlücke) bei oder nahe dem Fermi-Niveau (E_F), das bindende und antibindende d-sp-Zustände trennt. Abbildung 1b faßt auf vereinfachte Art den Aufbau der Zustandsdichte von T_mE_n -Hume-Rothery-Phasen zusammen. Als Folge davon repräsentieren die TE_p -Koordinationspolyeder stark gebundene Einheiten, wobei die Lage der Pseudobandlücke die optimale Valenzelektronenkonzentration oder

[*] Dr. U. Häussermann, Prof. S. Lidin
Department of Inorganic Chemistry, Stockholm University
10691 Stockholm (Schweden)
Fax: (+46) 8-152187
E-mail: ulrich@inorg.su.se

P. Viklund, Dr. C. Svensson
Department of Inorganic Chemistry 2
Lund University (Schweden)

Dr. S. Eriksson
Studsvik Neutron Research Laboratory
Uppsala University (Schweden)

Dr. P. Berastegui
ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory
Chilton, Didcot, Oxon (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Swedish National Science Research Council (NFR) und der Göran Gustafsson Foundation unterstützt.

im Falle breiter Pseudobandlücken einen Bereich optimaler Valenzelektronenkonzentrationen für eine bestimmte Hume-Rothery-Phase festlegt. In V_8Ga_{41} ^[8] findet man nur eine Sorte TE_p -Polyeder, entsprechend einer VGa_{10} -Einheit. Dieses VGa_{10} -Koordinationspolyeder ist ein Hybrid aus einer Hälfte eines Würfels ($VGa_{8/2}$) und einer Hälfte eines Ikosaeders ($VGa_{12/2}$)^[9] (Abbildung 2a). In der Struktur von V_8Ga_{41} sind

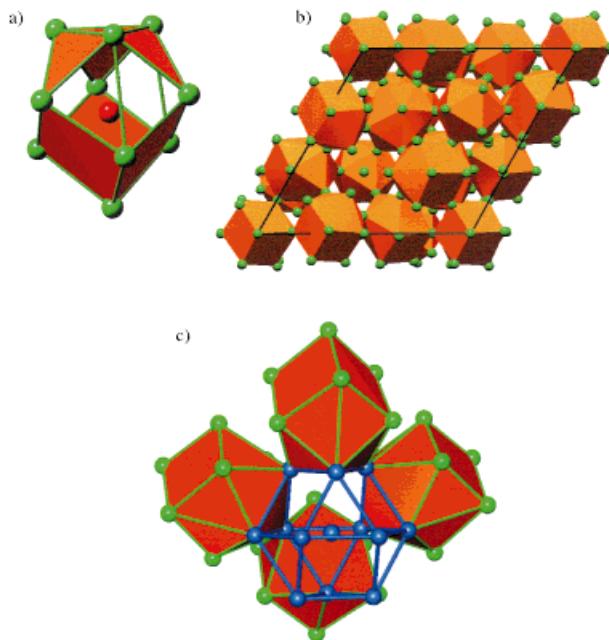


Abbildung 2. a) Das Hybridkoordinationspolyeder der V-Atome in V_8Ga_{41} , das aus einer Würfelhälfte (unterer Teil) und einer Ikosaederhälfte (oberer Teil) besteht. b) Die Struktur von V_8Ga_{41} entlang [001] wird durch eckenverknüpfte VGa_{10} -Polyeder aufgebaut (rot). c) Das Kuboktaeder in V_8Ga_{41} wird durch acht VGa_{10} -Hybridpolyeder definiert (von denen der Übersichtlichkeit halber nur vier gezeigt sind).^[17]

diese Polyeder ausschließlich über Ecken verknüpft (Abbildung 2b) und so angeordnet, daß eine Dreiecksfläche eines jeden Polyeders gleichzeitig Teil eines Kuboktaeders ist, das im Zentrum ein weiteres Ga-Atom enthält. Somit ist solch ein Kuboktaeder durch acht VGa_{10} -Polyeder definiert, deren Verknüpfung (Abbildung 2c) die Zusammensetzung $Ga(VGa_{10/2})_8 = V_8Ga_{41}$ festlegt.

Bei unserer Untersuchung der Stabilitätsbereiche von Hume-Rothery-Phasen erhielten wir aus Zn/Ga-Schmelzen^[10] die neue Phase $Mn_8Ga_{41-x}Zn_x$, die einen recht engen Homogenitätsbereich^[11] aufweist und als eine $T_mE_{n-x}E'_x$ -Hume-Rothery-Phase betrachtet werden kann. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[12] einer Probe der Summenformel $Mn_4Zn_{32}Ga_{64}$ ergab eine rhomboedrische Struktur für die Verbindung $Mn_8Ga_{27}Zn_{14}$. Sie erinnerte zunächst an eine einfache ternäre Variante der V_8Ga_{41} -Struktur, bei der die Ga-Atome in der Matrix der E-Atome teilweise durch Zn-Atome ersetzt sind. Sieht man Zn als ein E-Atom an, das nur mit seinen 4s-Elektronen zur Bindung beiträgt, könnte man an einen statistischen Austausch von Ga durch das benachbarte Element Zn denken, der dazu dient, den auf die elektronenreichere Komponente T in $Mn_8Ga_{41-x}Zn_x$ zurückzuführenden Anstieg der Valenzelektronenkonzentration auszugleichen. Die Valenzelektronenkonzentration erreicht

mit 3.367 in $Mn_8Ga_{27}Zn_{14}$ einen etwas höheren Wert als in V_8Ga_{41} , das Fermi-Niveau läge jedoch nach wie vor innerhalb der Pseudobandlücke der Zustandsdichte von V_8Ga_{41} – ein starres Verhalten der Bandstruktur vorausgesetzt (Abbildung 1).

Um zuverlässig zwischen Ga- und Zn-Atomen unterscheiden und ihre Verteilung in der E-Atom-Matrix untersuchen zu können, haben wir eine Neutronen-Pulverstreuungsanalyse durchgeführt.^[13] Die Rietveld-Verfeinerung (Abbildung 3)

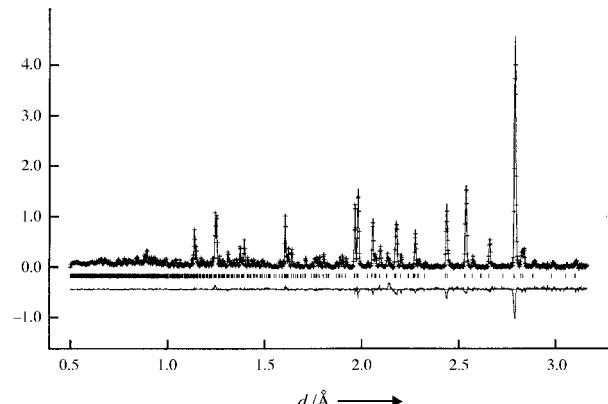


Abbildung 3. Rietveld-verfeinertes Profil und Differenzplot der Flugzeit-Neutronen-Pulverstreuungsdaten für $Mn_8Ga_{27.4}Zn_{13.6}$. Auf der vertikalen Achse sind die Zählimpulse pro μs aufgetragen.

ergab eine mittlere Zusammensetzung von $Mn_8Ga_{27.4(1)}Zn_{13.6(1)}$ für die Kristalle der Probe $Mn_4Zn_{32}Ga_{64}$ und eine verblüffende Segregation der Zn- und Ga-Atome in der E-Atom-Teilstruktur von $Mn_8Ga_{27.4}Zn_{13.6}$.^[14] Zusammen mit einigen kleinen, aber entscheidenden geometrischen Abweichungen vom ursprünglichen V_8Ga_{41} -Typ ergibt sich für das ternäre $Mn_8Ga_{27.4}Zn_{13.6}$ eine sehr bemerkenswerte Struktur.

Das erstaunlichste Merkmal von $Mn_8Ga_{27.4}Zn_{13.6}$ sind von-einander separierte $Zn_{12}E$ -Clustereinheiten, d.h., die beiden das Kuboktaeder aufbauenden Atompositionen sind ausschließlich von Zn-Atomen besetzt (Positionen Zn1 und Zn2). Das Zentrum dieser Cluster ist die einzige mit Sicherheit ermittelte mischbesetzte Atomposition in dieser Struktur (Position E: 61(9)% Zn und 39(9)% Ga). Darüber hinaus liegen die Abstände zwischen den benachbarten Atomen in den $Zn_{12}E$ -Clustern im sehr engen Bereich zwischen 2.754 und 2.814 Å: $d(E-Zn1) = 2.790$ (6×), $d(E-Zn2) = 2.779$ (6×), $d(Zn1-Zn1) = 2.790$ (6×), $d(Zn1-Zn2) = 2.780$ (6×), 2.814 (6×), $d(Zn2-Zn2) = 2.754$ Å (6×). Demgegenüber betragen die Abstände für entsprechende Paare von Ga-Atomen in V_8Ga_{41} 2.885 bis 3.034 Å.^[8] Diese Idealisierung der kuboktaedrischen Einheiten in $Mn_8Ga_{27.4}Zn_{13.6}$ hat die Verlängerung der Abstände zwischen Mn und den Zn-Atomen des Kuboktaeders zur Folge, so daß die MnE_{10} -Polyeder verzerrter als ihre VGa_{10} -Gegenstücke in V_8Ga_{41} erscheinen. Somit können die $Zn_{12}E$ -Cluster in $Mn_8Ga_{27.4}Zn_{13.6}$ als kleine Volumina von kubisch-flächenzentriertem Metall betrachtet werden, die durch mindestens 3.929 Å getrennt sind, den kürzesten Abstand zwischen Zn-Atomen, die zu benachbarten Kuboktaedern gehören; der Abstand zwischen den Clusterzentren beträgt 9.240 Å. Der mittlere Abstand zwischen benachbar-

ten Atomen im zentrierten Kuboktaeder beträgt 2.785 Å und ist damit nahezu identisch mit dem mittleren interatomaren Abstand von 2.789 Å zwischen den nächsten Nachbarn in der Elementstruktur von Zn.

$Mn_8Ga_{27.4}Zn_{13.6}$ ist also nicht bloß eine gewöhnliche Variante der binären Hume-Rothery-Phase V_8Ga_{41} , bei der der Austausch von Ga durch Zn einen optimalen Wert für die Valenzelektronenkonzentration liefert, sondern zeichnet sich durch eine faszinierende Tendenz zur Ordnung von Ga und Zn in der flexiblen E-Atom-Teilstruktur aus, die dem unterschiedlichen Bindungsverhalten dieser Elemente Rechnung trägt: Ga neigt zur Bildung homonuclearer E-E- und heteronuklearer T-E-Bindungen, Zn hingegen neigt eher dazu, sich in metallisch gebundene Einheiten zu segregieren. Anders als bei der V_8Ga_{41} -Struktur, bei der die VGa_{10} -Polyeder die wichtigen Baueinheiten sind, schreiben wir diese Rolle bei $Mn_8Ga_{27.4}Zn_{13.6}$ dem zentrierten Kuboktaeder $Zn_{12}E$ zu. Man kann diese Clustereinheiten als die zentralen Struktureinheiten betrachten und dann eine große Einheit definieren, die aus drei Schalen mit 77 Atomen besteht und deren Kern (Abbildung 4a) aus einem $Zn_{12}E$ -Cluster besteht. Die zweite Schale wird von acht Mn-Atomen gebildet, die die Dreiecksflächen des Kuboktaeders koordinieren und somit wie ein leicht verzerrter Würfel angeordnet sind. Der mittlere Abstand zwischen zwei Mn-Atomen beträgt 5.21 Å. Die äußere Schale oder Oberfläche der großen Baueinheit besteht aus 56 E-Atomen (54 Ga-Atome und zwei Zn-Atome; Position Zn3), hat ebenfalls die Form eines leicht verzerrten Würfels und ist so orientiert wie der innere durch die Mn-Atome gebildete Würfel.

Dieser große „Superwürfel“ ist in Volumen und Gestalt äquivalent zur rhomboedrisch-primitiven Elementarzelle von $Mn_8Ga_{27.4}Zn_{13.6}$ mit $a = 9.240$ Å und $\alpha = 95.80^\circ$, jedoch anders orientiert (Abbildung 4b). Jede Fläche eines Superwürfels wird durch die auf ihr lokalisierten 16 E-Atome in 3×3 kleinere Bereiche unterteilt. Auf den entgegengesetzten Ecken, (0,0,0) und (1,1,1), auf einer Raumdiagonalen (siehe auch Abbildung 4a) befinden sich die beiden Zn3-Atome. Der Abstand zwischen ihnen und den nächsten Zn-Atomen des $Zn_{12}E$ -Clusters im Zentrum der Baueinheit beträgt 5.269 Å. Die Gesamtzusammensetzung des gefüllten Superwürfels ist T_8E_{69} . Derartige aus drei Schalen aufgebaute Baueinheiten könnten auch bei der Bildung der Verbindung in der Zn/Ga(E-Atom)-Schmelze auftreten, wobei die zentrierten kuboktaedrischen Einheiten $Zn_{12}E$ als Nucleationszentren in Frage kommen.

In der hexagonalen Aufstellung der Struktur von $Mn_8Ga_{27.4}Zn_{13.6}$ sind die gefüllten Superwürfel entlang der durch die beiden Zn3-Atome definierten, zur c -Achse parallelen Raumdiagonalen orientiert. Der Abstand zwischen den beiden Zn3-Atomen entspricht der Länge der Translationseinheit in dieser Richtung. Die Superwürfel sind in hexagonal gepackten Schichten angeordnet (Abbildung 4b), aber innerhalb einer Schicht nicht verbunden. Stapelt man solche Schichten in der c -Richtung in der Folge ABC, erhält man die vollständige Struktur von $Mn_8Ga_{27.4}Zn_{13.6}$ (Abbildung 4c). Innerhalb der ABC-Sequenz sind die Superwürfel in der (ab)-Ebene auf folgende Weise verbunden: Sie teilen 9 der 16 auf jeder Superwürfelfläche angeordneten E-Atome, was einem

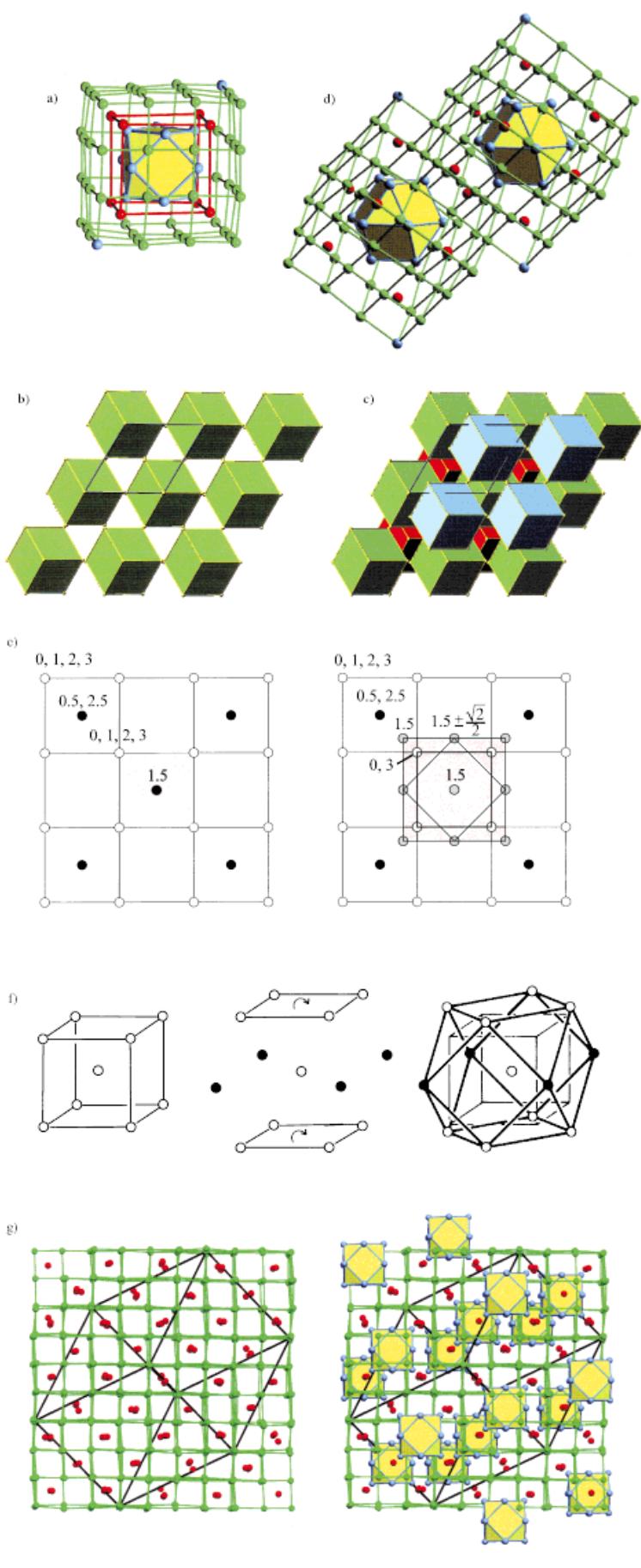
Anteil von 4/9 der Fläche entspricht (Abbildung 4d). Somit ist jeder Superwürfel oktaedrisch von sechs anderen Superwürfeln umgeben, die jeweils einen Teil ihrer Flächen gemeinsam haben. Die so verknüpften Superwürfel teilen dabei ausschließlich Ga-Atome, wohingegen die verbleibenden Zn3-Atome auf den gegenüberliegenden Ecken mit den z -Koordinaten $z = 0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$ dazu dienen, die Superwürfel entlang der c -Richtung zu verbinden.

Bei der Beschreibung der Struktur von $Mn_8Ga_{27.4}Zn_{13.6}$ auf der Grundlage gefüllter Superwürfel fällt die Ähnlichkeit mit dem $PtHg_4$ -Typ auf, in dem auch $MnGa_4$ kristallisiert. Der kubische $PtHg_4$ -Typ kann als $CsCl$ -Defektstruktur angesehen werden, wobei $\frac{3}{4}$ der Cs -Atome so entfernt worden sind, daß eine Anordnung von eckenverknüpften $[PtHg_8]$ -Würfeln (hier $[MnGa_8]$ -Würfeln) gebildet wird (Abbildung 4e). Der gefüllte Superwürfel in $Mn_8Ga_{27.4}Zn_{13.6}$ entspricht einem Volumen, das 1.5³ mal größer ist als das der innenzentrierten Elementarzelle von $MnGa_4$, bei der die den zentralen Würfel definierenden Atome $[MnGa_8]$ durch den $Zn_{12}E$ -Cluster ersetzt worden sind. Die Transformation von einem Würfel zu einem Kuboktaeder ist einfach und wurde von Hyde und Andersson beschrieben (Abbildung 4f).^[15] Zuerst addiert man ein Quadrat aus vier weiteren (Zink)-Atomen auf der Höhe des Würfelzentrums. Dann verlängert man den Würfel senkrecht zu der durch die zusätzlichen Atome definierten Ebene. Dreht man die verbleibenden beiden quadratischen Flächen des Würfels um 45°, erhält man ein Kuboktaeder. Die Transformation eines Würfels zu einem Kuboktaeder erhöht die Koordinationszahl der umgebenden Mn-Atome von acht auf zehn, und man erhält das in Abbildung 1a gezeigte Hybridkoordinationspolyeder für diese Atome. Darüber hinaus wird die Wirtstruktur nicht beeinflußt; die $Zn_{12}E$ -Cluster in $Mn_8Ga_{27.4}Zn_{13.6}$ erscheinen dadurch als voneinander separierte, in ein kubisch-primitives Wirtgitter eingestraute Einheiten, das bevorzugt von den Ga-Atomen gebildet wird (Abbildung 4g).

Das kubisch-primitive Gitter ist ein perfekter Wirt für kuboktaedrische Einheiten, in denen quadratische Antiprismen flexibler Größe als Schnittstelle dienen und somit eine gewisse Anpassungsfähigkeit in Hinblick auf die Größe des Kuboktaeders erlauben (siehe auch Abbildung 4e). Für $Mn_8Ga_{27.4}Zn_{13.6}$ gewährleistet die Verteilung des durch Zn-Atome gebildeten, zentrierten Kuboktaeders in der $MnGa_4$ -Wirtstruktur für alle Mn-Atome dieselbe Koordination; jedoch könnte man auch an eine $T_nE_{4n}(PtHg_4\text{-Wirt}) \rightarrow T_{n-1}E_{14n-8}E_{213}$ -Strukturreihe denken, in der T-Atome sowohl E₁₀-Hybridpolyeder als auch Würfel besetzen und E1-Atome Teil des kubisch-primitiven Gitters sind, in das zentrierte Kuboktaeder E₂₁₃ (kleine Volumina von kubisch-flächenzentriertem Metall) eingestreut sind. $Mn_8Ga_{27.4}Zn_{13.6}$ ($Mn_8[Ga_{27}Zn]Zn_{12}E$) wäre das erste Beispiel mit $n = 9$. Solch eine homologe Reihe mit demselben Strukturprinzip, das auf dem Fluorit-Typ als Wirtstruktur basiert, ist z.B. für das ionisch aufgebaute System CaF_2/YF_3 bekannt (dazu gehört das Mineral Tveitit $Ca_{14}Y_5F_{43}$), bei dem „überschüssige“ Fluoridionen das zentrierte Kuboktaeder bilden.^[16]

Eingegangen am 31. Juli 1998 [Z 12233]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 488–492

Stichwörter: Bindungstheorien · Cluster · Intermetallische Phasen · Strukturaufklärung · Zink



- [1] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 789, zit. Lit.
- [2] G. J. Miller in *Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions* (Hrsg.: S. M. Kauzlarich), VCH, New York, **1996**, S. 1–59, zit. Lit.
- [3] R. Ferro, A. Saccone in *Materials Science and Technology, Vol. 1 (The Structure of Solids)* (Hrsg.: R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer), VCH, Weinheim, **1993**, S. 123–215.
- [4] Der Begriff Hume-Rothery-Verbindung oder Hume-Rothery-Phase für Elektronenverbindungen wird häufig von Physikern gebraucht. Er ist nicht beschränkt auf die Reihe kubisch-flächenzentriert → kubisch-raumzentriert → γ -Messing → hexagonal-dicht, die das klassische Beispiel für Valenzelektronenkonzentrations-kontrollierte Stabilitätsbereiche in intermetallischen Systemen ist.
- [5] H. Hillebrecht, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1994**, *8*, 340; M. Ade, H. Hillebrecht, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1995**, *10*, 101; H. Hillebrecht, V. Kuntze, K. Gebhardt, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 840.
- [6] G. Trambly de Laissardière, D. Nguyen Manh, L. Magaud, J. P. Julien, F. Cyrot-Lackmann, D. Mayou, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 7920.
- [7] Die Zustandsdichte von V_8Ga_{41} wurde durch SCF-Rechnungen unter Verwendung der lokalen Dichtefunktionalnäherung und der skalaren relativistischen LMTO-Methode in der ASA-Näherung ermittelt: M. van Schilfgarde, T. A. Paxton, O. Jepsen, G. Krier, A. Burkhard, O. K. Andersen, *Program TB-LMTO 4.6*; Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, **1994**. Das Austausch-Korrelationspotential wurde parametrisiert nach: U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, *5*, 1629. Die Integration im reziproken Raum wurde mit der Tetraedermethode und 40 k -Punkten im irreduziblen Teil der Brillouin-Zone durchgeführt: O. Jepsen, O. K. Andersen, *Solid State Commun.* **1971**, *9*, 1763.
- [8] K. Giggins, W. Peter, G. Pupp, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 113.
- [9] K. Yvon, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 117.
- [10] Mischungen der reinen Elemente (1 mmol Mn, insgesamt 20 mmol E-Komponente, verschiedene Zn/Ga-Verhältnisse) lieferten die Phase $\text{Mn}_8\text{Ga}_{41-x}\text{Zn}_x$ ($\approx 14 < x < 16$). Die Reaktanten wurden dafür in Pellets gepreßt und im Vakuum in Quarzampullen eingeschmolzen. Die Proben wurden 60 h auf 600 °C erhitzt und anschließend langsam

Abbildung 4. a) Der gefüllte „Superwürfel“ in $\text{Mn}_8\text{Ga}_{27.4}\text{Zn}_{13.6}$. Die innere Schale repräsentiert ein zentriertes Zn_{12}E -Kuboktaeder (gelb), die zweite Schale entspricht einem Würfel aus acht Mn-Atomen (rote Kreise), und die äußere Schale (Oberfläche) entspricht einem Würfel aus 56 E-Atomen: 54 Ga- (grüne Kreise) und zwei Zn-Atome (blaue Kreise). b) Schicht von hexagonal angeordneten, gefüllten Superwürfeln in $\text{Mn}_8\text{Ga}_{27.4}\text{Zn}_{13.6}$, die entlang einer Raumdiagonalen orientiert sind (c-Richtung) und nicht verbunden sind. c) Die ABC-Stapelfolge von Schichten gefüllter Superwürfel liefert die Gesamtstruktur von $\text{Mn}_8\text{Ga}_{27.4}\text{Zn}_{13.6}$. d) Zwei verknüpfte gefüllte Superwürfel in zwei aufeinanderfolgenden AB-Schichten von $\text{Mn}_8\text{Ga}_{27.4}\text{Zn}_{13.6}$. e) Von der PtHg_4 -Struktur (MnGa_4) zum gefüllten „Superwürfel“ in $\text{Mn}_8\text{Ga}_{27.4}\text{Zn}_{13.6}$. Schwarze Kreise stehen für Mn-Atome, hellere Kreise für E-Atome. Die Zahlen sind die z-Koordinaten der Atome. f) Bildung eines Kuboktaeders aus einem Würfel nach Hyde und Andersson.^[15] g) Links: Teil der Struktur von $\text{Mn}_8\text{Ga}_{27.4}\text{Zn}_{13.6}$, der mit der PtHg_4 -Struktur übereinstimmt (rote Kreise: Mn-Atome (Pt), grüne Kreise: E-Atome (Hg)). Rechts: $\text{Mn}_8\text{Ga}_{27.4}\text{Zn}_{13.6}$ – in ein kubisch-primitives Wirtgitter eingestreute Zn_{12}E -Cluster (gelb).^[17]

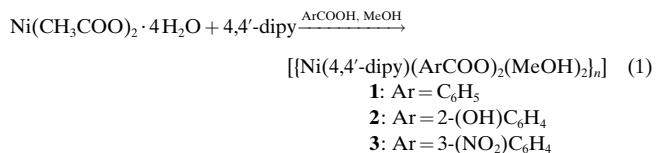
- mit ca. $10^{\circ}\text{C}\text{h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Überschuß an E-Metall wurde mit 4M HCl aufgelöst und die Homogenität des kristallinen Produkts durch Guinier-Pulver-Röntgenfilmaufnahmen bestätigt. Mischungen mit einem Ga/Zn-Verhältnis > 3 lieferten MnGa_4 und fast kein $\text{Mn}_8\text{Ga}_{41-x}\text{Zn}_x$.
- [11] Der Homogenitätsbereich von $\text{Mn}_8\text{Ga}_{41-x}\text{Zn}_x$ wurde durch EDX-Analyse mit einem JEOL-Raster-Mikroskop an Proben mit verschiedenen Zn/Ga-Verhältnissen auf $\approx 14 < x < 16$ geschätzt.
- [12] Kristallstrukturanalyse von $\text{Mn}_8\text{Ga}_{27}\text{Zn}_{14}$ (Probe der Zusammensetzung $\text{Mn}_8\text{Zn}_{32}\text{Ga}_{64}$), silbrige, würfelförmige oder tafelförmige Kristalle, Kristallgröße: $0.1 \times 0.06 \times 0.06 \text{ mm}^3$, $a = 13.6033(6)$, $c = 14.6058(16) \text{ \AA}$ (anhand von 30 gemessenen und indizierten Linien aus einem Guinier-Pulverdiagramm; Cu_{Ka} , Si-Standard (NIST)), $\rho_{\text{ber.}} = 6.889 \text{ g cm}^{-3}$, rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148), $Z = 3$, Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer (Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., *SMART Reference Manual*, Madison, WI, USA, 1996), Mo_{Ka} -Strahlung, $\mu = 36.45 \text{ mm}^{-1}$, Datenreduktion mit SAINT (Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., *ASTRO and SAINT: Data Collection and Processing Software for the SMART System*, Madison, WI, USA, 1995), Absorptionskorrektur mit SADABS (G. M. Sheldrick, *SADABS User Guide*, Universität Göttingen, 1996), 31809 gemessene Reflexe ($2^{\circ} < 2\theta < 110.63^{\circ}$), 6678 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.062$), Strukturbestimmung mit Direkten Methoden (G. M. Sheldrick, *SHELXL-86 Program for the Solution of Crystal Structures*; Universität Göttingen, 1990), Strukturverfeinerung gegen F^2 (G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, 1993), 79 Parameter, $w = [o^2(|F_o|^2 + (0.0423P)^2 + 3.03P)]^{-1}$, R für 4737 $F_o > 4\sigma(F_o) = 0.0383$, $R_w(F^2)$ für alle 6678 Daten = 0.094, GOF = 1.019, min./max. Restelektronendichte $-2.72/2.38 \text{ e \AA}^{-3}$. Die Verfeinerung der Besetzung der Ga- und Zn-Lagen lieferte die Zusammensetzung $\text{Mn}_8\text{Ga}_{27}\text{Zn}_{14}$, die mit dem Ga/Zn-Verhältnis der Reaktionsmischung übereinstimmt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410318 angefordert werden.
- [13] Die Neutronenstreuungslängen von Ga und Zn unterscheiden sich um etwa 20%. Flugzeit-Neutronen-Pulverstreuungsdaten wurden bei Raumtemperatur mit dem POLARIS-Diffraktometer bei ISIS, Großbritannien, gesammelt. Wir verwendeten eine rückstreuende Detektorbank, die die Streuwinkel $130^{\circ} < 2\theta < 160^{\circ}$ abdeckt, und erhielten Daten für den Bereich $0.2 < d < 3.2 \text{ \AA}$ mit einer Auflösung von $\Delta d d^{-1} = 5 \times 10^{-3}$. Für die normalisierten Streuungsdaten wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt.
- [14] Rietveld-Verfeinerungen wurden mit dem Programm GSAS durchgeführt: A. C. Larson, R. B. von Dreele, M. Lujan, *GSAS: The General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, USA, 1994. Bei den verfeinerten Parametern wurde eine Extinktionskorrektur durchgeführt. Wegen einer starken Korrelation zwischen den Temperaturfaktoren und den Besetzungen wurden nur zwei Temperaturfaktoren, für die Mn- und Ga-Atome bzw. für die Zn-Atome, verfeinert (3687 Datenpunkte), $R_p = 0.0452$, $R_{wp} = 0.0216$, $\chi^2 = 1.982$ (für 38 Variablen), $R_p = \sum |y_{\text{oi}} - y_{\text{ci}}| / \sum |y_{\text{oi}}|$, $R_{wp} = (\sum w |y_{\text{oi}} - y_{\text{ci}}|^2 / \sum w |y_{\text{oi}}|^2)^{0.5}$.
- [15] B. G. Hyde, S. Andersson, *Inorganic Crystal Structures*, Wiley, New York, 1989, S. 196.
- [16] D. J. Bevan, O. Greis, J. Strähle, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1980**, 36, 889.
- [17] Die Farabbildungen wurden mit dem Programm COLTURE erstellt: P. Hofmann, R. Nesper, *COLTURE: program for interactive visualisation of crystal structures*, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, 1995.

Helicale Koordinationspolymere mit großen chiralen Hohlräumen**

Kumar Biradha, Corey Seward und Michael J. Zaworotko*

Das Kristall-Engineering^[1, 2] hat sehr von den jüngsten Fortschritten in der supramolekularen Chemie profitiert sowie von der Identifizierung, dem Verstehen und der Anwendung supramolekularer Synthone.^[3] Das Kristall-Engineering verspricht die Entwicklung einer neuen Generation funktionalisierter Feststoffe, die nach einfachen Grundregeln entworfen wurden. Damit eröffnet sich möglicherweise ein hohes Maß an Kontrolle über Substrate, Strukturen und letztlich Stoffeigenschaften, das nicht inhärent in den natürlich vorkommenden Verbindungen vorhanden ist. Schon jetzt ist die Konstruktion von Strukturen möglich, die kein natürliches Vorbild haben. Im Bereich der metallorganischen Feststoffe sind unendliche molekulare Mauern,^[4] Leitern,^[5] Doppelschichten^[6] und Helices^[7, 8] vier Beispiele für diese neue Generation von Feststoffen. Von besonderem Interesse sind momentan diese und andere Beispiele metallorganischer^[9, 10] und organischer^[11, 12] Zeolith-Mimetika, die organische Wirte aufnehmen, sowie „organische Ton-Mimetika“, die Metallionen^[13] austauschen können. Hier berichten wir über die ersten Beispiele einer neuen Klasse von Wirtverbindungen: helicale Koordinationspolymere, die sich spontan unter Bildung chiraler Hohlräume zusammenlagern. Die Hohlräume sind groß genug, um sogar supramolekulare Komplexe organischer Gastmoleküle aufzunehmen. Diese chiralen Gebilde lassen sich aus einfachen und billigen achiralen Bausteinen aufbauen.

Eine schwaches, aber häufig anzutreffendes supramolekulares Synthon ist die T-Wechselwirkung oder Kante-Fläche-Stapelwechselwirkung.^[14] Diese Form der C–H \cdots π -Wechselwirkung^[15] tritt z. B. in der Kristallstruktur von Benzol auf und scheint die entscheidende Triebkraft für den Aufbau der einfach zu synthetisierenden Verbindung **1** zu sein. Kristalle von **1** ließen sich aus einer Lösung von $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und Benzoesäure in MeOH züchten, die mit einer Lösung von 4,4'-dipy in MeOH überschichtet wurde [Gl. (1); 4,4'-dipy = 4,4'-Bipyridin].



Eine Röntgenstrukturanalyse^[16] ergab, daß **1** als Wirtverbindung fungiert, wenn die Kristalle in Anwesenheit einer der

[*] Prof. Dr. M. J. Zaworotko, Dr. K. Biradha, C. Seward
Department of Chemistry, University of Winnipeg
515 Portage Avenue, Winnipeg, Manitoba, R3B 2E9 (Kanada)
Fax: (+1) 204-783-7981
E-mail: mike.zaworotko@uwinnipeg.ca

[**] Wir danken der Environmental Science and Technology Alliance Canada (ESTAC) und dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.