

haben wir die Kristallstruktur von TeF_4 erneut bestimmt. Ein Vergleich der Bindungsverhältnisse in SeF_4 und TeF_4 ist damit aussagekräftiger.

SeF_4 und TeF_4 wurden durch Umsetzungen von SeO_2 bzw. TeO_2 mit SF_4 im Autoklaven hergestellt^[3,4] und anschließend durch Destillation bzw. Vakuumsublimation gereinigt. Einkristalle zur Strukturanalyse wurden im Falle von TeF_4 (Fp = 130°C) bereits bei der Sublimation erhalten, im Falle von SeF_4 (Fp = -10°C) auf dem Einkristalldiffraktometer aus der Schmelze gezüchtet. Die Bestimmung der Gitterparameter sowie die Messung der Reflexintensitäten wurde an beiden Verbindungen bei -110°C vorgenommen. SeF_4 und TeF_4 kristallisieren mit ähnlicher Gittermetrik in der Raumgruppe $P2_12_12_1$; auffallend ist jedoch, daß die *c*-Achse in TeF_4 wesentlich kürzer ist als in SeF_4 ^[5].

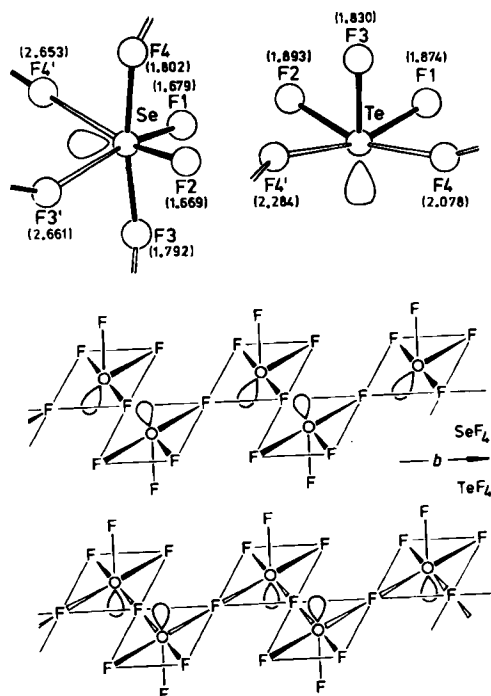


Abb. 1. Oben: Molekülstruktur und Koordination in SeF_4 (links) und TeF_4 (rechts) mit Angaben der Bindungslängen (Standardabweichungen 0.006 bzw. 0.005 Å). Bindungswinkel (Standardabweichungen 0.3 bzw. 0.2°): F_1SeF_2 96.9, F_1SeF_3 85.7, F_1SeF_4 87.2, $\text{F}_1\text{SeF}_3'$ 171.0, $\text{F}_1\text{SeF}_4'$ 77.1, F_2SeF_3 85.5, F_2SeF_4 87.5, $\text{F}_2\text{SeF}_3'$ 78.5, $\text{F}_2\text{SeF}_4'$ 169.5, F_3SeF_4 169.3, $\text{F}_3\text{SeF}_3'$ 86.3, $\text{F}_3\text{SeF}_4'$ 102.5, $\text{F}_4\text{SeF}_3'$ 100.3, $\text{F}_4\text{SeF}_4'$ 83.6, $\text{F}_3'\text{SeF}_4'$ 108.6, $\text{SeF}_3\text{Se}'$ 150.1, $\text{SeF}_4\text{Se}''$ 139.9. - F_1TeF_2 86.8, F_1TeF_3 87.6, F_1TeF_4 83.9, F_2TeF_3 84.2, F_2TeF_4 161.3, $\text{F}_2\text{TeF}_4'$ 88.2, F_3TeF_4 79.2, $\text{F}_3\text{TeF}_4'$ 75.3, $\text{F}_4\text{TeF}_4'$ 95.9, $\text{TeF}_4\text{Te}'$ 154.1. - Unten: Polymere Struktur in TeF_4 , sowie Lage und Abfolge von Monomeren in einem entsprechenden Ausschnitt der SeF_4 -Struktur (schematische Darstellung).

In Abbildung 1 sind oben Molekülstruktur und Koordination der Verbindungen dargestellt. Selen bindet in SeF_4 vier Fluoratome derart, daß unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares am Selen eine verzerrte pseudo-trigonale Bipyramide mit längeren axialen Se-F-Bindungen resultiert. In Einklang mit dem Elektronenpaarabstossungs(VSEPR)-Modell ist die Anordnung $\text{F}_{\text{ax}}\text{-Se-F}_{\text{ax}}$ nicht linear, sondern zu der dem freien Elektronenpaar abgewandten Seite gewinkelt (169.3°); ebenso ist der Winkel $\text{F}_{\text{eq}}\text{-Se-F}_{\text{eq}}$ kleiner als 120°. Über die axialen Fluoratome wird die Koordination benachbarter Moleküle in zweiter Sphäre erhöht (verzerrt oktaedrische Fluorkoordination); die intermolekularen Wechselwirkungen sind nach der Größe ihres $\text{F} \cdots \text{Se}$ -Abstandes als so schwach einzustufen, daß sie die Bindungsverhältnisse im SeF_4 -Molekül nicht si-

gnifikant beeinflussen. Anders liegen die Verhältnisse bei TeF_4 (siehe auch ^[2]). Hier bindet Tellur fünf Fluoratome (verzerrte tetragonale Pyramide), von denen zwei (cis-ständig in der tetragonalen Ebene) mit jeweils einem weiteren benachbarten Telluratom verbrücken. Die Brückenbindungen sind zwar länger als die terminalen Bindungen, jedoch deutlich kürzer als die intermolekularen $\text{F} \cdots \text{Se}$ -Kontakte in SeF_4 . Es ist zu erwarten, daß das freie Elektronenpaar am Tellur eine pseudo-oktaedrische Koordination des Zentralatoms vervollständigt; in Übereinstimmung damit befindet sich das Telluratom 0.3 Å unterhalb der Ebene der vier Fluoratome. Die Unterschiede in den Bindungsverhältnissen in kristallinem SeF_4 und TeF_4 können auf den jeweiligen Hybridisierungsgrad des Chalkogens zurückgeführt und im Sinne von sp^3d - (SeF_4 ; pseudo-trigonal-bipyramidal) bzw. sp^3d^2 -Zuständen (TeF_4 ; pseudo-oktaedrisch) beschrieben werden.

Die in Richtung [010] verlaufende polymere Struktur von TeF_4 sowie Lage und Abfolge von SeF_4 -Monomeren in einem entsprechenden (ebenfalls in [010]-Richtung verlaufenden) Ausschnitt der SeF_4 -Struktur sind in Abbildung 1 unten schematisch dargestellt. Die Verkürzung der *c*-Achse in TeF_4 beruht auf den starken Fluorbrücken innerhalb des polymeren Strukturverbandes. Die grundsätzliche Ähnlichkeit der Anordnungen der Strukturelemente von SeF_4 und TeF_4 in den [010]-Richtungen besteht auch für die dreidimensionalen Kristallverbände. Es ist nicht auszuschließen, daß bei SeF_4 durch weitere (druckinduzierte) Annäherung der axialen Fluoratome an Selenatome benachbarter Moleküle eine Strukturumwandlung möglich ist, bei der die Struktur von TeF_4 entsteht.

Die chemische Ähnlichkeit von SeF_4 und SF_4 ^[6] scheint eine weitere Bestätigung in der - allerdings bis -160°C fehlgeordneten - Kristallstruktur von SF_4 zu erhalten^[7]; danach ist eine Bildung von fluorverbrückten Assoziaten in kristallinem SF_4 nicht anzunehmen.

Eingegangen am 26. August 1983,
in veränderter Fassung am 23. März 1984 [Z 532]

- [1] K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 416 (1975) 12.
- [2] A. J. Edwards, F. I. Hewaidy, *J. Chem. Soc. A* 1968, 2977.
- [3] A. L. Oppgard, W. C. Smith, E. L. Muetterties, V. A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 3853.
- [4] D. Lentz, H. Pritzkow, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1926.
- [5] Kristallographische Angaben: SeF_4 : 1220 (1378) Reflexe; $R = 5.9\%$; $P2_12_12_1$; $a = 5.169(1)$, $b = 5.548(1)$, $c = 11.345(2)$ Å; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 3.16$ g/cm³. - TeF_4 : 1525 (1608) Reflexe; $R = 6.0\%$; $P2_12_12_1$; $a = 5.214(4)$, $b = 6.229(5)$, $c = 9.414(7)$ Å; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 4.37$ g/cm³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50827, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] K. Seppelt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 186.
- [7] L. Korte, Dissertation, Universität Düsseldorf 1983.

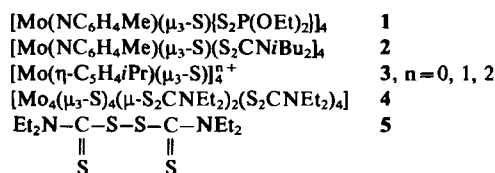
$[\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})_4(\mu\text{-S}_2\text{CNET}_2)_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4]$, eine Verbindung mit cubanähnlichem Mo_4S_4 -Cluster

Von Thomas C. W. Mak, Khalid S. Jasim und Chung Chieh*

Molybdän und Eisen sind die wichtigsten Übergangsmetalle in Nitrogenase, dem maßgebenden Enzym für die

* Prof. Dr. C. Chieh, Dr. K. S. Jasim
Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry
University of Waterloo
Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1
Prof. Dr. T. C. W. Mak
The Chinese University of Hong Kong, Shatin, New Territories

Stickstoff-Fixierung. Eisen kann in Nitrogenase als Fe_4S_4 -Cluster vorliegen; die Umgebung von Molybdän ist noch nicht bekannt^[1]. Unter den vielen Komplexen des Molybdäns mit Dithiocarbonsäuren und Dithiophosphorsäuren hat man bis jetzt nur wenige mit cubanähnlichen Mo_4S_4 -Clustern gefunden^[2]. So hat der Cluster in **1** bzw. **2** ungefähr D_{2d} -Symmetrie und nur zwei Mo–Mo-Bindungen von 2.862(2) bzw. 2.881(3) Å Länge (Mittelwerte)^[3]. In **3** liegen dagegen Mo_4S_4 -Cluster mit sechs Mo–Mo-Bindungen vor^[4]. Wir haben nun den Komplex **4** hergestellt und charakterisiert. Er enthält einen cubanähnlichen Mo_4S_4 -Cluster mit sechs Mo–Mo-Bindungen; davon abgesehen ist Mo nur von S koordiniert. Wenn diese Befunde auch nicht direkt zur Kenntnis der Nitrogenase beitragen, so ist doch die Existenz des Komplexes **4** mit der ungewöhnlichen Oxidationszahl 3.5 für jedes Mo-Atom ebenso von Interesse wie etwa die Existenz des Clusters $\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ – ebenfalls vom Cubantyp^[5].



Brown, Glass und Jasim^[6] erhielten bei der Herstellung von $\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_6$ aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und Tetraethylthiuramdisulfid **5** ein schwarzes Nebenprodukt. Wir haben es isoliert und fanden nun, daß es bei längerem Erhitzen der Mo–S-Verbindung in Abwesenheit von Licht und Luft als Hauptprodukt entsteht^[7]. Der Komplex **4** ist in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen unlöslich, in kaltem Aceton und chlorierten Solventien wenig löslich. Einen Monat dauernde Umkristallisation aus Chloroform ergab quadratische oder rechteckige schwarze Plättchen, die an der Luft in wenigen Minuten CHCl_3 verlieren (starker Geruch) und zu Pulver zerfallen.

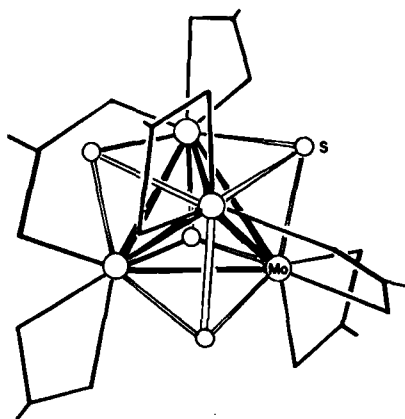


Abb. 1. Ausschnitt aus der Struktur von **4** im Kristall. Von den Dithiocarbamat-Liganden sind nur die CS_2 -Gruppen gezeichnet. Für die Strukturbestimmung wurde ein Einkristall in CHCl_3 -Atmosphäre verwendet, der mit höheren Alkanen in einer Kapillare befestigt war. **4** kristallisiert tetragonal, Raumgruppe $P4_2, 2$, $a = 12.442(3)$, $c = 40.30(1)$ Å, $Z = 4$, 1099 Reflexe, $R = 0.094$. Die C-Atome von CHCl_3 und ein terminales C-Atom einer Ethylgruppe konnten nicht lokalisiert werden. Die CHCl_3 -Moleküle sind statistisch verteilt [8].

Abbildung 1 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur von **4**. Neuartig ist am Mo_4S_4 -Cluster in **4**, daß alle vier Mo-Atome durch Einfachbindungen miteinander verknüpft

sind, während im sonst ähnlichen Fe_4S_4 -Cluster keine Fe–Fe-Bindungen vorliegen. Die beiden Bindungen zwischen den S_2CNEt_2 -überbrückten Mo-Atomen (2.732(5) Å) sind etwas kürzer als die vier anderen (2.858(5) bis 2.870(7) Å, Mittelwert 2.861(6) Å). Anders als **4** enthält **3**, $n = 0$, eine längere (2.912(1) Å), eine kürzere (2.905(1) Å) sowie vier etwa gleich lange Mo–Mo-Bindungen (Mittelwert 2.900(6) Å)^[4]. Bei **4** liegen die meisten Mo–S-Abstände im Cluster nahe bei 2.35(3) Å. Die S–Mo–S-Winkel sind stumpf (101.6–107.8°), die Mo–S–Mo-Winkel spitz (71.5–75.2°). Die zweizählige Symmetrieachse des Moleküls fällt mit der Raumgruppe zusammen.

Wenn man von den Mo–Mo-Bindungen absieht, ist jedes Metallzentrum verzerrt-oktaedrisch umgeben, wobei die S–Mo–S-Winkel durch die cubanähnliche Anordnung und den „Biß“ des Chelat-Liganden verkleinert werden. Die „Chelat-Winkel“ an Mo1 und Mo2 betragen 68.5(5) bzw. 70.0(4)°. Die Mo–S(Ligand)-Bindungen sind im allgemeinen länger als die Mo–S(„Cuban“-)Bindungen. Die Strukturparameter der Liganden sind normal.

Verbindung **4** zeigt eine einzige C=S-Streckschwingungsbande bei ca. 1000 cm^{-1} , die nicht aufgrund der zweizähligen Bindung der S_2CNEt_2 -Gruppen aufgespalten ist. Aus den starken Banden bei 565 und der Schulter bei 551 cm^{-1} geht aber hervor, daß die C=S-Gruppen doch etwas verschieden sind, vielleicht aufgrund der unterschiedlichen Bindung der Liganden. Die Mo–S-Streckschwingungsbanden liegen in Einklang mit den sehr verschiedenen Mo–S-Abständen zwischen 300 und 360 cm^{-1} .

Im ^1H -NMR-Spektrum von **4**·Toluol treten zwei Methyl-Triplets bei $\delta = 1.32, 1.23, 1.14$ bzw. $1.29, 1.21, 1.12$ im erwarteten Intensitätsverhältnis 2 : 1 auf.

Die magnetische Suszeptibilität für **4**·Toluol beträgt nach Korrektur für den Diamagnetismus der Liganden $\chi_m = 10.6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Das effektive magnetische Moment wurde zu $\mu_{\text{eff}} = 0.71 \mu_B$ pro Mo-Atom bestimmt, ein Wert, der nahe dem „spin-only“-Wert für zwei ungepaarte Elektronen liegt. Das ESR-Spektrum von festem **4** zeigt ein Triplett mit $g_1 = 1.994$, $g_2 = 1.981$ und $g_3 = 1.977$. Alle diese Daten legen nahe, daß das Molekül zwei ungepaarte Elektronen enthält. Da die vier Mo-Atome aneinander gebunden und chemisch äquivalent sind, können die ungepaarten Elektronen nicht lokalisiert sein, sondern sind in Einklang mit den beobachteten Mo–Mo-Bindungslängen über den gesamten Cluster delokalisiert.

Eingegangen am 22. Dezember 1983,
in veränderter Fassung am 27. Februar 1984 [Z 666]

- [1] T. Herskovitz, B. A. Averill, R. H. Holm, J. M. Ibers, W. D. Phillips, J. F. Weiher, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 69 (1972) 2437.
- [2] B. A. Averill, *Struct. Bonding (Berlin)* 53 (1983) 59.
- [3] A. W. Edelblut, K. Folting, J. C. Huffman, R. A. D. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1927; K. L. Wall, K. Folting, J. C. Huffman, R. A. D. Wentworth, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2366.
- [4] J. A. Bandy, C. E. Davies, J. C. Green, M. L. H. Green, K. Prout, D. P. S. Rodgers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1395.
- [5] H. Brunner, H. Kauermann, J. Wachter, *Angew. Chem.* 95 (1983) 567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 549.
- [6] D. A. Brown, W. K. Glass, K. S. Jasim, *Inorg. Chim. Acta* 45 (1980) L97.
- [7] Arbeitsvorschrift für **4**: 2 g $\text{Mo}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_6$ in 100 mL Toluol werden 20 h in Abwesenheit von Licht und Luft unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf 60–70°C und Abziehen von etwa 50% des Solvens bei vermindertem Druck können schwarze Kristalle abfiltriert werden, Ausbeute 25–35%.
- [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50819, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.