

TaNi₂Te₂, ein neuartiges Schichttellurid, und TaCo₂Te₂, eine Strukturvariante mit Peierls-Verzerrung**

Von Wolfgang Tremel*

Professor Joseph Grobe zum 60. Geburtstag gewidmet

Chalcogenide der frühen Übergangsmetalle sind – wie sich anhand ihrer Strukturchemie und physikalischen Eigenschaften zeigt – Paradebeispiele für die Unzulänglichkeit vereinfachender Bindungsbeschreibungen. Hiervon zeugen Untersuchungen scheinbar einfacher Verbindungen wie TaS₂^[1], NbSe₂^[1] oder NbSe₃^[2], und selbst Phasenumwandlungen und Strukturwechsel der denkbar einfachsten Chalcogenide vom Typ MS (z. B. V_{1-x}S, Nb_{1-x}S)^[3, 4] sind noch nicht vollständig verstanden.

Diese Beispiele zeigen, daß sich nahezu alle Arbeiten an Chalcogeniden der frühen Übergangsmetalle auf Sulfide und Selenide beschränkten, während Telluride kaum Beachtung fanden. Dies ist möglicherweise historisch bedingt^[5] – viele Mineralien und traditionell untersuchte Verbindungen sind sulfidischen Ursprungs – beruht aber vermutlich auch auf der Annahme, daß keine nennenswerten Unterschiede zwischen Sulfiden, Seleniden und Telluriden bestehen. Einige neuere Befunde deuten jedoch an, daß sich die Chemie der Telluride in prägnanter Weise von der ihrer leichteren Homologen unterscheidet^[6]. Die chemische Eigenständigkeit der Telluride deutet sich bereits bei einem Formelvergleich der binären Chalcogenide an. Trichalcogenide MQ₃ (M = Nb, Ta)^[2, 7] existieren lediglich für Q = S und Se, Tetratelluride MTe₄ (M = Nb, Te)^[8] haben kein Pendant bei den Sulfiden und Seleniden. Einen Hinweis auf die zu erwartende strukturelle Vielfalt ternärer Telluride gibt die Kettenverbindung Ta₄SiTe₄^[9]. Diese Unterschiede sind jedoch nicht auf den Bereich der Festkörperchemie beschränkt. So findet man bei löslichen Sulfiden und Seleniden keine Entsprechung für das Polytellurid-Anion NbTe₁₀³⁻^[10], und Te-Analoga für klassische Lehrbuchverbindungen wie Mo₃S₁₃²⁻^[11] sind unbekannt.

Die Reduktion von MTe₂ mit Metallen der 3d-Reihe führte zu den Schichtverbindungen TaFe_{1+x}Te₃ (x ≈ 0.15)^[12], M₂FeTe₄ (M = Nb, Ta)^[13], M₂M'₂Te₄ (M = Nb, Ta; M' = Fe, Co, Ni)^[13, 14, 15], Ta₂M'₃Te₅ (M = Ni, Pd)^[13a, b, 16] und TaCo₂Te₂^[17]. Ein unerwartetes Ergebnis dieser Arbeiten war, daß Strukturverzerrungen vom Peierls-Typ, die das Erscheinungsbild vieler niederdimensionaler Chalcogenide^[1, 6] prägen, selten beobachtet wurden. Die Struktur der Titelverbindung TaNi₂Te₂ zeigt jedoch, daß Peierls-Verzerrungen^[18] auch in „metallreichen“ Telluriden auftreten, wobei die Struktur von TaNi₂Te₂ dem unverzerrten, die Struktur von TaCo₂Te₂ dem korrespondierenden verzerrten Typ entspricht.

TaNi₂Te₂ wird bei 950 °C aus den Elementen synthetisiert^[19, 20]. Besonders auffällig ist der Schichtcharakter des Festkörpers. Dies ist um so erstaunlicher, als das Metall/Tellur-Verhältnis 3:2 beträgt, die Verbindung also eher als metallreich einzustufen ist. Der kürzeste Te-Te-Abstand zwischen den Schichten beträgt 3.795 Å; der Zusammenhalt zwischen den Schichten beruht lediglich auf van-der-Waals-

Wechselwirkungen; jede Elementarzelle enthält zwei TaNi₂Te₂-Schichten, die längs *c* gestapelt und über eine *n*-Gleitspiegelebene verknüpft sind. In Abbildung 1 ist oben eine Projektion der Struktur längs *b*, unten die Zentralprojektion einer Schicht entlang *c* dargestellt.

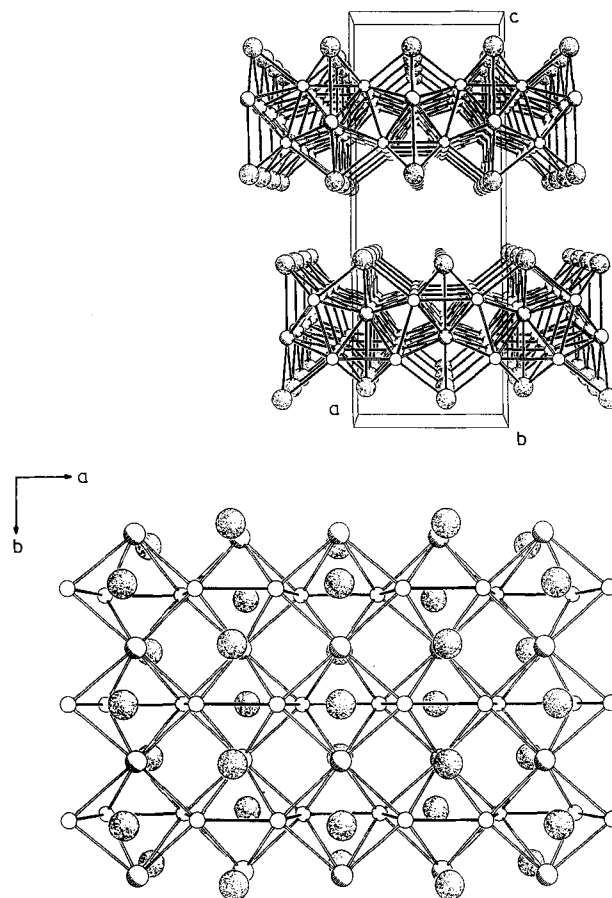


Abb. 1. TaNi₂Te₂: Oben: Perspektivische Darstellung der Struktur längs [010]. Unten: Zentralprojektion einer Schicht längs [001]; große gepunktete Kreise: Te, mittlere schraffierte Kreise: Ta; kleine Kreise: Ni.

Der Schichtcharakter der Verbindung geht einher mit einer Anisotropie ihrer Eigenschaften. Dies ist plausibel aufgrund der Kristallstruktur, wird jedoch auch durch die Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen vom Tight-Binding-Typ gestützt^[21]. Während Energiebänder entlang spezieller Linien der Brillouin-Zone, die Raumrichtungen innerhalb einer TaNi₂Te₂-Schicht entsprechen, das Fermi-Niveau kreuzen, sind die Bänder in Raumrichtungen senkrecht zu den Schichten dispersionslos und schneiden das Fermi-Niveau nicht. TaNi₂Te₂ ist daher als „zweidimensionales Metall“ zu betrachten^[22].

Eine mögliche Strukturbeschreibung von TaNi₂Te₂ geht von *cis-trans*-Ketten aus, die von den Nickelatomen gebildet werden und parallel zur kristallographischen *a*-Achse angeordnet sind. Die Ni-Ni-Abstände innerhalb der Ketten betragen 2.407(2) und 2.524(2) Å (vgl. Abb. 1 unten) und ähneln Ni-Ni-Abständen, die in Ni-Metall^[23] sowie in einigen verwandten Verbindungen wie Ta₂Ni₂Te₄^[13, 14, 15] oder Ta₂Ni₃Te₅^[13] beobachtet werden, doch auch in molekularen Clustern mit abgeschlossenen Elektronenschalen wie [Ni₈(SC₄H₉)₉]⁻^[24] oder [Ni₈Hg(PPh)₆(PPh₃)₄][Ni₈(PPh)₆(PPh₃)₄]^[25] treten ähnliche Ni-Ni-Abstände auf. Die *cis-trans*-Ni-Ketten werden durch Ta-Atome, die jeweils „side-on“ an sechs Ni-Ni-Bindungen gebunden sind, miteinander verknüpft. Jedes Ta-Atom erhält auf diese Weise acht Ni-

[*] Prof. Dr. W. Tremel [†]

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, W-4400 Münster

[†] Neue Adresse:

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
J.-J.-Becherweg 24, W-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie (Förderkennzeichen 05339 GAB/3) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Ich danke Herrn Prof. Dr. B. Krebs für seine Unterstützung und Herrn Dr. Peters (Fa. Stark) für eine Tantal-Spende.

Nachbarn, doch die Ta-Ta-Abstände von 3.370(1) Å und 3.566(1) Å lassen auch noch signifikante Ta-Ta-Wechselwirkungen zu. Jedes Ni-Atom hat vier Ta- und zwei Ni-Nachbarn. Die Te-Atome sind oberhalb und unterhalb der TaNi₂-Schichten derart angeordnet, daß jeweils zwei Ni- und zwei Ta-Atome (μ_4 -Te) oder vier Ni- und ein Ta-Atom (μ_5 -Te) verbrückt werden.

Eine mögliche alternative Beschreibung geht von einem nahezu quadratischen (4^4) Netz von Ni₂-Hanteln aus, das in Ebenen parallel zur *a,b*-Ebene aufgespannt ist ($d_{\text{Ni-Ni}}$: 2.407(2) Å, Abstand zwischen den Hanteln ca. 3.5 Å, die Hantelachse verläuft parallel zur kristallographischen *c*-Achse). Eine 30°- oder -30°-Drehung der Ni₂-Hanteln um eine Achse, die parallel zu *b* verläuft, führt zu alternierenden Verkürzungen ($d_{\text{Ni-Ni}}$: 2.524(2) Å) bzw. Aufweitungen ($d_{\text{Ni-Ni}}$: 3.952(2) Å) der Ni-Ni-Abstände längs *a*. Das verzerrte Ni-Netz wird von einem (idealisiert) quadratischen Netz von Ta-Atomen durchdrungen ($d_{\text{Ta-Ta}}$: 3.566(1) Å). Die TaNi₂-Metallschicht wird schließlich auf ihrer Ober- und Unterseite von je einer Te-Atomschicht abgedeckt.

Aufgrund der hohen Koordination der Metallatome und der zahlreichen kurzen Metall-Metall-Kontakte ist keine einfach zu beschreibende Kristallfeldaufspaltung der d-Orbitale zu erwarten. Darüber hinaus stößt man bei der Zuordnung formaler Oxidationszahlen auf Schwierigkeiten. Geht man von Te^{-II} aus, so sind vier Formalladungen auf ein Ta- und zwei Ni-Atome zu verteilen. Abbildung 2 zeigt die berechnete Zustandsdichte (DOS, Density of States) für TaNi₂Te₂ sowie die Beiträge von Tantal, Nickel und Tellur. Die

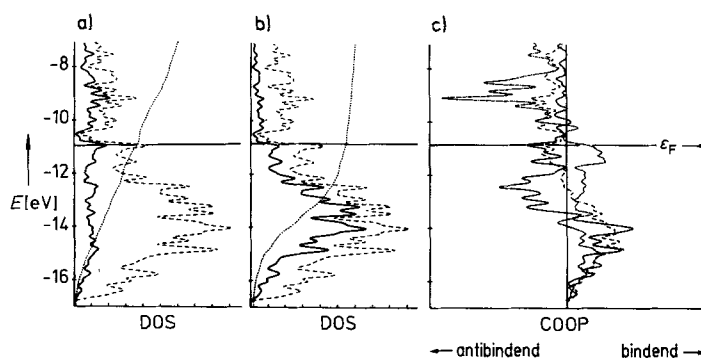


Abb. 2. Zustandsdichte (DOS) für TaNi₂Te₂: a) Gesamtdichte (gestrichelte Linie) und Ta-Teildichte. b) Gesamtdichte (gestrichelte Linie) und Ni-Teildichte. Die punktierten Linien sind Integrationen über die Besetzung der jeweiligen Orbitale. COOP (Crystal Orbital Overlap Population)-Diagramm (gemittelte Ta-Ta-, Ta-Ni- und Ni-Ni-Überlappungspopulationen); durchgezogene Linie: Ni-Ni, gestrichelte Linie: Ta-Ni, strichpunktierte Linie: Ta-Ta. Das Fermi-Niveau ist durch eine horizontale Linie markiert.

Dispersion der Ta- und Te-zentrierten Energiebänder ist groß, die der Ni-Bänder erheblich kleiner. Der Großteil der Zustände im Bereich des Fermi-Niveaus ist metallzentriert. Eine Mulliken-Populationsanalyse zeigt, daß (abgesehen von den Ta-Te-Bindungen) die Ta-Ni- und Ta-Ta-Bindungen stark sind. Im Gegensatz dazu sind die berechneten Ni-Ni-Überlappungspopulationen nahezu null^[26].

Ein besseres Verständnis der Struktur von TaNi₂Te₂ und der in ihr wirksamen elektronischen Faktoren ergibt sich aus einem Vergleich mit der eng verwandten Struktur von TaCo₂Te₂ (Abb. 1 unten und 3). Während in TaNi₂Te₂ die Ni-Atome längs *b* äquidistant ($d_{\text{Ni-Ni}}$: 3.566 Å) sind, beobachtet man in der TaCo₂Te₂-Struktur eine Verzerrung, die sich in einer Paarung der Co-Atome zweier Co-Ketten ausdrückt: es treten alternierend kurze und lange Co-Co-Abstände zwischen den *cis-trans*-Ketten auf ($d_{\text{Co-Co}}$: 2.852(2) und

3.756(2) Å). Die Strukturverzerrung spiegelt sich auch in den Ta-M'-Abständen wieder: man findet in TaCo₂Te₂ eine Aufspaltung der in TaNi₂Te₂ einheitlichen Ta-Ni-Abstände ($\bar{d}_{\text{Ta-Ni}}$: 2.733 Å) in eine Gruppe kürzerer ($\bar{d}_{\text{Ta-Co}}$: 2.582 Å, fette unterbrochene Linien um Ta in Abb. 3) und längerer ($\bar{d}_{\text{Ta-Co}}$: 2.843 Å, offene unterbrochene Linien um Ta in Abb. 3) Ta-Co-Abstände.

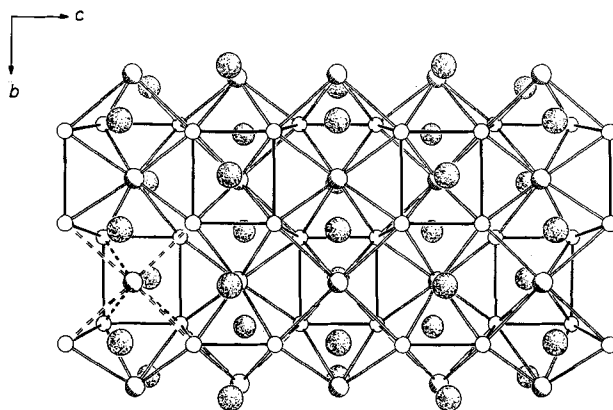


Abb. 3. TaCo₂Te₂: Zentralprojektion einer Schicht längs [001]; große punktierte Kreise: Te, mittlere schraffierte Kreise: Ta; kleine Kreise: Co.

Die in TaCo₂Te₂ auftretende Paarungsverzerrung läßt sich in einfacher Weise als Konsequenz einer Peierls-Instabilität interpretieren. Dieser Deutung liegt die Vorstellung zugrunde, daß trotz der metallischen Bindung und der hohen Koordinationszahl von M in den TaM₂Te₂-Schichten eine von M abhängige Zahl von Valenzelektronen, die zur Bildung von quasilokalisierten M-M-Bindungen benötigt wird, bei M verbleibt. Im Fall von TaNi₂Te₂ sollten in diesem einfachen Bild Ni-Ni-bindende und -antibindende Zustände besetzt sein (vgl. Abb. 2c), so daß insgesamt keine bindenden Ni-Ni-Wechselwirkungen längs *b* auftreten. Entfernt man jedoch beim Übergang zu TaCo₂Te₂ – formal betrachtet – Elektronen aus M-M-antibindenden Zuständen, so werden bindende M-M (d.h. Co-Co)-Wechselwirkungen in der entsprechenden Raumrichtung möglich. Ein detaillierteres Bild der für die Verzerrung verantwortlichen elektronischen Faktoren gibt die berechnete Bandstruktur^[27]. In Abbildung 4a ist die Bandstruktur von TaNi₂Te₂ entlang der Symmetrielinien *X*-*Γ*-*Y* der Brillouin-Zone dargestellt. Das Fermi-Niveau wird von mehreren Bändern gekreuzt, für die Verbin-

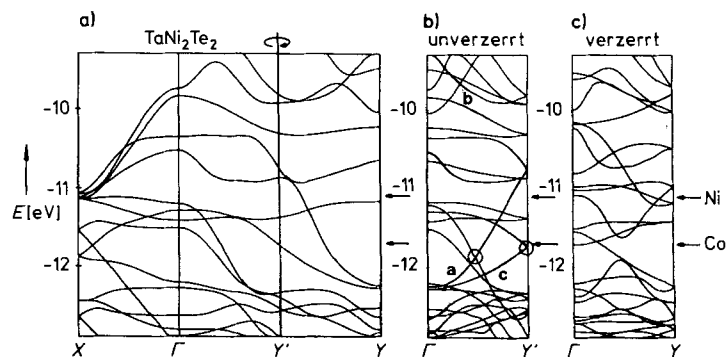
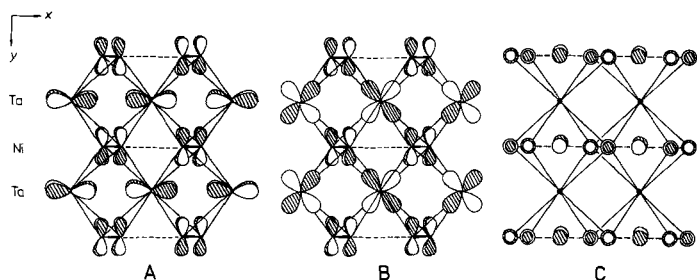


Abb. 4. Bandstruktur von TaM₂Te₂. Das Fermi-Niveau für TaNi₂Te₂ und TaCo₂Te₂ ist jeweils durch einen Pfeil markiert. a) Bandstruktur für die unverzerrte Struktur (TaNi₂Te₂) entlang der Symmetrielinien *X*-*Γ*-*Y* der Brillouin-Zone (2D), b) für die unverzerrte Struktur, aber mit Zellverdopplung in *b*-Richtung; man erhält die zurückgefaltete Bandstruktur entlang *Γ*-*Y*, c) für die verzerrte Struktur (TaCo₂Te₂).

dition sind daher metallische Eigenschaften zu erwarten. Bemerkenswert ist die starke Dispersion einiger Bänder im Energiebereich von -10 eV und -11 eV sowie die ausgeprägte Lücke oberhalb von -11 eV bei X . Da sich – infolge der Paarungsverzerrung – eine der Zelltranslationen beim Übergang von der TaNi_2Te_2 - zur TaCo_2Te_2 -Struktur verdoppelt, wird die korrespondierende reziproke Gittertranslation halbiert; die Bandstruktur entlang dieser Linie (Γ - Y) wird „zurückgefaltet“ (Abb. 4b)^[18b, c]. Die Darstellungen in Abbildung 4a und 4b sind also äquivalent, der Unterschied besteht lediglich in der Zellverdopplung. In Abbildung 4c ist die Bandstruktur von TaCo_2Te_2 entlang der entsprechenden Symmetrielinie (Γ - Y) dargestellt.

Die Bandstrukturen der unverzerrten und verzerrten Verbindungen (Abb. 4b und 4c) unterscheiden sich im wesentlichen in folgenden Punkten: 1) Das Kreuzen zweier Bänder, das in der unverzerrten Struktur symmetriebedingt möglich war, wird in der verzerrten TaCo_2Te_2 -Struktur aufgehoben. 2) Eines der Energiebänder im Bereich von ca. -12 eV wird beim Übergang von der unverzerrten zur verzerrten Struktur energetisch angehoben und befindet sich im Falle der TaCo_2Te_2 -Struktur oberhalb des Fermi-Niveaus. Ein anschaulicheres Bild der für den Strukturwechsel maßgeblichen elektronischen Faktoren gibt die Analyse der Kristallorbitale am Zonenzentrum. **A** und **B** zeigen in vereinfachter Form die Zusammensetzungen der mit **a** und **b** bezeichneten Energiebänder, die (über mehrere verminderte Kreuzungen) den Bereich von -12 eV bis -10 eV durchlaufen. Band **a** ist bei Γ ($k = 0$) maximal Ni-Ta-bindend und läuft längs Γ - Y „bergauf“, Band **b** ist bei Γ maximal Ni-Ta-antibindend und läuft „bergab“. Das Mischen dieser



(und mehrerer anderer) Bänder bei Aufhebung der in der unverzerrten Struktur vorhandenen Translationssymmetrie führt zu einer elektronischen Stabilisierung durch Ta-M-Wechselwirkung^[28]. Diese Interpretation ist in Übereinstimmung mit den Auftreten zweier unterschiedlicher Gruppen von Ta-M'-Abständen in der TaCo_2Te_2 -Struktur und der berechneten Zunahme der dazugehörigen Ta-M'-Überlappungspopulationen^[26]. **C** zeigt die Zusammensetzung des mit **c** bezeichneten Bandes. Bei Γ liegen die $5p_z$ -Orbitale des Tellurs in der Knotenebene der $3d_{z^2}$ -Orbitale des Nickels. Die Symmetrierniedrigung führt durch Mischen mit $5p_y$ -Orbitalen des Tellurs zu einer Verstärkung antibindender Ni-Te-Wechselwirkungen und damit zu einer Anhebung des betreffenden Energiebands.

Auf der Basis der Gesamtenergien ist die verzerrte Struktur für $M = \text{Fe}$ um 0.26 eV, für $M = \text{Co}$ und Ni ist die unverzerrte Struktur um 0.69 bzw. 2.34 eV bevorzugt. Die Energiebetrachtungen geben also für die bekannten Co- und Ni-Verbindungen den richtigen Trend, die berechneten Absolutwerte der Energien sind jedoch nicht korrekt. Für TaFe_2Te_2 wird der verzerrte Strukturtyp erwartet.

Eingegangen am 18. Juli 1991 [Z 4801]

CAS-Registry-Nummern:

Ni_2Te_2 : 138008-36-3; TaCo_2Te_2 : 137752-17-1; Ta, 7440-02-0; Ni, 7440-02-0; Te, 13494-80-9.

- [1] a) J. A. Wilson, F. J. DiSalvo, S. Mahajan, *Adv. Phys.* **1975**, *24*, 117; b) *Electronic Properties of Inorganic Quasi One-Dimensional Compounds*, Vol. 1 und Vol. 2 (Hrsg.: P. Monceau), Reidel, Dordrecht, **1985**; c) *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi One-Dimensional Structures* (Hrsg.: J. Rouxel), Reidel, Dordrecht, **1986**.
- [2] a) *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, Vol. 3: *Electrons and Phonons in Layered Structures* (Hrsg.: T. J. Wieting, M. Schlüter), Reidel, Dordrecht, **1979**; b) *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, Vol. 4: *Optical and Electrical Properties* (Hrsg.: P. A. Lee), Reidel, Dordrecht, **1976**; c) F. Hulliger, *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, Vol. 5: *Structural Chemistry of Layer-Type Phases* (Hrsg.: F. Lévy), Reidel, Dordrecht, **1976**.
- [3] a) A. Meerschaut, J. Rouxel, *J. Less Common Met.* **1975**, *24*, 117; b) J. L. Hodeau, M. Marezio, C. Rouceau, R. Ayroles, A. Meerschaut, J. Rouxel, P. Monceau, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1978**, *11*, 4117; c) Eine kurze Zusammenfassung findet sich z.B. in S. Kagoshima, H. Nagasawa, T. Sambongi, *One-Dimensional Conductors*, Springer, Berlin, **1988**, Kap. 4.
- [4] a) H. F. Franzen, S. Westman, *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 2353; b) H. F. Franzen, T. J. Buerger, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2268; c) H. F. Franzen, C. Haas, F. Jelinek, *Phys. Rev. B* **1974**, *10*, 1248; d) S. H. Liu, W. B. England, W. H. Myron, *Solid State Commun.* **1974**, *14*, 1003; e) J. Silvestre, W. Tremel, R. Hoffmann, *J. Less Common Met.* **1986**, *116*, 113; f) C. Haas, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 82; g) W. Tremel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 781; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 759.
- [6] a) L. Bragg, G. F. Claringbull, W. H. Taylor, *Crystal Structures of Minerals*, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1965**; b) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1960**; *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1976**.
- [7] A. Meerschaut, L. Guemas, J. Rouxel, *J. Solid State Chem.* **1981**, *36*, 118.
- [8] E. Bjerkelund, A. Kjekshus, *J. Less Common Met.* **1964**, *7*, 231.
- [9] a) M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3952; b) J. Li, R. Hoffmann, M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *ibid.* **1990**, *29*, 3943.
- [10] W. A. Flomer, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3682.
- [11] A. Müller, S. Pohl, M. Dartmann, J. P. Cohen, J. M. Bennett, R. M. Kirschner, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 434.
- [12] a) W. Tremel, E. Potthoff, unveröffentlichte Ergebnisse; b) E. Potthoff, Diplomarbeit, Universität Münster, **1991**.
- [13] a) W. Tremel, Habilitationsschrift, Universität Münster, **1992**; b) W. Tremel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 840.
- [14] B. Huang, J. Huang, L. Shixiong, *Jiegou Huaxue* **1989**, *8*, 146; J. Huang, B. Huang, *ibid.* **1988**, *7*, 215.
- [15] J. Li, F. J. DiSalvo, persönliche Mitteilung, **1991**.
- [16] W. Tremel, *Chem. Ber.*, eingereicht.
- [17] W. Tremel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1405.
- [18] a) R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, University Press, Oxford, **1955**; b) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 846; c) T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**.
- [19] Die Synthese von TaNi_2Te_2 erfolgt aus den Elementen im entsprechenden Molverhältnis bei 950°C im abgeschmolzenen Quarzglasrohr (14d) unter Zusatz von I_2 als Mineralisator. Das Produkt (EDAX: Ta, Ni, Te) besteht aus metallisch glänzenden, dicken Nadeln.
- [20] Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62), $Z = 4$, $a = 6.488(1)$, $b = 3.566(1)$, $c = 17.014(3)$ Å (Siemens R3), M_{ox} ($\mu = 51.30 \text{ mm}^{-1}$); Kristalldimensionen: $0.015 \times 0.015 \times 0.18 \text{ mm}$; θ -2 θ -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 70^\circ$, 2231 Reflexe ($h, k \pm l$, empirische Absorptionskorrektur, 1376 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1193 mit $I > 2\sigma(I)$, $R(R_w) = 0.038$ (0.033). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55889, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [21] a) Extended-Hückel-Näherung: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397; H_{ij} -Matrixelemente: J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686; b) Tight-binding-Ansatz: M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6093; M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Proc. R. Soc. London A* **1979**, *366*, 23; c) Ta-, Ni-Parameter: M. J. Calhorda, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3943; d) Te-Parameter: E. Canadell, Y. Mathey, M.-H. Whangbo, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 104; e) Spezielle k-Punkte: R. Ramirez, M. C. Böhm, *Int. J. Quantum Chem.* **1986**, *30*, 391.
- [22] Diese Hypothese wird durch die Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen gestützt: W. Tremel, R. Kremer, unveröffentlichte Ergebnisse, **1991**.

- [23] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 60. Auflage, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1980.
- [24] T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 54; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 61.
- [25] D. Fenske, J. Magull, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 121.
- [26] 3D-Rechnungen an TaNi_2Te_2 (experimentelle Geometrie). Berechnete Überlappungspopulationen: Ta-Ta (3.370 Å) 0.215; Ta-Ta (3.566 Å) 0.106; Ta-Ni (2.704 Å) 0.183; Ta-Ni (2.717 Å) 0.181; Ta-Ni (2.744 Å) 0.149; Ta-Ni (2.765 Å) 0.147; Ni-Ni (2.407 Å) 0.043; Ni-Ni (2.524 Å) -0.006.
- [27] Die abgebildeten Bandstrukturen wurden für einzelne Schichten (2D) von TaNi_2Te_2 und TaCo_2Te_2 (experimentelle Geometrie) mit Parametern von Ta, Ni und Te berechnet (vgl. Lit. [21]).
- [28] Wegen der Vielzahl der beteiligten Niveaus wird auf eine Abbildung verzichtet.

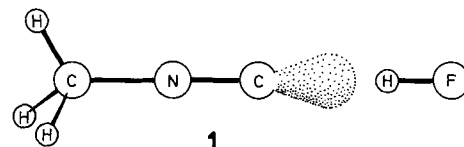
Beobachtung und Eigenschaften einer Wasserstoffbrückenbindung an Kohlenstoff in einem kurzlebigen Gasphasenkomplex von Methylisocyanid und Fluorwasserstoff**

Von A. C. Legon*, D. G. Lister und H. E. Warner

Wir berichten hier über das Rotationsspektrum eines kurzlebigen $\text{CH}_3\text{NC} \cdots \text{HF}$ -Komplexes mit C_{3v} -Symmetrie, der auf der (ca.) 10- μs -Zeitskala in einer coaxialen, gepulsten Überschallexpansion von $\text{CH}_3\text{NC}/\text{Ar}$ - und HF/Ar -Gemischen eingefroren wurde. Dies ist die erste Charakterisierung einer Wasserstoffbrückenbindung an eine Isocyanid-Gruppe in der Gasphase.

Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich entweder durch die Wechselwirkung mit nichtbindenden (n) Elektronenpaaren an einem endständigen Atom eines Protonenacceptors B oder mit einem an B lokalisierten bindenden π -Elektronenpaar. Solche Bindungen, die auf die π -Elektronendichte zwischen C-Atomen gerichtet sind, wurden umfassend charakterisiert: Die ersten Untersuchungen, die in Lösung durchgeführt wurden^[1, 2], basierten auf Messungen der Verschiebungen $\Delta\nu_{\text{OH}}$ der OH-Streckschwingungsfrequenzen in $\pi \cdots \text{HO}$ - und Pseudo- $\pi \cdots \text{HO}$ -Systemen; in der Folge wurden die Systeme Ethin $\cdots \text{HCl}$ ^[3], Ethen $\cdots \text{HCl}$ ^[4] und Cyclopropan $\cdots \text{HCl}$ ^[5] in der Gasphase rotationsspektroskopisch vermessen. Wasserstoffbrückenbindungen zu n-Elektronenpaaren endständiger C-Atome sind seltener. Die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen geeigneten Donoren und Isocyaniden in Lösung wurde erstmals IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen^[6, 7]. Aus der Elektronenstruktur $\text{N} \equiv \text{C}^-$ der Isocyanid-Gruppe^[6, 7] leitete man ab, daß die Bindung zum C-Atom gegenüber derjenigen zum N-Atom bevorzugt sein sollte; die Untersuchungen in Lösung lieferten jedoch keine geometrischen Informationen. Einige kürzlich vorgeschlagene empirische Regeln^[8], mit denen die Winkelgeometrien vieler wasserstoffverbrückter Dimere $\text{B} \cdots \text{HX}$ erfolgreich erklärt werden konnten, sagen voraus, daß die Wasserstoffbrücke, beispielsweise in Methylisocyanid-Fluorwasserstoff **1**, zu dem am C-Atom lokalisierten nichtbindenden Elektronenpaar und nicht zu einem der beiden π -Elektronenpaare der N-C-Dreifachbindung gebildet wird und daß das HF-Molekül, ent-

sprechend der gängigen Modellvorstellung (**1**), im Gleichgewicht entlang der Achse des n-Elektronenpaares liegen sollte. Tatsächlich müßte man, als logische Konsequenz der Regeln^[9], die HF-Molekülachse in $\text{B} \cdots \text{HF}$ -Dimeren als Sonde für die räumliche Ausrichtung der n-Elektronenpaare benutzen können. Diese Regeln basieren auf rotationsspektroskopischen Untersuchungen, die normalerweise eindeutigen Aufschluß über den Bindungsort sowie die Winkelgeometrien und weitere quantitative Eigenschaften effektiv isoliert vorliegender wasserstoffverbrückter Dimere liefern^[10].



Es stellt sich allerdings ein Problem, wenn man versucht, denselben Ansatz auf das offensichtliche Modellsystem für Wasserstoffbrückenbindungen an C-Atome, die Komplexe von Isocyaniden mit Säuren HX , zu übertragen. Es ist bekannt^[11], daß sich wasserfreie Halogenwasserstoffe ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sehr rasch an Isocyanide addieren können. So konnte durch IR-spektroskopische Beobachtung einer entsprechenden Gasmischung gezeigt werden, daß sich CH_3NC sehr schnell mit HF umsetzt^[12]; wir haben kürzlich bestätigt, daß sich beim Mischen von gasförmigen CH_3NC und HF das Reaktionsprodukt praktisch augenblicklich an den Gefäßwänden niederschlägt. Das Problem der hohen Reaktivität kann jedoch durch Kombinieren einer schnell mischenden Einlaßdüse mit der Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie gelöst werden^[13]. Das Prinzip dieser Methode ist, die Komponenten solange voneinander getrennt zu halten, bis sie in die Fabry-Pérot-Kammer des Spektrometers expandieren. Jeder beim Mischen entstandene kurzlebige Komplex von CH_3NC und HF wird während der stoßfreien Überschallexpansionsphase auf der (ca.) 10- μs -Zeitskala eingefroren, wodurch es möglich wird, die Komplexe anhand ihres Rotationsspektrums zu untersuchen, zu identifizieren und so ihre Eigenschaften zu ermitteln.

Der Komplex $\text{CH}_3\text{NC} \cdots \text{HF}$ wurde durch coaxiales Mischen eines gepulsten $\text{CH}_3\text{NC}/\text{Ar}$ -Strahls mit einem kontinuierlichen HF/Ar -Strahl gebildet. Die Übergangsfrequenzen, die dem Rotationsspektrum von $\text{CH}_3\text{NC} \cdots \text{HF}$ im Grundzustand zugeordnet wurden, gehorchen exakt dem Ausdruck für einen symmetrischen Kreisel [Gl. (a)]. Die ge-

$$\nu = 2 B_0(J+1) - 4 D_J(J+1)^3 - 2 D_{JK}K^2(J+1) \quad (\text{a})$$

messenen Frequenzen, die Restfehler ihrer Least-squares-Anpassung über Gleichung (a) und die auf diese Weise ermittelte Rotationskonstante B_0 sowie die Zentrifugalkonstanten D_J und D_{JK} sind gemeinsam mit den entsprechenden Daten für das Isotopomer $\text{CH}_3\text{NC} \cdots \text{DF}$ in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Übergänge von Niveaus mit $K \geq 2$ haben aufgrund der niedrigen effektiven Expansionstemperatur keine beobachtbare Intensität. Es gibt bei den $K=0$ -Übergängen kaum Hinweise auf eine durch ^{14}N -Kernquadrupol- und H,F-Kernspin-Kernspin-Kopplung hervorgerufene Hyperfeinstruktur; im Fall der $K=1$ -Übergänge sind diese Effekte nur andeutungsweise erkennbar (Abb. 1). Modellrechnungen auf der Basis – gegenüber den freien Molekülen CH_3NC und HF – unveränderter ^{14}N -Kernquadrupol-^[14] bzw. H,F-Spin-Spin-Kopplungskonstanten^[15] sagen beispielsweise für den $J=3 \leftarrow 2$, $K=0$ -Übergang eine sehr komplizierte Hyperfeinstruktur voraus, wobei zwei Drittel der Intensität der vielen Linien in ein

[*] Prof. A. C. Legon, Prof. D. G. Lister[*], Dr. H. E. Warner
Department of Chemistry
University of Exeter
Stocker Road, GB-Exeter EX4 4QD (Großbritannien)

[*] Ständige Adresse:
Dipartimento di Chimica Industriale
Casella Postale 29, I-98166 Sant' Agata di Messina (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde durch den Science and Engineering Research Council and durch MURST gefördert.