

1979, 366, 23. Parameter für Ta: J. Li, R. Hoffmann, M. E. Badding, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 3943; Parameter für Ni und Te: J.-F. Halet, R. Hoffmann, W. Tremel, E. Liimatta, J. A. Ibers, *Chem. Mater.* 1989, 1, 351. Spez. k-Punkte: R. Ramirez, M. C. Böhm, *Int. J. Quantum Chem.* 1986, 30, 391; *ibid.* 1988, 34, 571.

- [23] Wheeler konnte auf der Basis von EH-Rechnungen zeigen, daß das der Struktur des $[\text{Pd}_6\text{E}_6(\text{PPh}_3)_6]$ -Clusters (E = As, Sb) zugrundeliegende M_6E_6 -Gerüst durch die Bindung eines weiteren „interstitiellen“ (Metall)-Atoms stabilisiert wird: R. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 8737.
- [24] J. Neuhausen, R. Schlögl, R. K. Kremer, W. Tremel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [25] Berechnete Ta-Te- und Pd-Te-Überlappungspopulationen (Tight-Binding Rechnungen, EH-Näherung, Parameter aus Lit. [23]): Ta-Te (4.137 Å) = -0.017; Pd-Te (2.716 Å) = 0.137; Pd-Te (3.000 Å) = 0.067; Pd-Te (3.059 Å) = 0.063. Weitere Werte für Ta-Ta-, Ta-Pd- und Pd-Pd-Überlappungspopulationen: Ta-Ta = 0.051; Ta-Pd(1) = 0.095; Ta-Pd(2,3) = 0.136; Pd(2,3)-Pd(2,3) = 0.072.

$[(\text{I}_6\text{Te}_2)\text{Nb}(\text{Te}_2)_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{I}_6)]$, ein Metallkomplex mit Halogenochalkogenat-Liganden**

Von Astrid Leist und Wolfgang Tremel*

Polykationen von Hauptgruppenelementen sind seit nahezu 30 Jahren bekannt^[1], und in einigen Fällen konnten diese auch in Form ihrer AsF_6^- , SbF_6^- , $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$,^[2] AlCl_4^- - oder Al_2Cl_7^- -Salze^[3] aus superaciden Medien oder Schmelzen isoliert werden. Darüber hinaus zeigen neuere Untersuchungen, daß Halogenide der elektronenarmen Übergangsmetalle wie WCl_6 oder ZrCl_4 geeignete Oxidationsmittel zur Darstellung von Polykationen des Tellurs sind^[4, 5]. Während über diskrete Polykationen der Hauptgruppenelemente – wie auch die korrespondierenden Zintl-Polyanionen^[6] – viele Informationen vorliegen, weiß man nur wenig über Polykationen, die an Übergangsmetallkomplexfragmenten gebunden sind. So sind mit $[\text{M}(\text{CO})_4(\eta^3\text{-Te}_3)]$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W)^[7, 8] und $[(\text{Te}_4)\text{Nb}_3\text{O}(\text{Te}_2)_2\text{I}_7]$ ^[9] lediglich drei Verbindungen bekannt, in denen Polykationen des Tellurs an Metalle gebunden sind. Auch die Bindung von Übergangsmetallkomplexfragmenten an Zintl-Polyanionen ist – von wenigen Ausnahmen wie $[\text{Pb}_9\text{Cr}(\text{CO})_3]^{4-}$ ^[10], $[\text{Sn}_6(\text{Cr}(\text{CO})_5)_6]^{2-}$ ^[11] oder $[\text{Sb}_7\text{Mo}(\text{CO})_3]^{3-}$ ^[12] abgesehen – eher eine Rarität. Die Synthese von $[(\text{Te}_4)\text{Nb}_3\text{O}(\text{Te}_2)_2\text{I}_7]$ ^[9] deutete jedoch bereits an, daß die Bildung von Übergangsmetallkomplexen mit ungewöhnlichen Liganden über Hochtemperaturreaktionen durchaus möglich ist. Wir berichten hier über ein weiteres Beispiel. In der Titelverbindung $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$ sind zwei $\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$ -Liganden an ein $\text{Nb}_2\text{Te}_4^{4+}$ -Zentrum koordiniert.

Die Titelverbindung $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$ ^[13] bildet sich bei der Umsetzung der Elemente bei 620 °C. Die Kristallstruktur^[14] baut sich aus diskreten $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$ -Molekülen (Abb. 1) auf. Jedes Molekül mit idealisierter D_{2h} - und kristallographischer C_2 -Symmetrie enthält ein $\text{Nb}_2(\text{Te}_2)_2$ -Zentrum, dessen Nb-Atome durch zwei Te_2 -Gruppen verbrückt sind. Der Te-Te-Abstand innerhalb der Te_2 -Gruppen beträgt 2.682(1) Å. Dieser Wert entspricht dem doppelten Kovalenzradius des Tellurs von 2.74 Å^[15] und ähnelt entsprechenden Werten von Verbindungen mit typischen Te-Te-Einfachbindungen wie Diphenylditellurid^[16] und $[\text{Ta}(\text{Te}_2)_2]_4[\text{PtI}_6]\text{I}_2$ ^[17], deren Te-Te-Bindungen 2.712 bzw. 2.781 Å lang sind. Auch die

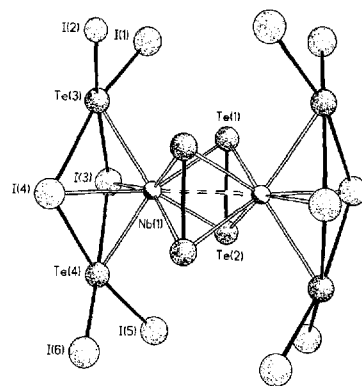


Abb. 1. Struktur von $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$ im Kristall. Ausgewählte Atomabstände: Nb(1)-Te(1) 2.817(2), Nb(1)-Te(2) 2.814(1), Nb(1)-Te(3) 2.920(2), Nb(1)-Te(4) 2.934(1), Nb(1)-I(3) 2.960(1), Nb(1)-I(4) 2.951(2), Nb-Te(1A) 2.814(1), Nb(1)-Te(2A) 2.811(1), Te(1)-Te(2) 2.682(1), Te(1)···Te(2A) 3.871(1), Te(3)-I(1) 2.760(2), Te(3)-I(2) 2.789(1), Te(3)-I(3) 3.167(1), Te(3)-I(4) 3.210(1), Te(4)-I(3) 3.211(2), Te(4)-I(4) 3.217(1), Te(4)-I(5) 2.769(1), Te(4)-I(6) 2.755(2), I(1)···Te(1) 3.705(1), I(2)···Te(2A) 3.738(1), I(5)···Te(2) 3.646(1), I(6)···Te(1A) 3.803(1). Kürzeste intermolekulare Abstände: I(2)···I(2B), 3.674(1); I(2)···I(5C), 3.718(1).

Nb-Te-Abstände im Bereich von 2.814(2)–2.934(1) Å innerhalb des Nb_2Te_4 -Zentrums entsprechen den in $\text{Nb}_2\text{Te}_6\text{I}_6$ ^[18], $\text{NbTe}_4\text{I}^{[19]}$ und $\text{Nb}_2\text{Te}_6\text{I}^{[20]}$ gefundenen Werten.

Der Nb-Nb-Abstand ist jedoch mit 3.083(2) Å um ca. 0.1 Å größer als entsprechende Metallabstände in verwandten Verbindungen wie $\text{Nb}_2\text{Te}_6\text{I}$ ($d_{\text{Nb-Nb}}$: 2.834(2) Å)^[20], $\text{Nb}_2\text{Te}_2\text{I}_6$ ($d_{\text{Nb-Nb}}$: 2.932(2) Å)^[18] und $\text{Nb}_2\text{Cl}_4\text{S}_2 \cdot 4 \text{ tht}$ (tht = Tetrahydrothiophen, $d_{\text{Nb-Nb}}$: 2.888(2) Å)^[21], in denen formale Nb-Nb-Einfachbindungen auftreten. Eine naheliegende Frage ist daher, ob der Nb-Nb-Abstand von 3.083(2) Å einer formalen Nb-Nb-Einfachbindung entspricht. Extended-Hückel-Rechnungen^[22] zeigen, daß die HOMO-LUMO Energielücke für $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$ durch eine Variation der Nb-Nb-Abstände im Bereich zwischen 2.9 Å und 3.1 Å nur wenig beeinflusst wird. Größere Änderungen des Metallabstands führen dagegen entweder zu starker van-der-Waals-Abstoßung der Liganden oder zum Bindungsbruch innerhalb der Te_2 -Gruppen des Nb_2Te_4 -Zentrums^[23]. Die Summe der Restriktionen, die den Verbindungen dieser Gruppe durch Ligand-Ligand, Ligand-Metall- und Metall-Metall-Bindungen aufgeprägt werden, läßt Veränderungen der Molekülgeometrie unter Erhaltung des Strukturtyps innerhalb enger Grenzen zu^[24]. Auch die Struktur der Titelverbindung enthält demnach ein Dimetallzentrum mit formaler Nb-Nb-Einfachbindung.

Die tetragonal-antiprismatische Umgebung der Nb-Atome wird durch zwei schwach gewinkelte Te_2I_6 -Gruppen, die jeweils über ihre Te-Zentral- und I-Brückenatome an das Metall gebunden sind, vervollständigt. Die Abstände zwischen den Nb- und Te-Atomen der Te_2I_6 -Gruppierung sind mit 2.920(2) Å und 2.934(1) Å ebenso wie die Nb-I-Abstände von 2.951(2) – 2.960(1) Å gegenüber der Summe der jeweiligen Kovalenzradien aufgeweitet. Eine formale Beschreibung der Bindung ist gemäß $[(\text{Nb}^{4+})_2(\text{Te}_2^{2-})_2](\text{Te}^{2+})_2(\text{I}^-)_6]$ möglich. Die zweikernigen $\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$ -Gruppen sind demnach isoelektronisch zu I_2Cl_6 und isostrukturell zu Au_2Cl_6 .

Die Bindungslängen und -winkel der an das Metallzentrum koordinierten Te_2I_6 -Gruppen unterscheiden sich jedoch signifikant von denen im freien $\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$ -Anion^[25] ($\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$: $\bar{d}_{\text{Te-I}}$ (terminal) 2.827 Å, $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$: $\bar{d}_{\text{Te-I}}$ (terminal) 2.768 Å, $\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$: $\bar{d}_{\text{Te-I}}$ (verbrückend) 3.138 Å, $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$: $\bar{d}_{\text{Te-I}}$ (verbrückend) 3.201 Å). Auffällig ist zunächst, daß die starke Asymmetrie, die im viergliedrigen Te_2I_2 -Ring des freien $\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$ -Anions^[25] auftritt, im Kom-

[*] Prof. Dr. W. Tremel, Dipl.-Chem. A. Leist

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität J.-J.-Becher-Weg 24, D-55128 Mainz
Telefax: Int. + 6131/39-5380

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 05 SUMGAB und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Firmen Heraeus Quarzschmelze (Dr. Höfer) und H. C. Starck (Dr. Peters) für Sachspenden.

plex nahezu verschwindet. Weitere Unterschiede treten insbesondere bei den Te-I-Bindungslängen des zentralen Te_2I_2 -Vierringes sowie den terminalen Te-I-Bindungslängen zutage: Während sich der Te-I-Abstand zu dem verbrückenden I-Atom ($d_{\text{Te}(3)-\text{I}(3)}$: 3.167(1) Å) um nahezu 0.1 Å vergrößert, verringern sich die terminalen Te-I-Abstände ($d_{\text{Te}(3)-\text{I}(1)}$: 2.760(1) Å, $d_{\text{Te}(3)-\text{I}(2)}$: 2.789(1) Å) um ca. 0.04 Å. Dem jeweils kürzeren terminalen Te-I-Abstand steht – wie aufgrund der Hypervalenz des Tellurs in der Te_2I_6 -Einheit verständlich – die jeweils längere Te-I-Brückenbindung gegenüber. Die Veränderungen, die sich durch die Koordination der $\text{Te}_2\text{I}_6^{2-}$ -Gruppe an das $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}^{4+}$ -Zentrum ergeben, führen demnach zu einer Aufweitung der Te-I-Brückenbindungen, so daß die Bindungssituation beim Übergang vom freien zum komplexgebundenen Liganden im Sinne von $[(\text{Nb}^{4+})_2(\text{Te}_2^{2-})_2](\text{I}^-)_2(\text{TeI}_2)_4]$ (d.h. mit den Donorliganden I^- und TeI_2) verändert.

Abbildung 2 zeigt die Elementarzelle in einer [100]-Projektion. Die $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$ -Moleküle sind im Kristallgitter aufgrund ihrer nahezu sphärischen Raumerfüllung in dicht gepackten Schichten zugeordnet. $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$ ist, obwohl es aus diskreten Molekülen aufgebaut ist, nicht unzersetzt in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform oder Acetonitril löslich. Als stabiles Abbauprodukt konnte TeI_4 nachgewiesen werden.

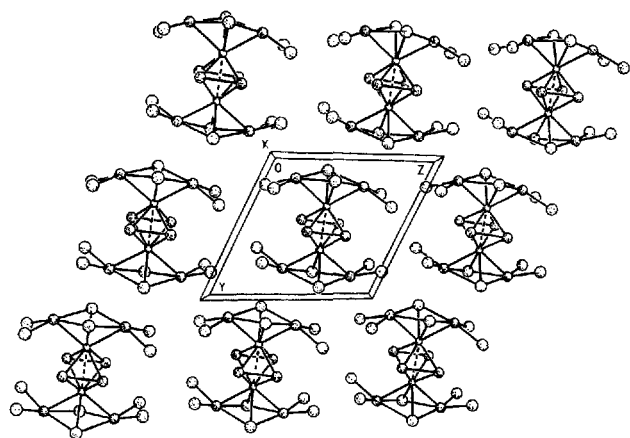


Abb. 2. [100]-Projektion der Elementarzelle von $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$.

Bemerkenswert und überraschend ist, daß Halogenotellurat(II)-Ionen, die bisher lediglich in freier Form bekannt sind, über Hochtemperaturreaktionen in komplexierter Form erhalten werden können. In Verbindungen von Tellur und Selen mit Halogenen treten die Chalkogene vornehmlich in der Oxidationsstufe IV auf. Die bekanntesten Vertreter dieser Verbindungsgruppe sind die tetrameren molekularen Halogenide X_4Y_{16} ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[26] und deren Abbauprodukte $[\text{X}_3\text{Y}_{13}]^-$ ^[27], $[\text{X}_2\text{Y}_{10}]^{2-}$ ^[28] und $[\text{X}_2\text{Y}_9]^-$ ^[29] in Lösung. Se^{II} - und Te^{II} -Halogenide sind erheblich instabiler; Chalkogen(II)-halogenide sind im festen Zustand nicht bekannt, existieren aber in der Gasphase und in Lösung^[30]. Chalkogen(II)-halogenide können in Lösung durch Adduktbildung mit Elektronendonoren stabilisiert werden. Die Synthese von Halogeno-Anionen wie $[\text{Se}_2\text{Cl}_6]^{12-}$ ^[31] und $[\text{Se}_3\text{Br}_{12}]^{2-}$ sowie einiger gemischtvalenter Spezies wie $[\text{Se}_3\text{Br}_{10}]^{2-}$ gelang erst kürzlich^[32]. In der Regel werden diese Verbindungen durch Disproportionierung der Tetrahalogenide in organischen Lösungsmitteln mit nachfolgender Addition von Halogenid hergestellt. Während die Chemie der freien Halogeno-Anionen recht gut beschrieben ist, lagen über ihre Komplexbildungseigenschaften bisher keinerlei Informationen vor^[33]. Da instabile oder

kurzlebige, in Solvolysegleichgewichten auftretende Verbindungen sich möglicherweise erst durch Komplexbildung abfangen und charakterisieren lassen, ist die Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen mit Halogenochalkogenat-Liganden von besonderem Interesse.

Eingegangen am 21. April 1993 [Z 6024]

- [1] R. J. Gillespie, J. Passmore, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 413.
- [2] J. Barr, R. J. Gillespie, R. Kapoor, K. C. Malhorn, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, 149.
- [3] T. W. Couch, D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 357.
- [4] J. Beck, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 301; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 293.
- [5] J. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 677.
- [6] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, 154, 1; E. Zintl, A. Harder, *ibid.* **1931**, 154, 47; E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1932**, 16, 183; J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383, zit. Lit.
- [7] R. Faggiani, R. J. Gillespie, C. Campana, J. W. Kolis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 485.
- [8] A. Seigneurin, T. Makani, D. J. Jones, J. Rozière, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1987**, 2111.
- [9] W. Tremel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 126.
- [10] R. C. Haushalter, B. W. Eichhorn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 937.
- [11] B. Schiemenz, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 297.
- [12] U. Bolle, W. Tremel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, im Druck.
- [13] Niob-Pulver, feingepulvertes Tellur und Iod werden im Molverhältnis 1:4:6.1 in eine getrocknete Quarzglasampulle abgefüllt. Die Ampulle wird im Vakuum abgeschmolzen und auf 620 °C erhitzt. Nach ca. einer Woche bilden sich blauschwarze, plättchenförmige Kristalle von $\text{Nb}_2\text{Te}_8\text{I}_{12}$, die leicht manuell von anhaftendem pulverförmigem Material, das Produkte unbekannter Zusammensetzung enthält, abgetrennt werden können.
- [14] Röntgenstrukturanalyse: Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 1$, $a = 7.818(2)$, $b = 10.859(2)$, $c = 12.069(2)$ Å, $\alpha = 111.71(1)$, $\beta = 106.68(2)$, $\gamma = 98.99(2)^\circ$, $T = 170$ K, Siemens P2₁, MoK α , $\mu = 17.52$ mm⁻¹, Kristalldimensionen 0.08 × 0.06 × 0.09 mm, $\theta - 2\theta$ -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$, 3820 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 3204 mit $I > 2\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur (XEMP), $R(R_w) = 0.036$ (0.035). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57 500, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, **1960**; *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1962**.
- [16] G. Llabres, O. Dideberg, L. Dupont, *Acta Crystallogr. Sect B* **1972**, 28, 2438.
- [17] K.-L. Stork, W. Tremel, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 1155.
- [18] H. F. Franzen, W. Hönle, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 497, 13.
- [19] W. Tremel, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2165.
- [20] W. Tremel, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 755.
- [21] M. G. B. Drew, D. A. Rice, D. M. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 417.
- [22] a) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 2179, 3489; *ibid.* **1962**, 37, 2872; b) R. Hoffmann, *ibid.* **1963**, 39, 1397; c) J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3686.
- [23] Bindungslängen [Å]: Nb-Te₂, 2.799, Nb-Te, 2.92, Nb-I 2.96, Te-I₂, 3.215, Te-I, 2.761. Parameter für Nb, Te und I aus Lit. [24].
- [24] Eine ähnliche Situation findet man in Verbindungen vom Typ $[\text{L}_3\text{Mo}(\text{S}_2)(\text{S})_2\text{MoL}_3]$; vgl. W. Tremel, R. Hoffmann, E. D. Jemmis, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1213.
- [25] K. Erpenstein, Dissertation, Universität Münster, **1986**, zitiert in: B. Krebs, F.-P. Ahlers, *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, 35, 235.
- [26] V. Paulat, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 28; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 39.
- [27] B. Krebs, V. Paulat, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 662; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 666.
- [28] B. Krebs, V. Paulat, *2. Europ. Crystallogr. Meet.*, Keszthely, **1974**.
- [29] B. Krebs, N. Rieskamp, A. Schäffer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 532, 118.
- [30] B. Krebs, A. Schäffer, S. Pohl, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 1633.
- [31] L. Fernholt, A. Haaland, H. V. Volden, R. Knipf, *J. Mol. Struct.* **1985**, 128, 29.
- [32] B. Krebs, E. Lührs, F.-P. Ahlers, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 187.
- [33] Mit $[\text{PtCl}_4(\text{SCl}_2)_2]$ und $[\text{PdCl}_2(\text{SCl}_2)_2]$ sind bisher lediglich zwei Verbindungen, in denen SCl_2 als Ligand auftritt, beschrieben: M. Paulus, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 588, 69.