

- für $-\text{CH}_3$). IR (KBr-Preßling oder CH_2Cl_2 -Lösung): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2946, 2903, 2861, 1477, 1455, 1387, 1353, 1285, 1250, 1214, 1110, 1070, 1049, 1017, 995, 965, 934, 838, 835, 753, 663, 623, 448. Korrekte C,H-Analyse.
- [8] a) J. H. Davis, M. A. Beno, J. M. Williams, J. Zimmic, M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1981**, *78*, 668; b) E. M. Holt, K. H. Whitmore, D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, 125; c) J. S. Bradley, G. B. Ansell, M. E. Leonowicz, E. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4968.
- [9] a) M. L. Blohm, W. L. Gladfelter, *Organometallics* **1985**, *4*, 45; b) D. E. Fjare, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4799.
- [10] a) C. K. Schauer, D. F. Shriver, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 255; b) C. K. Schauer, E. J. Voss, M. Sabat, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7662.
- [11] EH-Rechnungen wurden unter Benutzung der gewichteten H_{ij} -Formel durchgeführt. (J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686). Der Hydridoligand wurde auf der Schnittgeraden der beiden Spiegelebenen in 2 Å Entfernung vom Flügelspitzen-Mo-Atom positioniert (μ_4 -Lage) oder auf der C_2 -Achse durch die Brückenkopfatom, ebenfalls in 2 Å Entfernung. Die Atomparameter wurden der Literatur entnommen: Mo (R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7240); Br (J. Hinze, H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.* **1963**, *67*, 1501); O und H (R. Hoffmann, *ibid.* **1963**, *63*, 1397).

[$\text{Re}_2\text{I}_2(\text{CO})_6(\text{Se}_7)$], eine Koordinationsverbindung mit einem ringförmigen Polyselenliganden: Struktur in Lösung und im Festkörper**

Alessia Bacchi, Walter Baratta, Fausto Calderazzo*, Fabio Marchetti und Giancarlo Pelizzi

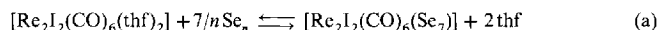
Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet

Kürzlich hatte man nachweisen können^[1], daß *cyclo*-Octaschwefel an ein Übergangsmetall koordiniert; weitere Koordinationsverbindungen von Elementen in ihren polyatomaren Formen sind von Diwasserstoff^[2] und Diiod^[3] bekannt. Die Koordination von *cyclo*-Octaschwefel kann als erster Schritt vor seiner irreversiblen Oxidation zu Sulfiden und Metallacyclopolydisulfiden – dem Ergebnis der Spaltung von Schwefel-Schwefel-Bindungen – betrachtet werden^[4]. Für die ersten labilen Koordinationsverbindungen von S_8 ($[\text{Re}_2\text{X}_2(\text{CO})_6(\text{S}_8)]$, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) wurde auf der Grundlage ihrer chemischen und spektroskopischen Eigenschaften eine Zweikernstruktur mit verbrückenden Halogenoliganden und η^2 -koordiniertem *cyclo*-Octaschwefel vorgeschlagen^[1].

Wir berichten hier über die Darstellung und kristallographische Untersuchung von $[\text{Re}_2\text{I}_2(\text{CO})_6(\text{Se}_7)]$. Dieser Komplex kann als eine Koordinationsverbindung von Se_7 , einer der bekannten cyclischen Modifikationen^[5] von elementarem Selen, angesehen werden. Diese neuen Ergebnisse bestätigen die früher getroffene strukturelle Zuordnung des zuvor erwähnten Schwefel-Analogons und sie zeigen, daß ein diskretes, mehratomiges

cyclisches Molekül einer allotropen Modifikation von Selen in der Lage ist, an ein Übergangsmetall zu koordinieren. Damit sind nun auch erstmals Strukturparameter von koordiniertem Se_7 bekannt.

Durch Behandeln einer Lösung von $[\text{Re}_2\text{I}_2(\text{CO})_6(\text{thf})_2]$ ^[6] mit elementarem Selen^[7] bei Raumtemperatur [Gl. (a)] und Entfer-



nen von thf aus dem Gleichgewicht durch wiederholtes Verdampfen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum entstand eine braune, kristalline, diamagnetische Koordinationsverbindung, deren zufriedenstellende C, H, Se-Elementaranalyse in Einklang mit der Formel $[\text{Re}_2\text{I}_2(\text{CO})_6(\text{Se}_7)]$ war. Im IR-Spektrum erscheinen die Absorptionsbanden der Carbonylstreckschwingungen bei 2045, 2030, 1960 und 1934 cm^{-1} (in CS_2 -Lösung), was mit einer C_{2v} -Symmetrie der $\text{Re}_2(\text{CO})_6$ -Einheit ($2A_1$, $2B_1$, B_2) in Deckung zu bringen ist. Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer CS_2 -Lösung des Komplexes zeigt bei Raumtemperatur drei Resonanzsignale im Verhältnis 1:1:1 bei $\delta = 187$, 184 und 182, welche den drei Paaren nichtäquivalenter Carbonylgruppen zugeordnet werden können. Das ^{77}Se -NMR-Spektrum der CS_2 -Lösung des Komplexes (C_6D_6 -Lösung) zeigt bei Raumtemperatur vier Resonanzsignale im Verhältnis 2:2:2:1 bei $\delta = 1150$, 1011, 973 und 927 (relativ zu Me_2Se in CDCl_3 ^[9]). Dies weist auf die Anwesenheit von vier verschiedenen Gruppen von Selenatomen im Molekül hin. Im Vergleich dazu ist freies Se_7 (mit Anteilen von Se_6 und Se_8) fluktuierend und zeigt nur ein einziges Signal bei $\delta = 998$ (relativ zu Me_2Se ^[10]). Das Signal bei $\delta = 1150$ wurde aufgrund der Relaxationszeiten Re-gebundenen Selenatomen zugeordnet. Daraus ergab sich der deutliche Hinweis, daß in Lösung ein zweikerniger Komplex vorliegt, welcher verbrückende Iodoliganden, einen zweizähligen Heptaselenliganden und zwei Gruppen facial angeordneter Carbonylgruppen enthält. Zwischen den beiden Möglichkeiten Rhenium(I)-Komplex von *cyclo*-Heptaselen oder Rhenium(II)-Komplex mit Metall-Metall-Bindung und einem zweizähligen Heptaselenidliganden konnte durch Röntgenbeugung an einem Einkristall des Komplexes, der Heptan als Solvensmolekül enthält^[11], eindeutig zugunsten der ersten Formulierung entschieden werden. Eine perspektivische Ansicht des Moleküls ist in Abbildung 1 gezeigt.

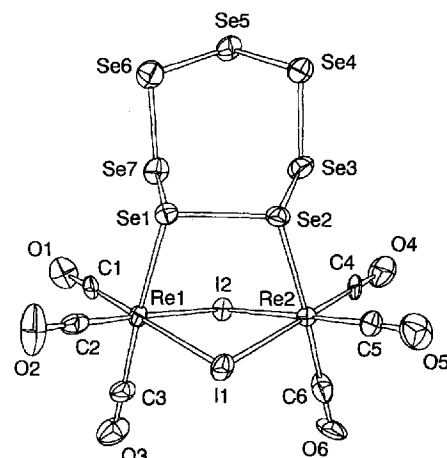


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von $[\text{Re}_2\text{I}_2(\text{CO})_6(\text{Se}_7)]$ (Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Bereiche ausgewählter Bindungslängen in Å (Zahl der Bindungen in Klammern): (4) Re-I 2.820–2.826, (2) Re-Se 2.586–2.587, (6) Re-C 1.890–1.974, (6) Se-Se 2.309–2.346, Se1-Se2 2.558(3); Bereiche ausgewählter Bindungswinkel in Grad (Zahl der Winkel in Klammern): (2) Re-I-Re 92.44–92.50, (2) I-Re-I 84.12–84.27, (6) Re-C-O 176–179, (7) Se-Se-Se 99.3–104.3.

[*] Prof. Dr. F. Calderazzo, Dr. W. Baratta, Dr. F. Marchetti
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Sezione di Chimica Inorganica
Università di Pisa, Via Risorgimento 35, I-56126 Pisa (Italien)
Telefax: Int. + 50/918260
Dr. A. Bacchi, Prof. Dr. G. Pelizzi
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica
und
Centro di Studio CNR per la Strutturistica Diffattometrica
Università di Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR, Rom), vom Progetto Finalizzato Materiali Speciali per Tecnologie Avanzate und vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) gefördert. Wir danken Prof. P. S. Pregosin, Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich, für die Bereitstellung der NMR-Geräte und für die Diskussion der NMR-Spektren während des Forschungsaufenthaltes von W. B.

Jedes Metallatom ist annähernd oktaedrisch von je drei terminalen Carbonylgruppen, zwei verbrückenden Iodoliganden und je einem Selenatom des *cyclo*-Heptaselenliganden koordiniert. Der nichtbindende Re...Re-Abstand beträgt 4.077(3) Å, was dem Re...Re-Abstand von 3.90(4) Å im Rhenium(I)-Dimer [Re₂Br₂(CO)₆(Se₂Ph₂)] sehr nahe kommt^[13]. Die Abweichungen der Bindungswinkel von der idealen Oktaedergeometrie betragen nur 6.5°. Die mittlere Re-Se-Bindungslänge von 2.586 Å ähnelt der entsprechenden Bindungslänge von 2.604(4) Å im gerade erwähnten Diphenyldiselenid-Komplex^[13]. Die beiden Iodoliganden gehören beiden Koordinationspolyedern an, und die zwei apicalen Selenatome sind über einen Abstand von 2.558(3) Å miteinander verbunden. Das an Rhenium koordinierte *cyclo*-Heptaselen nimmt eine sesselähnliche Konformation ein, welche durch drei Ebenen beschrieben wird: Ebene 1: Se1-Se2-Se3-Se7 (maximale Abweichung von der besten Ebene: $d_{\max} = 0.036$ Å), Ebene 2: Se3-Se4-Se6-Se7 ($d_{\max} = 0.016$ Å) und Ebene 3: Se4-Se5-Se6. Die zugehörigen Diederwinkel betragen: $1 \wedge 2$, 78.11(5)° und $2 \wedge 3$, 74.90(9)°. Ebene 2 liegt mit einem Diederwinkel von 5.89(4)° fast parallel zur Re1-Re2-Se1-Se2-Ebene ($d_{\max} = 0.07$ Å). Das Molekül hat nahezu C_s-Symmetrie, wobei die Spiegelebene durch die Atome Se5, I1 und I2 geht.

Unseres Wissens wurde noch kein Komplex beschrieben, bei dem ein diskretes Molekül einer allotropen Modifikation von Selen an ein Übergangsmetallzentrum koordiniert ist. Allerdings sind Selen- und Tellurkomplexe von d¹⁰-Cu^I- und -Au^I-halogeniden bekannt^[14]. Diese enthalten schraubenförmige Chalkogenliganden^[15] oder *cyclo*-Se₆ als Ligand^[16] mit bindenden Metall-Chalkogen-Abständen (z.B. Cu-Se-Abstand 2.447(4) Å^[16a]; mittlerer Cu-Se-Abstand 2.460(2) Å^[16b]). Auch durch tertiäre Phosphane stabilisierte Kupferselenidcluster sind bekannt^[17]. Se₇ wurde anscheinend noch nicht röntgenographisch untersucht, abgesehen von einem Bericht über die Strukturparameter von Se₇ in der Verbindung (NEt₄)₂[Se₇²⁻ · 1/2 Se₆ · Se₇], in der Schichten aus assoziierten Se₇²⁻-Ionen, Se₆- und Se₇-Molekülen vorliegen^[18]. Die Se₇-Einheit nimmt hier ebenfalls eine sesselähnliche Konformation mit angenäherter C_s-Symmetrie ein, wobei die Se-Se-Abstände von 2.323(7) bis 2.365(7) Å reichen; die Bindung, welche durch die Spiegelebene halbiert wird, ist jedoch mit 2.409(7) Å signifikant länger. Durch Koordination von Se₇ an ein Rhenium(I)-Zentrum wird diese Bindung also um 0.15 Å verlängert. In einer theoretischen Untersuchung einiger Selencluster^[19] wurde als stabiler Molekülgrundzustand eine sesselähnliche Konformation und eine signifikante Verlängerung dieser Bindung (2.48 Å) vorausgesagt.

Experimentelles

Die IR-Spektren wurden mit Perkin-Elmer FT-IR 1725 X, die NMR-Spektren mit Bruker AC 250 und Varian Gemini 200 HC aufgenommen.

Der Rhenium(I)-Komplex [Re₂I₂(CO)₆(thf)₂] (0.467 g, 0.507 mmol) wurde unter Stickstoff mit sublimiertem Se_n [7] (0.345 g, 4.37 mmol für $n = 1$) in 15 mL CS₂ versetzt. Die resultierende Suspension wurde 21 h lang unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt, die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand erneut in CS₂ aufgelöst. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt, dann war die charakteristische Carbonylstreckschwingung des Edukts im IR-Spektrum der überstehenden Lösung nicht mehr zu erkennen. Die erhaltene Suspension wurde abfiltriert und der braune Komplex mit Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet (44% Ausbeute). Der *cyclo*-Heptaselen-Rhenium(I)-Komplex ist in CS₂ gut löslich (Löslichkeit ca. 4 g pro mL Lösung (w/v)) und ist im getrockneten Zustand luftstabil. Bei Zugabe von THF zur CS₂-Lösung fällt langsam α-Se₈ (Elementarzellenparameter: $a = 9.072$, $b = 9.097$, $c = 11.625$ Å, $\beta = 90.99^\circ$) aus.

Eingegangen am 29. Juni 1993 [Z 6175]

- [3] J. A. M. van Beek, G. van Koten, G. P. C. M. Dekker, E. Wissing, M. C. Zoutberg, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 394, 659.
- [4] a) L. Linford, H. G. Raubenheimer, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 1; b) A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1987**, 31, 89; c) L. C. Roof, J. W. Kolis, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1037.
- [5] a) *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Selen, Ergänzungsband A 1, Springer, Berlin, **1979**; Ergänzungsband A 2, **1980**; b) R. Steudel, M. Papavassiliou, E.-M. Strauss, R. Laitinen, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 99; c) R. Steudel in *Studies in Inorganic Chemistry*, Vol. 14 (Hrsg.: R. Steudel), Wiley, New York, **1992**, S. 233.
- [6] D. Vitali, F. Calderazzo, *Gazz. Chim. Ital.* **1972**, 102, 587.
- [7] Käufliches graues Selen (20 g) wurde bei 240°C in einem Literkolben mit eingesetztem Kühlfinger (gekühlt mit flüssigem Stickstoff) im Vakuum pyrolysiert (ca. 10⁻² Torr). Das rote sublimierte Se_n wurde vom Kühlfinger gekratzt und bis zur Reaktion mit dem Rhenium(I)-Komplex bei ca. -30°C aufbewahrt. Aus der Lösung des sublimierten Se_n in CS₂ fällt allmählich monoklines α-Selen aus, wie der Vergleich der Zellkonstanten des Niederschlags ($a = 9.068$, $b = 9.080$, $c = 11.572$ Å, $\beta = 90.75^\circ$) mit Literaturdaten [8] zeigt. Keine oder nur unvollständige Reaktion wird bei der Umsetzung des Carbonylrhenium(I)-Komplexes mit grauem Selen beobachtet. Käufliches, mit CS₂ gewaschenes Selen reagiert nicht.
- [8] P. Chérin, P. Unger, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, 28, 313.
- [9] a) N. P. Luthra, J. D. Odom in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1986**; b) L. Christiaens, J. L. Piette, L. Laiten, M. Baiwir, J. Denoel, G. Llabres, *Org. Magn. Reson.* **1976**, 8, 354.
- [10] a) R. Steudel, M. Papavassiliou, W. Krampe, *Polyhedron* **1988**, 7, 581; b) P. Pekonen, R. S. Laitinen, Y. Hiltunen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2885; c) R. Steudel, E.-M. Strauss, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 1085.
- [11] Daten zur Strukturanalyse von [Re₂I₂(CO)₆(Se₇) · 1/2 C₇H₁₆]: Geeignete Einkristalle wurden aus einer Lösung der Verbindung in CS₂ nach Zugabe von Heptan und nach langsamem Verdunsten der flüchtigen Bestandteile erhalten. Verwendetes Diffraktometer: Philips PW 1100 (MoK_α-Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator). Raumgruppe $P\bar{1}$, triklin, $a = 10.468(6)$, $b = 10.823(10)$, $c = 11.699(7)$ Å, $\alpha = 105.66(6)^\circ$, $\beta = 95.85(6)^\circ$, $\gamma = 104.15(4)^\circ$, $Z = 2$. Gemessener Bereich: $3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, gemessene Oktan: $\pm h, \pm k, +l$, $T = 293$ K, 7105 gemessene Reflexe. Strukturlösung mit Patterson-Methoden [12a], Strukturverfeinerung basierend auf F^2 (224 verfeinerte Parameter gegenüber 7105 Reflexen) mit SHELX92 [12b]; die empirische Absorptionskorrektur nach Walker und Stuart [12c] wurde nach dem letzten isotropen Verfeinerungszyklus angewendet. $R = 0.0573$ für 4422 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$] und 0.1172 für den gesamten Datensatz; $wR_2 = 0.1795$ mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1281 P)]$, wobei $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$; GOF = 0.955. Max./min. Restelektronendichte = 3.97/-3.80 eÅ⁻³. In der asymmetrischen Einheit liegt ein über einem Inversionszentrum fehlgeordnetes halbes Heptanmolekül vor. Die Strukturparameter wurden mit PARST [12d] berechnet. Vom Cambridge Structural Database System und vom Crystal Structure Information System (CRYSTIN, Universität Bonn) wurde ausgiebig Gebrauch gemacht. Die Rechnungen wurden auf dem ENCORE-GOULD-POWERNO-DE 6040 und dem ENCORE-91-Computer des Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del CNR, Parma, und auf dem IBM-3081-Rechner der CNUCE, Pisa durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57484 angefordert werden.
- [12] a) G. M. Sheldrick, *SHELX86, A Program for Structure Determination*, Universität Göttingen, **1986**; b) G. M. Sheldrick, *SHELX92, A Program for Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1992**; c) N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158; d) M. Nardelli, *Comput. Chem.* **1983**, 7, 95.
- [13] J. Korp, I. Bernal, J. L. Atwood, F. Calderazzo, D. Vitali, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1492.
- [14] Übersichtsartikel: a) J. Fenner, A. Rabenau, G. Trageser, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1980**, 23, 329; b) M. J. Atherton, J. H. Holloway, *ibid.* **1979**, 22, 171; c) A. Rabenau, H. Rau, *Inorg. Syn.* **1973**, 14, 160; d) V. E. Fedorov, A. V. Mishchenko, V. P. Fedin, *Russian Chem. Rev. Engl. Transl.* **1985**, 54, 408.
- [15] a) J. Fenner, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 426, 7; b) J. Fenner, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 3084; c) W. Milius, A. Rabenau, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 243; d) P. M. Carkner, H. M. Händler, *J. Solid State Chem.* **1976**, 18, 183.
- [16] a) H. M. Händler, P. M. Carkner, *J. Solid State Chem.* **1979**, 29, 35; b) W. Milius, A. Rabenau, *Mater. Res. Bull.* **1987**, 22, 1493.
- [17] a) D. Fenske, H. Krautscheid, S. Balter, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 796; b) D. Fenske, H. Krautscheid, *ibid.* **1990**, 102, 1513; bzw. **1990**, 29, 1452.
- [18] J. Dietz, U. Müller, V. Müller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 1293.
- [19] D. Hohl, R. O. Jones, R. Car, M. Parrinello, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 139, 540.

[1] W. Baratta, F. Calderazzo, *Organometallics* **1993**, 12, 1489.

[2] G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 120.