

- [4] B. D. Wladkowski, J. L. Wilbur, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2471.
 [5] B. D. Wladkowski, K. L. Lim, W. D. Allen, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9136.
 [6] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, GAUSSIAN 92, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1992**.
 [7] Die Geometrieeoptimierungen wurden für geschlossenschalige Systeme auf dem RMP2(FC)/6-31G*-Niveau und für offenschalige Systeme auf dem UMP2(FC)/6-31G*-Niveau durchgeführt ($R = \text{restricted}$, $U = \text{unrestricted}$, $\text{MP}_n = \text{Möller-Plesset-Störungstheorie } n\text{-ter Ordnung}$). Die für offenschalige Systeme angegebenen MP2-Energien wurden nach Spinprojektion erhalten (PMP2). Nach Spinprojektion betragen die $\langle S^2 \rangle$ -Werte für alle Strukturen weniger als 0.751. Einzelpunktberechnungen wurden auf dem PMP4/6-311 + G**-Niveau durchgeführt. In allen das Hartree-Fock-Niveau überschreitenden Berechnungen wurden die Nicht-Valenzelektronen „eingefroren“ (FC = frozen core).
 [8] C. Jayaraman, S. F. Smith, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 154.
 [9] F. Jensen, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *196*, 368.
 [10] Absolute Energien [Hartree] für stationäre Punkte auf dem (P)MP2(FC)/6-31G*/R/UMP2(FC)/6-31G*-Niveau: $\text{Cl}^- - 459.652104$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} - 538.524022$, **1** $- 998.195648$, **2** $- 998.162752$, ${}^3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} - 537.866621$, **3** $- 997.537396$, **4** $- 997.522474$, **5** $- 997.504979$, $\text{CH}_3^- - 39.670748$, $\text{CH}_4^- - 40.332553$; auf dem (P)MP4(SDTQ,FC)/6-311 + G**/R/UMP2(FC)/6-31G*-Niveau: $\text{Cl}^- - 459.718163$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} - 538.683307$, **1** $- 998.419914$, **2** $- 998.387281$, ${}^3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} - 538.015310$, **3** $- 997.750710$, **4** $- 997.736351$; Nullpunktsschwingungsenergien (R/UMP2(FC)/6-31G*): $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} 43.25$, **1** 43.49 , **2** 42.27 , ${}^3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} 33.86$, **3** 33.90 , **4** 43.60 , **5** 32.70 .
 [11] a) W. L. Jorgensen, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 184; b) P. Kollman, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2395.
 [12] In den MC-Simulationen wurde ein periodischer Kasten mit 396 TIP4P-Wasser molekülen (TIP4P = transferable intermolecular potential, 4 point model) und einem Substratmolekül verwendet. Dieses wurde durch ein empirisches Modell mit Parametern an jedem Atomzentrum beschrieben. Die verwendeten Lennard-Jones-Potentiale sind identisch mit denen, die in der $\text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{Cl}$ -Studie verwendet wurden [8]. Coulomb-Parameter wurden durch das Anpassen des auf MP2/6-31G*-Niveau berechneten elektrostatischen Potentials an atomzentrierte Punktladungen für eine Anzahl von Punkten entlang der Reaktionskoordinate erhalten [13]. Zur Berechnung der unterschiedlichen Solvatisierungsenergien zweier auf der Reaktionskoordinate benachbarter Punkte wurde zuerst für 1×10^6 MC-Schritte equilibriert und dann für 4×10^6 Schritte gemittelt. Alle MC-Simulationen wurden mit dem Programm paket BOSS in der Version 3.4 durchgeführt [14]. Um den Reaktionspfad von $|r| = 0.0$ bis $|r| = 5.7$ abzudecken, wurden für das radikalische System 25 und für das nicht-radikalische System 33 Schritte benötigt.
 [13] C. M. Breneman, K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 431.
 [14] W. L. Jorgensen, BOSS, Version 3.4, Yale University, New Haven, CT, **1992**.
 [15] D. J. Pasto, R. Krasnansky, C. Zercher, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3062.
 [16] D. Kost, K. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2006.
 [17] A. P. Breen, J. A. Murphy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 2979.
 [18] A. L. J. Beckwith, P. J. Duggan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 1673.

($X = \text{I}^{[4]} \text{[5]}$). Im Nb_6X_{12} -Typ kristallisieren die binären Halogenide $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ ^[6] und Nb_6F_{15} ^[7] (analoge Bromverbindungen sind nicht bekannt), ternäre Verbindungen wie $\text{In}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{15}]$ ^[8] und $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ^[9] sowie quaternäre Verbindungen wie $\text{In}_2\text{Li}_2[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ^[10] und $\text{CsEr}[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ^[11]. Auf die mögliche Existenz eines isolierten trigonal-prismatischen Niobclusters ist bereits hingewiesen worden^[12], und mit $\text{Rb}_3[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}]$ wurde nun erstmals eine solche Verbindung synthetisiert und charakterisiert.

In der Kristallstruktur von $\text{Rb}_3[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}]$ ^[13] sind insgesamt 18 Bromatome an die trigonal-prismatische, schwefelzentrierte Nb_6S -Einheit koordiniert (Abb. 1). Von diesen liegen sechs über

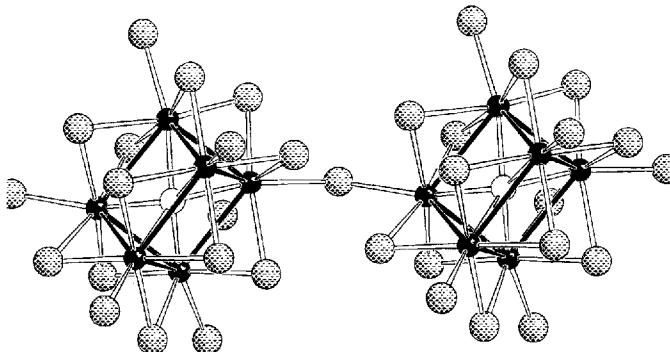


Abb. 1. Verknüpfung der $[\text{Nb}_6\text{SBr}_{18}]^{4-}$ -Einheiten über Bromatome zu Ketten.

den sechs Dreieckskanten des Prismas im Abstand (Nb–Br) von 257–261 pm und weitere sechs über den Vierecksflächen im Abstand von 266–269 pm. Die übrigen sechs Bromatome liegen terminal über den Ecken des Prismas im Abstand von 268–279 pm. Die Anordnung der Bromatome folgt dem Prinzip einer hexagonal-dichtensten Kugelpackung, und die Niobatome besetzen darin – analog zur Nb_3Br_8 -Struktur – Oktaederlücken, aus deren Mitten sie aufeinander zu verschoben sind. Die $[\text{Nb}_6\text{SBr}_{18}]^{4-}$ -Einheiten sind über zwei terminale Bromatome zu Ketten verknüpft, wobei hier der längste der Nb–Br-Abstände (279 pm) lokalisiert ist. Zwischen den Ketten aus Clustermolekülen befinden sich die Rb-Ionen; ein Rb-Ion wird dabei von zwölf Bromatomen annähernd antikuboktaedrisch umgeben.

Der Nb_6 -Cluster hat verzerrt trigonal-prismatische Struktur mit Nb–Nb-Abständen von 328 pm entlang der Viereckskanten (hier und im folgenden sind die Viereckskanten gemeint, die senkrecht zu den Ebenen der Dreiecksflächen stehen). Das Schwefelatom befindet sich nahezu exakt in der Mitte des Prismas (die Nb–S-Abstände betragen etwa 237 pm). Die Nb–Nb-Abstände entlang der Dreieckskanten (295–298 pm, Mittelwert: 297 pm) sind gegenüber denen in Nb_3Br_8 ^[11] um etwa 7–10 pm vergrößert und entsprechen dem für oktaedrischen Niobbromidcluster üblichen Wert^[14]. Die Nb–Nb-Abstände entlang der Viereckskanten sind mit 328 pm gegenüber denen in oktaedrischen Niobclustern ungewöhnlich lang. Daher stellt sich die Frage nach dem Auftreten von Nb–Nb-Wechselwirkungen entlang der Viereckskanten des Prismas.

MO-Berechnungen^[15] an einer $[\text{Nb}_6\text{SBr}_{18}]^{4-}$ -Einheit zeigen, daß die vierzehn dem Cluster für Nb–Nb-Bindungen zur Verfügung stehenden Elektronen sowohl die Nb–Nb-bindenden Orbitale, die die Dreiecke bilden, als auch solche, die den Viereckskanten zugeordnet sind, besetzen. Tatsächlich findet man kleine positive Überlappungspopulationen (Dreieckskanten: 0.25; Viereckskanten: 0.05) zwischen den Niobatomen der Viereckskanten. Ausgehend von der MO-Analyse einer $\text{Nb}_3\text{Br}_{13}^{5-}$ -Einheit

Rb₃[Nb₆SBr₁₇], die erste Verbindung mit einem isolierten trigonal-prismatischen Niobcluster**

Hermann Womelsdorf und H.-Jürgen Meyer*

Die Chemie der reduzierten Niobhalogenide ist reich an Clusterverbindungen mit unterschiedlichen Strukturen. Die Niobatome bilden trigonale (Nb_3Br_8 ^[11]), rautenförmige ($\text{Cs}[\text{Nb}_4\text{Cl}_{11}]$ ^[21]) und tetraedrische (NbSe_4 ^[13]) Cluster, das dominierende Strukturprinzip ist jedoch das des oktaedrischen Niobclusters vom Nb_6X_{12} - (X = F, Cl, Br) und vom Nb_6X_8 -Typ

[*] Priv.-Doz. Dr. H.-J. Meyer, Dipl.-Chem. H. Womelsdorf
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, D-30167 Hannover
Telefax: Int. + 511/762-3006

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. G. Meyer danken wir für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

heit^[12] aus der Nb_3Br_8 -Struktur kann das Energieniveauschema der $[\text{Nb}_6\text{SBr}_{18}]^{4-}$ -Einheit aufgestellt werden. Abbildung 2 veranschaulicht dies und zeigt die aus der Kombination resultierende Aufspaltung der Niob(d)-Energiezustände in – bezüglich der Wechselwirkungen entlang der Viereckskanten – bindende, nicht- und antibindende Zustände in $\text{Rb}_3[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}]$. Ein relativ-

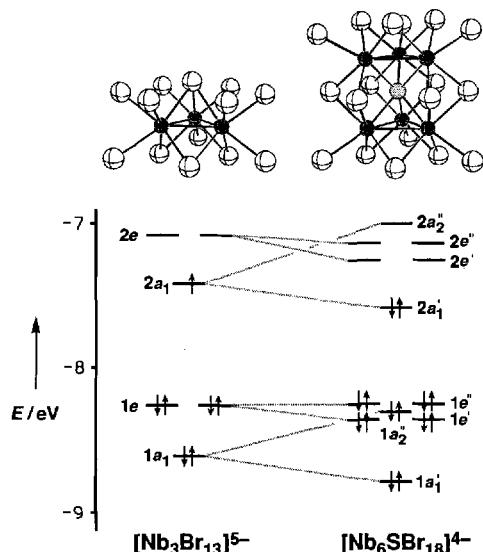
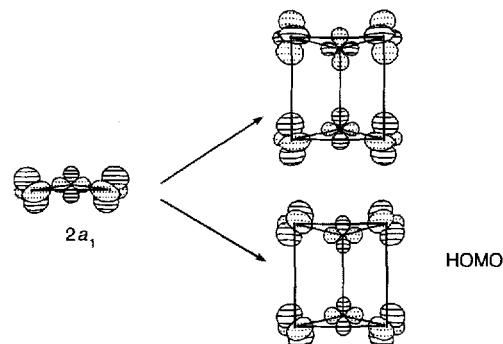


Abb. 2. Vergleich der besetzten d-Energiezustände von $[\text{Nb}_3\text{Br}_{13}]^{5-}$ [12] (links) mit denen von $[\text{Nb}_6\text{SBr}_{18}]^{4-}$ (rechts). Die Energieniveaus sind entsprechend der idealisierten C_{3v} - und D_{3h} -Symmetrie benannt.

ves Maß für die bindenden Nb-Nb-Wechselwirkungen entlang der Viereckskanten ist die Aufspaltung der a_1 -Zustände zweier Nb_3 -Cluster (Abb. 2). Die Kombinationen der $2a_1$ -Orbitale sind in Schema 1 gezeigt.



Schema 1. Die Bildung einer bindenden (HOMO) und einer antibindenden Kombination (oben) aus $2a_1$ -Orbitalen zweier Nb_3 -Einheiten.

Die Nb_3 -Dreiecke der trigonal-prismatischen Einheit werden durch starke Nb-S-Bindungen zusammengehalten, deren Zustände, wie die der Nb-Br-Bindungen, energetisch tiefer als die in Abbildung 2 gezeigten Metallzustände liegen. Schwache Nb-Nb-Bindungen verstärken diesen Zusammenhalt.

Bei zentrierten Clustern wird das interstitielle Atom formal als Elektronendonator oder als Elektronenacceptor betrachtet. Als Beispiel für ersteres sei $\text{Zr}_6\text{CCl}_{14}$ ^[16] genannt. Hier werden die Elektronen des Kohlenstoffatoms zu den Clusterelektronen dazugezählt: 6×4 (Zr)–14 (Cl) + 4 (C) = 14 Elektronen für

Metall-Metall-Bindungen. Bei „elektronenreicherem“ Metallen sind zentrierte Cluster seltener; ein Beispiel ist die trigonal-antiprismatische Mo_6 -Einheit in $\text{Mo}_6\text{O}(\text{OEt})_{18}$ (16 Elektronen)^[17], in der das Sauerstoffzentrum als Elektronenacceptor fungiert. In $\text{Rb}_3[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}]$ beträgt die Zahl der dem Cluster für Metall-Metall-Bindungen zur Verfügung stehenden Elektronen vierzehn (6×5 (Nb) + 3×1 (Rb)–17 × 1 (Br)–2 (S) = 14). Die MO-Betrachtung für $\text{Rb}_3[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}]$ bestätigt dies, da die sieben höchsten besetzten Energiezustände fast ausschließlich aus Nb(d)-Zuständen bestehen, ohne nennenswerte Schwefelanteile. Somit ist das Schwefelatom im Clusterzentrum ein Elektronenacceptor. Dennoch ist anzunehmen, daß das Nb_6 -Prisma ohne das interstitielle Schwefelatom weniger stabil ist als das konkurrierende Oktaeder, wie es in $\text{K}_4[\text{Nb}_6\text{Br}_{18}]$ ^[14] auftritt.

$\text{Rb}_3[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}]$ ist der erste Niobcluster mit einer isolierten trigonal-prismatischen Baueinheit. In der Struktur von Nb_6I_8 ^[18] ist das Strukturprinzip eines trigonal-prismatischen, schwefelzentrierten Niobclusters schon angedeutet. Dort ist das Schwefelatom durch Dreiecksflächen zweier benachbarter Nb_6 -Cluster verzerrt trigonal-prismatisch umgeben.

Experimentelles

$\text{Rb}_3[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}]$ wurde durch Umsetzung von 124 mg RbBr, 74 mg Niob, 345 mg NbBr_3 und 8 mg Schwefel erhalten. Die Edukte wurden in einem Handschuhkasten unter Argon eingewogen und in eine Niobampulle gefüllt, die zugeschweißt und in eine evakuierte Quarzglasampulle eingeschmolzen wurde. Das Reaktionsgemisch wurde über 5 Tage bei 800 °C zur Reaktion gebracht. Man erhielt $\text{Rb}_3[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}]$ als Hauptprodukt (etwa 70%) in Form schwarzer Kristalle. Das restliche Material bestand aus wollartig gewachsenen Kristallen vom $\text{Cs}[\text{Nb}_3\text{Br}_8\text{S}]$ -Typ [19]. $\text{Rb}_3[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}]$ zerstellt sich an Luft kaum und ist auch gegen Feuchtigkeit einige Zeit beständig.

Eingegangen am 23. Februar,
veränderte Fassung am 27. Mai 1994 [Z 6706]

- [1] A. Simon, H. G. von Schnerring, *J. Less Common Met.* **1966**, *II*, 31.
- [2] A. Broll, A. Simon, H. G. von Schnerring, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *367*, 1.
- [3] H. B. Yaich, J. C. Jegaden, M. Potel, M. Sergent, A. K. Rastogi, R. Tournier, *J. Less Common Met.* **1984**, *102*, 9.
- [4] A. Simon, H. G. von Schnerring, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *355*, 295.
- [5] C. Perrin, M. Sergent, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 933.
- [6] A. Simon, H. G. von Schnerring, H. Wöhrle, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 155.
- [7] K.-J. Niehues, H. G. Nieder-Vahrenholz, H. G. von Schnerring, H. Schäfer, *J. Less Common Met.* **1965**, *8*, 95.
- [8] A. Lachgar, H.-J. Meyer, unveröffentlicht.
- [9] A. Simon, H. G. von Schnerring, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *361*, 235.
- [10] A. Lachgar, H.-J. Meyer, *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 15.
- [11] S. Ihmäine, C. Perrin, M. Sergent, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, *45*, 705.
- [12] H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 81.
- [13] Einkristallstrukturdaten von $\text{Rb}_3[\text{Nb}_6\text{SBr}_{17}]$: monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 1712(1)$ Å, $b = 1885.3(7)$ Å, $c = 939.7(5)$ pm, $\beta = 90.77(4)$ °, $V = 3033.4$ Å³, $Z = 4$. Von 7976 gemessenen Reflexen sind 4075 symmetrieeinabhängig, davon sind $1639 F_o > 4\sigma(F_o)$. $R_w(F^2) = 0.13$, $R(F)$ mit $F_o > 4\sigma(F_o) = 0.062$. Bestimmung der Metrik, des Bravais-Typs und Messung der Intensitäten mit einem Vierkreisdiffraktometer Siemens-Stoe-AED-2 ($\text{MoK}\alpha$, $\mu = 294$ cm⁻¹, $2\theta_{\max} = 58^\circ$). Empirische Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit SHELLXS-86, Strukturverfeinerung mit SHELLXL-93. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400496 angefordert werden.
- [14] F. Ueno, A. Simon, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1985**, *41*, 308.
- [15] D. M. Proserpio, C. Mealli, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 399.
- [16] J. D. Smith, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1927.
- [17] J. A. Hollingshead, R. E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7402.
- [18] H.-J. Meyer, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 963.
- [19] H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 863.