

- [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 Geometrieoptimierungen wurden für geschlossenschalige Systeme auf dem RMP2(FC)/6-31G\*-Niveau und für offenschalige Systeme auf dem UMP2(FC)/6-31G\*-Niveau durchgeführt (R = restricted, U = unrestricted, MPn = Møller-Plesset-Störungstheorie n-ter Ordnung). Die für offenschalige Systeme angegebenen MP2-Energien wurden nach Spinprojektion erhalten (PMP2). Nach Spinprojektion betrugen 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,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  -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,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  -538.015310, **3** -997.750710, **4** -997.736351; Nullpunktschwingungsenergien (R/UMP2(FC)/6-31G\*):  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  43.25, **1** 43.49, **2** 42.72,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$  33.86, **3** 33.90, 433.60, **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-Wassermolekülen (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  $1 \times 10^6$  MC-Schritte äquilibriert und dann für  $4 \times 10^6$  Schritte gemittelt. Alle MC-Simulationen wurden mit dem Programmpaket 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.

## Rb<sub>3</sub>[Nb<sub>6</sub>SBr<sub>17</sub>], 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 ( $\text{Nb}_3\text{Br}_8^{[1]}$ ), rautenförmige ( $\text{Cs}[\text{Nb}_4\text{Cl}_{11}]^{[2]}$ ) und tetraedrische ( $\text{NbSeI}^{[3]}$ ) Cluster, das dominierende Strukturprinzip ist jedoch das des oktaedrischen Niobclusters vom  $\text{Nb}_6\text{X}_{12}$ - ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) und vom  $\text{Nb}_6\text{X}_8$ -Typ

( $\text{X} = \text{I}^{[4]}$ ). Im  $\text{Nb}_6\text{X}_{12}$ -Typ kristallisieren die binären Halogenide  $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}^{[6]}$  und  $\text{Nb}_6\text{F}_{15}^{[7]}$  (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<sup>[12]</sup>, 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  $\text{Nb}_6\text{S}$ -Einheit koordiniert (Abb. 1). Von diesen liegen sechs über

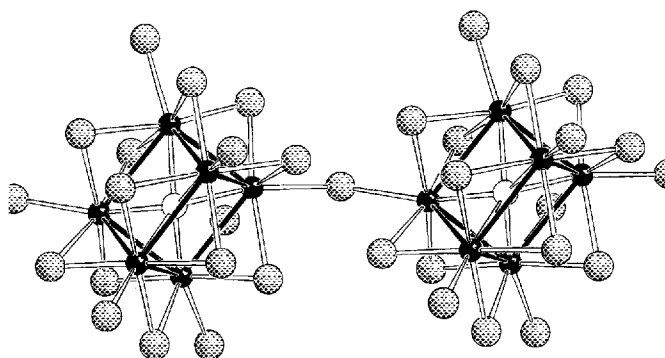


Abb. 1. Verknüpfung der  $[\text{Nb}_6\text{SBr}_{18}]^{4-}$ -Einheiten über Bromatome zu Ketten.

den sechs Dreiecksseiten des Prismas im Abstand ( $\text{Nb}-\text{Br}$ ) 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-dichtesten Kugelpackung, und die Niobatome besetzen darin – analog zur  $\text{Nb}_3\text{Br}_8$ -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 Cluster-molekülen befinden sich die Rb-Ionen; ein Rb-Ion wird dabei von zwölf Bromatomen annähernd antikuboktaedrisch umgeben.

Der  $\text{Nb}_6$ -Cluster hat verzerrt trigonal-prismatische Struktur mit Nb-Nb-Abständen von 328 pm entlang der Vierecksseiten (hier und im folgenden sind die Vierecksseiten 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 Dreiecksseiten (295–298 pm, Mittelwert: 297 pm) sind gegenüber denen in  $\text{Nb}_3\text{Br}_8^{[1]}$  um etwa 7–10 pm vergrößert und entsprechen dem für oktaedrischen Niobbromidcluster üblichen Wert<sup>[14]</sup>. Die Nb-Nb-Abstände entlang der Vierecksseiten 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 Vierecksseiten des Prismas.

MO-Berechnungen<sup>[15]</sup> 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 Orbitalen, die die Dreiecke bilden, als auch solche, die den Vierecksseiten zugeordnet sind, besetzen. Tatsächlich findet man kleine positive Überlappungspopulationen (Dreiecksseiten: 0.25; Vierecksseiten: 0.05) zwischen den Niobatomen der Vierecksseiten. Ausgehend von der MO-Analyse einer  $\text{Nb}_3\text{Br}_8^{5-}$ -Ein-

[\*] Priv.-Doz. Dr. H.-J. Meyer, Dipl.-Chem. H. Womelsdorf  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Callinstr. 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<sup>[12]</sup> aus der Nb<sub>3</sub>Br<sub>8</sub>-Struktur kann das Energieniveauschema der [Nb<sub>6</sub>SBr<sub>18</sub>]<sup>4-</sup>-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 Rb<sub>3</sub>[Nb<sub>6</sub>SBr<sub>17</sub>]. Ein rela-

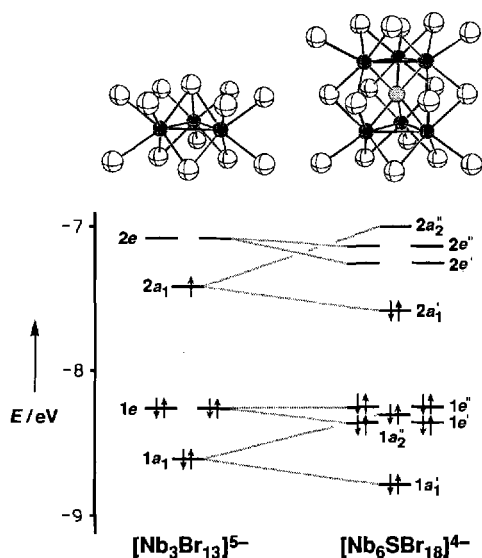
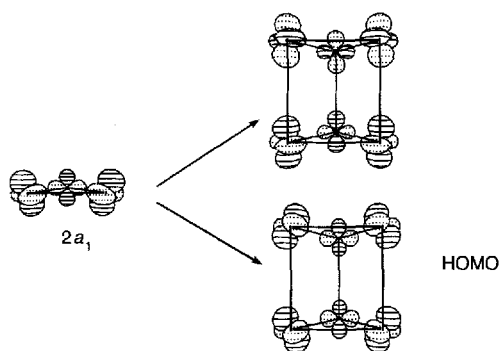


Abb. 2. Vergleich der besetzten d-Energiezustände von [Nb<sub>3</sub>Br<sub>13</sub>]<sup>5-</sup> [12] (links) mit denen von [Nb<sub>6</sub>SBr<sub>18</sub>]<sup>4-</sup> (rechts). Die Energieniveaus sind entsprechend der idealisierten C<sub>3v</sub>- und D<sub>3h</sub>-Symmetrie benannt.

ves Maß für die bindenden Nb-Nb-Wechselwirkungen entlang der Viereckskanten ist die Aufspaltung der a<sub>1</sub>-Zustände zweier Nb<sub>3</sub>-Cluster (Abb. 2). Die Kombinationen der 2a<sub>1</sub>-Orbitale sind in Schema 1 gezeigt.



Schema 1. Die Bildung einer bindenden (HOMO) und einer antibindenden Kombination (oben) aus 2a<sub>1</sub>-Orbitalen zweier Nb<sub>3</sub>-Einheiten.

Die Nb<sub>3</sub>-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 Elektronenakceptor betrachtet. Als Beispiel für ersteres sei Zr<sub>6</sub>CCl<sub>14</sub><sup>[16]</sup> 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 „elektronenreicheren“ Metallen sind zentrierte Cluster seltener; ein Beispiel ist die trigonal-antiprismatische Mo<sub>6</sub>-Einheit in Mo<sub>6</sub>O(OEt)<sub>18</sub> (16 Elektronen)<sup>[17]</sup>, in der das Sauerstoffzentrum als Elektronenakceptor fungiert. In Rb<sub>3</sub>[Nb<sub>6</sub>SBr<sub>17</sub>] 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 Rb<sub>3</sub>[Nb<sub>6</sub>SBr<sub>17</sub>] 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 Elektronenakceptor. Dennoch ist anzunehmen, daß das Nb<sub>6</sub>-Prisma ohne das interstitielle Schwefelatom weniger stabil ist als das konkurrierende Oktaeder, wie es in K<sub>4</sub>[Nb<sub>6</sub>Br<sub>18</sub>]<sup>[14]</sup> auftritt.

Rb<sub>3</sub>[Nb<sub>6</sub>SBr<sub>17</sub>] ist der erste Niobcluster mit einer isolierten trigonal-prismatischen Baueinheit. In der Struktur von Nb<sub>6</sub>I<sub>9</sub>S<sup>[18]</sup> ist das Strukturprinzip eines trigonal-prismatischen, schwefelzentrierten Niobclusters schon angedeutet. Dort ist das Schwefelatom durch Dreiecksflächen zweier benachbarter Nb<sub>6</sub>-Cluster verzerrt trigonal-prismatisch umgeben.

### Experimentelles

Rb<sub>3</sub>[Nb<sub>6</sub>SBr<sub>17</sub>] wurde durch Umsetzung von 124 mg RbBr, 74 mg Niob, 345 mg NbBr<sub>3</sub> 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 Rb<sub>3</sub>[Nb<sub>6</sub>SBr<sub>17</sub>] als Hauptprodukt (etwa 70%) in Form schwarzer Kristalle. Das restliche Material bestand aus wollartig gewachsenen Kristallen vom Cs[Nb<sub>6</sub>Br<sub>7</sub>S]-Typ [19]. Rb<sub>3</sub>[Nb<sub>6</sub>SBr<sub>17</sub>] zersetzt 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 Schnering, *J. Less Common Met.* **1966**, *11*, 31.
- [2] A. Broll, A. Simon, H. G. von Schnering, 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 Schnering, 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 Schnering, H. Wöhrle, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 155.
- [7] K.-J. Niehues, H. G. Nieder-Vahrenholz, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *J. Less Common Met.* **1965**, *8*, 95.
- [8] A. Lachgar, H.-J. Meyer, unveröffentlicht.
- [9] A. Simon, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *361*, 235.
- [10] A. Lachgar, H.-J. Meyer, *J. Solid State Chem.* **1994**, *110*, 15.
- [11] S. Ihmame, 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 Rb<sub>3</sub>[Nb<sub>6</sub>SBr<sub>17</sub>]: monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), *a* = 1712(1), *b* = 1885.3(7), *c* = 939.7(5) pm, *β* = 90.77(4)°, *V* = 3033.4 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4. Von 7976 gemessenen Reflexen sind 4075 symmetrieunabhängig, davon sind 1639 *F*<sub>o</sub> > 4σ(*F*<sub>o</sub>). *R*<sub>w</sub>(*F*<sup>2</sup>) = 0.13, *R*(*F*) mit *F*<sub>o</sub> > 4σ(*F*<sub>o</sub>) = 0.062. Bestimmung der Metrik, des Bravais-Typs und Messung der Intensitäten mit einem Vierkreisdiffraktometer Siemens-Stoe-AED-2 (MoKα, *μ* = 294 cm<sup>-1</sup>, 2θ<sub>max</sub> = 58°). Empirische Absorptionskorrektur, Strukturlösung mit SHELXS-86, Strukturverfeinerung mit SHELXL-93. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung 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. Prosperio, 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.