

Ein Iridium-stabilisiertes, formal neutrales Te_{10} -Molekül mit Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindung**

Anja Günther, Martin Heise, Frank R. Wagner* und Michael Ruck*

Im Gegensatz zu den leichteren Homologen Schwefel und Selen sind molekulare Allotrope von Tellur bislang nicht bekannt. Mit $\text{Cs}_3\text{Te}_6(\text{Te}_8)_2^{[1]}$ und $\text{Cs}_4\text{Te}_{20}(\text{Te}_8)^{[2]}$ wurde erstmals gezeigt, dass kronenförmige Te_8 -Ringe durch Einbettung in Kristallstrukturen stabilisiert werden können. Nachfolgend wurden homonukleare Spezies, wie Te_4 in $[\text{Te}_4\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]^{[3]}$ oder Te_6 in $\text{Re}_6\text{Te}_{10}\text{Cl}_6(\text{Te}_6)^{[4]}$ und $(\text{AgI})_2(\text{Te}_6)^{[5]}$ gefunden. Ein neuer Bindungsmodus, in dem formal neutrale Tellurmoleküle als Elektronenpaardonoren gegenüber elektronenreichen Übergangsmetallen fungieren, liegt in den Koordinationspolymeren $[\text{Ru}(\text{Te}_9)](\text{InCl}_4)_2$, $[\text{Ru}(\text{Te}_8)]\text{Cl}_2$ und $[\text{Rh}(\text{Te}_6)]\text{Cl}_3$ vor.^[6] Eine mannigfaltige Strukturchemie entwickelt Tellur in seinen polyanionischen^[7] und polykationischen^[8] Formen, in denen die Telluratome die Fähigkeit zur Ausbildung von 3-Zentren-4-Elektronen(3z-4e)-Bindungen demonstrieren. Solche „hypervalenten“ Atome finden sich z. B. in den Polyanionen Te_5^{6-} ,^[8] $^{1\infty}[\text{Te}_3^{2-}]^{[7a]}$ und $(\text{TePh})^{3-}$,^[9] in dem Polykation $^{1\infty}[\text{Te}_7^{2+}]^{[10]}$ oder in ausgedehnten Strukturen wie $\beta\text{-TeI}^{[11]}$ und $(\text{Te}_2)_2\text{I}_2^{[12]}$ (Abbildung 1).

Mit $\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Cl}_{14}$ (**1**) konnte eine tellurreiche Verbindung isoliert werden, die ein ungeladenes Te -Molekül mit 3z-4e-Bindung enthält. **1** wurde in hoher Ausbeute durch die Reaktion von Ir, Te und TeCl_4 bei 250 °C erhalten. Die Einkristallstrukturanalyse ergab eine triklinische Packung von C_7 -symmetrischen $(\text{Te}_{10})[\text{Ir}(\text{TeCl}_4)(\text{TeCl}_3)]_2$ -Clustern (Abbildung 2 und S1). Das zentrale Te_{10} -Molekül koordiniert zwei Ir^{III} -Kationen, von denen jedes zusätzlich zwei terminale Chloridotellurat(II)-Liganden bindet.

Die zentrale Tricyclo[5.1.1.1^{3,5}]-Einheit besteht aus zwei Te_4 -Ringen (Te1 bis Te4), die durch zwei lineare Te-Brücken (Te5) verbunden sind. Die Te-Te-Abstände innerhalb der gefalteten Te_4 -Ringe (277.88(6)–281.92(6) pm) sind etwas länger als die entsprechenden Bindungen im bikonkaven Polykation Te_8^{4+} , Tricyclo[3.1.1.1^{3,4}]octatellur(4+), dessen

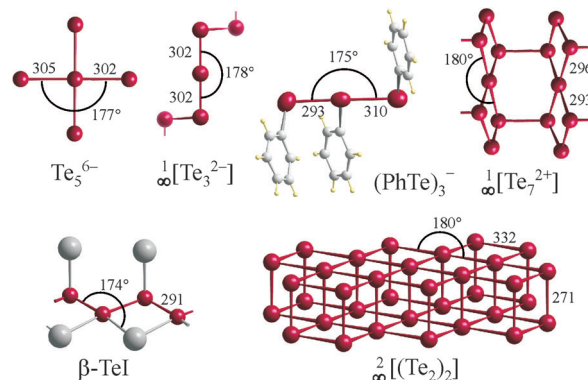


Abbildung 1. Beispiele für Te-Spezies mit 3z-4e-Bindung (Abstände in pm).

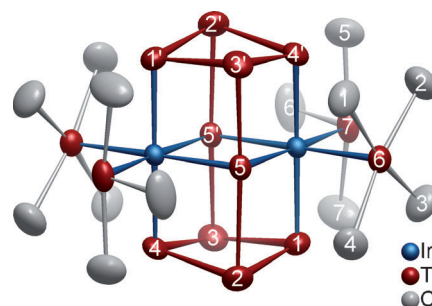


Abbildung 2. Der molekulare Komplex $(\text{Te}_{10})[\text{Ir}(\text{TeCl}_4)(\text{TeCl}_3)]_2$. Die Ellipsoide umfassen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

Te_4 -Ringe direkt miteinander verknüpft sind ($d_{\text{Te-Te}} = 277.4 \text{ pm}$).^[10]

In dem asymmetrischen, nahezu linearen Fragment $\text{Te}_2\text{-Te}_5\text{-Te}_3'$ sind die Atomabstände weitaus größer [$\text{Te}_2\text{-Te}_5$: 293.73(5), $\text{Te}_5\text{-Te}_3'$: 307.17(5) pm; Bindungswinkel 172.78(1)°] und entsprechen einer 3z-4e-Bindung, wie sie für I_3^- diskutiert wird.^[13] Ein Bindungslänge-Bindungsstärke-Vergleich für das lineare Te_3 -Fragment ergibt Bindungswerten von 0.62 und 0.43.^[14] Diese Art der Bindung wird qualitativ durch ein MO-Modell beschrieben, bei dem jeweils eine Teilbindung zwischen einem äußeren und dem mittleren Atom resultiert und die negative Ladung den äußeren Atomen zugerechnet wird.^[15] Alternativ wird diese Bindungssituation durch die Überlagerung zweier asymmetrischer mesomerer Formen wiedergegeben (Abbildung 3, oben).

Unter Berücksichtigung der 3z-4e-Bindungen (Abbildung 3, unten) und der (8–N)-Regel erhält man für die zwei linear koordinierten Te_5 ein $(2 \times \frac{1}{2})$ -bindiges Te^- , für die dreifach koordinierten Te_2 und Te_3 ein $(2 + \frac{1}{2})$ -bindiges $\text{Te}^{+0.5}$ und für die beiden zweifach koordinierten Te_1 und Te_4

[*] A. Günther, M. Heise, Prof. Dr. M. Ruck
Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie
Technische Universität Dresden, 01062 Dresden (Deutschland)
E-Mail: michael.ruck@tu-dresden.de

Dr. F. R. Wagner, Prof. Dr. M. Ruck
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)
E-Mail: wagner@cpfs.mpg.de

[**] Wir danken Dr. S. Hoffmann (MPI-CPFS) für die TG-MS-Messung und Dr. W. Schnelle (MPI-CPFS) für die Messungen der magnetischen Suszeptibilität und des elektrischen Widerstands. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201102321> zu finden.

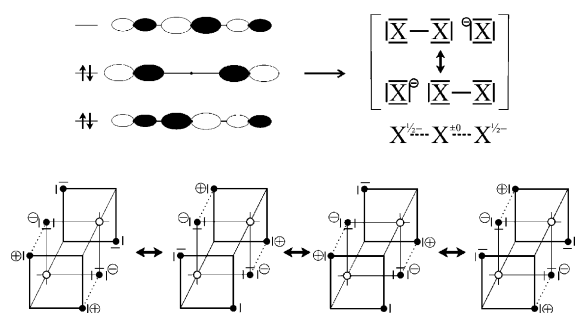


Abbildung 3. 3z-4e-Bindung: oben: MO-Schema und Darstellung der Valenzbindungen; Ladungen für die Trihalogenide X_3^- ; das entsprechende Tritellurid ist Te_3^{4-} mit $X = Te^-$; unten: die Resonanz zweier 3z-4e-Bindungen in **1**; schwarze Kugeln: Te-Atome der Te_3 -Einheit, weiße Kugeln: Ir.

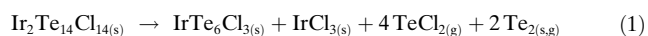
ein Te^0 . In Summe präsentiert sich die $(Te^{+0.5})_4(Te^0)_4(Te^-)_2$ -Einheit als ein formal ungeladenes Molekül. Ein ladungsneutrales Te_{10} -Molekül wird ebenfalls erhalten, wenn eine alternative Abzählregel herangezogen wird,^[10] bei der die linear koordinierten Te5-Atome als zweibindige Te^{2-} und die dreibindigen Te2- und Te3-Atome als Te^+ betrachtet werden; das entspricht der Formulierung $(Te^+)_4(Te^0)_4(Te^{2-})_2$. Dieser Formalismus impliziert ein Te^{2-} , das isoelektronisch zu Xe ist und dem I^- in der Mitte von I^{3-} entspricht.^[16] Dies ist allerdings keine realistische Beschreibung der Bindungsverhältnisse und würde zudem dazu führen, dass aufgrund der zusätzlichen homoatomaren Bindung der „endständigen“ Te-Atome diese weniger geladen wären als die mittleren Atome, was im Gegensatz zu I^{3-} oder Te_3^{4-} stünde (Abbildung 3).^[17]

3z-4e-Bindungen liegen auch in den quadratisch-planaren $[Te^{+II}Cl_4]^{2-}$ - und den T-förmigen $[Te^{+II}Cl_3]^-$ -Gruppen (Te-Cl: 233.8(2)–275.9(2) pm) vor. Die Cl-Atome, die an den längeren Te^{+II} -Cl-Bindungen beteiligt sind, wechselwirken zusätzlich mit Atomen der Te_{10} -Einheit ($TeCl_3 \cdots Te$: 292.4(1)–332.0(2) pm). Derartige Chloridotellurat(II)-Liganden sind bereits aus Clusterverbindungen des Rheniums bekannt, z. B. aus $[(Re_6Te_8)(Te_6)(TeCl_3)_2]$.^[18]

In **1** koordinieren vier Te-Atome der Te_{10} -Einheit und zwei der Chloridotellurat-Liganden an jedes Ir-Atom; die leicht verzerrten Koordinationsoktaeder sind kantenverknüpft. Die Ir-Te-Abstände (263.6(8)–269.1(8) pm) sind ähnlich wie in $Ir^{III}Te_2$ (KZ = 6; 265 pm).^[19] Da alle koordinierenden Te-Atome als Elektronenpaardonoren agieren, ist die 18-Elektronen-Regel für ein Ir^{III} erfüllt, und **1** kann formuliert werden als $(Te_{10})^{\pm 0}[Ir^{III}(Te^{+II}Cl_4)(Te^{+II}Cl_3)]_2$.

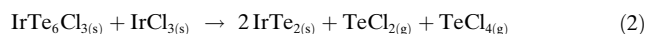
Im Einklang mit diesen Überlegungen präsentiert sich **1** als ein diamagnetischer Halbleiter mit einer sehr kleinen Bandlücke von etwa 0.1 eV (Abbildung S3). Die magnetische Suszeptibilität zeigt nahezu keine Abhängigkeit von der Feldstärke (0.1 T $\leq \mu_0 H \leq 7$ T) im Bereich von 50 bis 400 K (Abbildung S4).

Beim Erhitzen im Argon-Strom zersetzt sich **1** bei etwa 540 K (Abbildung S5) nach Gleichung (1).



$[Ir(Te_6)]Cl_3$ ist isostrukturell zu dem eindimensionalen

Koordinationspolymer $[Rh(Te_6)]Cl_3$.^[6] Bei höheren Temperatur schließen sich zwei weitere Abbaustufen an, die zum Endprodukt $IrTe_2$ führen [Gl. (2) und Abbildung S6].



Zur Untersuchung der chemischen Bindung wurden quantenchemische Rechnungen auf DFT/B3PW91^[20]-Niveau am isolierten Molekül aus **1** (experimentelle Struktur) durchgeführt. Die Bindungssituation wurde im Ortsraum analysiert auf der Grundlage der topologischen Betrachtung der Elektronendichte, welche die QTAIM-Atombassins (Quantentheorie von Atomen in Molekülen^[21]) liefert, und des Elektronen-Lokalisierbarkeitsindikators (ELI-D),^[22] der Bassins für Bindungen und freie Elektronenpaare liefert. Für den vorliegenden Fall einer nicht spinpolarisierten Eindeterminantenwellenfunktion weist ELI-D die gleichen Positionen und Typen der kritischen Punkte (z. B. lokale Maxima)^[22c] auf wie die bekanntere Elektronen-Lokalisierungsfunktion ELF.^[23] Zur Analyse der homoatomaren Te-Bindungen wurde der Delokalisierungsindex zwischen den QTAIM-Atomen eingesetzt.^[24] Er stellt das Ortsraum-Analogon zur Definition der Bindungsordnung nach dem Wiberg- und dem Bindungs-Index nach Mayer dar.^[25]

Sechs lokale ELI-D-Maxima (Attraktoren) in der Valenzregion zwischen dem Ir- und seinen sechs koordinierenden Te-Atomen bestätigen das Vorliegen kovalenter Ir-Te-Bindungen (Abbildung 4). Die Lage der ELI-D-Attraktoren innerhalb der QTAIM-Te-Atome zeigt den polar-dativen Charakter der Bindung $Te \rightarrow Ir$ an. Für die von QTAIM gesteuerte, ELI-basierte Oxidationszahl ELIBON (ELI-based oxidation number)^[26] von Ir sind nur die elektronischen Populationen der inneren Schalen zu zählen, während die Populationen der dativen Elektronenpaare vollständig dem Te-Atom zugewiesen werden. Mit den gefundenen 15.0 Elektronen in der fünften Atomschale von Ir wird eine ELIBON von +2.0 erhalten. Zieht man in Betracht, dass für $[Ir^{III}Cl_6]^{3-}$ (O_h -Symmetrie, $d(Ir-Cl) = 249$ pm, low spin; optimiert mit DFT/B3PW91 und den gleichen Basissätzen wie für die Titelverbindung) eine ELIBON von +1.6 erhalten wird – was

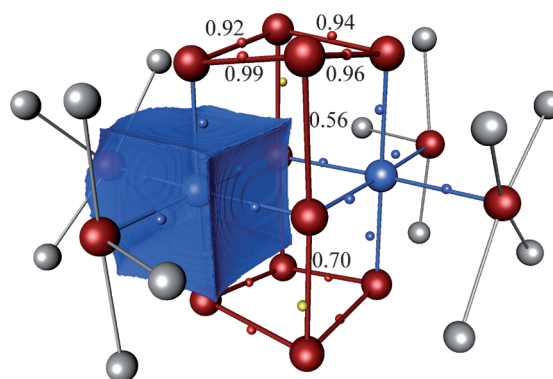


Abbildung 4. Chemische Bindung in **1**. ELI-D-Attraktoren für Te-Ir- (kleine blaue Kugeln) und Te-Te Bindungen (rot, gelb). Das QTAIM-Bassin von Ir (blau, transparent) beinhaltet nicht den Te-Ir-ELI-D-Attraktor. DI-Werte sind für alle unterschiedlichen Te-Te-Bindungen angegeben.

die starke Tendenz zum unvollständigen Ladungstransfer aus der Region der vorletzten Schale klar belegt – so liegt ein ELIBON-Wert von 2.0 im Bereich dessen, was man für ein Ir-Atom in der Oxidationsstufe + III erwartet.

Die Anteile der Bassin-Populationen der dativen Elektronenpaare von Te innerhalb des QTAIM-Ir-Atoms (ermittelt mit der ELI-D/QTAIM-Intersektionsprozedur^[27]) betragen 20 bis 23 %, was eine recht polare Bindung anzeigt.^[27] Die Summe der Ladungen, die auf diese Weise von den Elektronenpaaren der Te-Liganden auf das Ir^{III}-Kation übertragen werden, beträgt 2.4 Elektronen.

Unter den koordinierenden Te-Atomen ist Te5 das elektronenreichste ($Q_{\text{eff}} = +0.37$), dicht gefolgt von Te1 und Te4 ($Q_{\text{eff}} = +0.44$ und $+0.51$) und schließlich Te7 und Te6 der Chloridotellurat-Liganden ($Q_{\text{eff}} = +1.10$ und $+1.11$). Diese Reihenfolge stimmt mit den oben zugewiesenen Oxidationsstufen überein. Die nicht an Ir koordinierenden Atome Te2 und Te3 weisen die geringste Ladung auf, was aber keinen Widerspruch zur (8–N)-Zählweise darstellt, weil diese koordinative E→M-Bindungen nicht berücksichtigt.

Die 2z-2e-Bindungen innerhalb des Te₄-Rings werden eindeutig durch Attraktoren der ELI-D angezeigt. Aufgrund der fraktionellen Bindungsordnung und erheblicher elektrostatischer Bindungsanteile^[16] stellt jedoch die potenzielle 3z-4e-Bindung im linearen Te₃-Fragment ein schwieriges Gebiet für eine reine ELI-D-Bindungsanalyse auf dem angewendeten DFT-Niveau dar. Für die prototypische 3z-4e-Bindung im symmetrischen Anion I₃[–] wird ein nur schwach ausgeprägter ELI-D-Attraktor (mit nur sehr kleinen negativen Krümmungen in den transversalen Richtungen) nahe am terminalen Atom gefunden. Bei leicht asymmetrischen Verzerrungen können diese Attraktoren, auch abhängig vom verwendeten DFT-Funktional (siehe die Hintergrundinformationen), schnell verschwinden. Das für die Untersuchung ausgewählte Funktional B3PW91 zeigt einen ELI-D-Attraktor nur für die kürzere Bindung Te2–Te5.^[28]

Die uneingeschränkte Optimierung (DFT/BLYP) für das Molekül **1** ergibt eine Struktur mit D_{2h}-Symmetrie (**1'**, Abbildung S7), die eine 45°-Drehung der ursprünglichen TeCl₄-Einheit um die Ir–Te6-Bindungsachse aufweist, sodass das Atom Cl2 die beiden Atome Te6 und Te7 symmetrisch verbrückt. Diese Variante wird im Festkörper vermutlich aufgrund von Packungseffekten nicht gefunden. Der wichtigste strukturelle Effekt im Hinblick auf die Bindungsdiskussion stellt die Symmetrisierung der 3z-4e-Bindung mit $d(\text{Te}–\text{Te}) = 308$ pm dar. Jedoch auch nach Relaxation dieser Struktur unter Verwendung des B3PW91-Funktionals, wodurch sich die 3z-4e-Bindung auf 299 pm verkürzt, zeigt ELI-D nicht die erwarteten lokalen Maxima für diese Bindungen. Hierbei kann es sich um ein lokales Korrelationsdefizit handeln, das sich in der Region auswirkt, wo die ELI-D-Maxima erwartet werden.

Eine topologische Alternative zur Definition einer effektiven kovalenten Bindungsordnung stellt der Delokalisierungsindex (DI) zwischen den QTAIM-Atomen dar.^[24] Der DI wird aus Integralen über makroskopische Raumbereiche (den QTAIM-Atomen) berechnet und ist daher vermutlich weniger von lokalen Korrelationsdefekten betroffen. Tatsächlich wurde er erfolgreich in einer systematischen Orts-

raum-Studie von 3z-4e-Bindungen auch am symmetrischen Cl₃[–]-Anion auf DFT/B3LYP-Niveau angewendet, wobei ein DI von $\delta(\text{Cl}_{\text{term}}–\text{Cl}_{\text{mid}}) = 0.79$ erhalten wurde.^[30] Für die Te₃-Fragmente in **1** werden mit $\delta(\text{Te2}–\text{Te5}) = 0.70$ und $\delta(\text{Te5}–\text{Te3}') = 0.56$ (Abbildung 4) etwas geringere Werte erhalten, die den eingangs berechneten empirischen Bindungswerten aber recht nahe kommen. Im Falle der symmetrischen 3z-4e-Bindung in der optimierten Struktur **1'** resultiert $\delta(\text{Te2}–\text{Te5}) = 0.65$. Die Vorstellung einer 3z-4e-Bindung wird auch bestätigt durch den vergleichsweise hohen DI $\delta(\text{Te2}–\text{Te3}') = 0.14$ (0.15 für **1'**). Für die kovalenten 2z-2e-Bindungen in den Te₄-Ringen werden DIs zwischen 0.92 und 0.99 in **1** (0.93 in **1'**) gefunden. Aus diesen Gründen kann das Te₁₀-Molekül definitiv als eine Einheit im Molekül von **1** identifiziert werden.

Nichtsdestotrotz spielen die Ir-Atome die entscheidende Rolle zur Stabilisierung der Te₁₀-Einheit. Eine Strukturoptimierung (DFT/B3PW91) des D_{2h}-symmetrischen Te₁₀-Fragments aus der Struktur von **1'** liefert ein schwingungsinstabiles Molekül sehr ähnlicher Struktur mit nahezu linearen 3z-4e-Bindungen und $d(\text{Te2}–\text{Te5}) = 291$ pm (Abbildung S7). Die effektiven Ladungen sind nun nicht mehr durch eine Ir-Koordination beeinflusst und folgen dem konzeptionellen Trend aus Abbildung 3 (unten): $Q_{\text{eff}}(2.5b)\text{Te}^{0.5+} > (2b)\text{Te}^0 > (1b)\text{Te}^-$ mit Werten von $+0.09 > -0.05 > -0.08$. Eine entsprechende Strukturoptimierung des Te₁₀-Fragments aus der experimentellen Struktur **1** (C_i-Symmetrie) führt zum Aufbrechen der 3z-4e-Bindungen. Die beiden identischen, ungeladenen Te₅-Bruchstücke bestehen jeweils aus einem Te₄-Ring mit einer *exo*-Bindung (Abbildung S7), sind also als (Te⁰)₃(Te⁺)(Te[–]) zu formulieren. Hieraus wird ersichtlich, dass die Ir-Atome die geometrische und elektronische Struktur des Te₁₀-Liganden spezifisch zur Bildung der beobachteten 3z-4e-Bindung treiben.

Experimentelles

Die Einwaage der Ausgangsverbindungen erfolgte in einem mit Argon befüllten Handschuhkasten (M. Braun; c(O₂) < 1 ppm, c(H₂O) < 1 ppm). Schwarze Kristalle von **1** konnten in hoher Ausbeute durch die Reaktion von Ir (99.9 %, Chempur), Te (99.999 %, Fluka) und TeCl₄ (99.9 %, Strem, zweimal sublimiert) im molaren Verhältnis von 1:5.6:2.6 in Quarzglasampullen erhalten werden ($l = 120$ mm, $d = 15$ mm). Die Ampullen wurden auf 250 °C innerhalb von 12 h erhitzt, bei dieser Temperatur sieben Tage belassen und abschließend in 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Überschuss von TeCl₄ wurde durch Waschen mit absolutem Ethanol entfernt. Die Verbindung zeigt sich luftstabil und inert gegen Wasser und alkoholische Lösungsmittel.

Das Pulverbeugungsdiagramm (Abbildung S2) wurde mit einem STOE-STADI-P-Pulverdiffraktometer (Cu_{Kα1}-Strahlung, $\lambda = 154.056$ pm) aufgenommen. Die Datensammlung von Reflexintensitäten wurde mit einem Vierkreisdiffraktometer Kappa APEX II (Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm) bei 293(2) K vorgenommen. Die numerische Absorptionskorrektur^[31] wurde auf Grundlage einer optimierten Kristallgestaltbeschreibung^[32] durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden.^[33] Zum Abschluss der Strukturverfeinerung gegen F_o^2 wurden für alle Atome anisotrope Auslenkungsparameter eingeführt (Tabelle S1). Strukturgrafiken wurden mit Diamond erstellt.^[34]

1: [Ir₂(Te₁₀)](TeCl₄)₂(TeCl₃)₂; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 916.30(7)$, $b = 1002.16(7)$, $c = 1125.92(9)$ pm, $\alpha = 69.34(0)^\circ$, $\beta =$

66.94(1)°, $\gamma = 66.86(1)^\circ$, $V = 850.23(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 1$; $\rho_{\text{ber.}} = 5.21 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 20.7 \text{ mm}^{-1}$; $2\theta_{\text{max}} = 71.98^\circ$; 27373 gemessene, 7954 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.066$, $R_\sigma = 0.057$; 137 Parameter; Extinktionsparameter $x = 1.5(1) \times 10^{-5}$; $R_1(5864 F_o > 4\sigma(F_o)) = 0.036$, $wR_2(\text{alle } F_o) = 0.054$, $\text{GooF} = 1.15$, min./max. Restelektronendichte: $-2.68/2.54 \text{ e} \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-422863 erhalten werden.

Die quantenchemischen Berechnungen wurden an der molekularen Einheit $[\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Cl}_{14}]$ von **1** durchgeführt, welche den Inhalt der Elementarzelle wiedergibt, aber und nicht durch Atome von benachbarten Elementarzellen koordiniert wird. Ausgehend von der experimentellen Struktur wurde eine vollständige Strukturoptimierung des Moleküls $\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Cl}_{14}$ mit dem Programm ADF^[35] auf skalarrelativistischem Niveau (ZORA^[36]) durchgeführt. Hierbei wurden das Funktional DFT/BLYP^[37] und die TZ2P All-Elektronen-, „Frozen-Core“-Basissätze (Ir: [Kr]4d¹⁰, Te: [Kr], Cl: [Ne]) verwendet. Die Wellenfunktion für die experimentelle Struktur wurde aus einer DFT/B3PW91^[20]-Rechnung mit dem Programm Gaussian^[38] berechnet. Hierbei wurden folgende (quasi)-relativistischen „Small-Core“-Pseudopotentiale und Basissätze verwendet: Ir ECP-60MWB mit (8s7p6d2f)/[6s5p3d2f]-Basissatz,^[39] Te ECP-28MDF mit VTZ (12s11p9d1f)/[5s4p3d1f]-Basissatz^[40] und Cl ECP-MWB10 und (4s5p)/[2s3p]-Basissatz.^[41] Nachoptimierungen mit DFT/B3PW91 einer voroptimierten (DFT/BLYP, siehe oben) Struktur von $\text{Ir}_2\text{Te}_{14}\text{Cl}_{14}$ sowie des Te_{10} -Fragments aus der experimentellen Struktur **1** wurden mit den gleichen Basissätzen und Pseudopotentialen durchgeführt. Sondierende Berechnungen an dem symmetrischen I_3^- (Strukturoptimierung und Einzelrechnungen an linear verzerrten Varianten mit nachfolgenden QTAIM-, ELI-D- und DI-Analysen; siehe die Hintergrundinformationen) wurden durchgeführt mit dem Pseudopotential ECP-28MDF und dem VTZ-Basissatz (15s13p11d1f)/[5s4p3d1f].^[42] Hierbei wurden verschiedene Funktionale wie DFT/B3PW91 und BLYP verwendet. In einer vergleichenden Studie hatte sich das ausgesuchte Funktional (B3PW91) als am besten geeignet zur Berechnung der Struktur und der spektroskopischen Konstanten von I_2 und I_3^- erwiesen.^[43] ELI-D und Elektronendichte wurden auf einem äquidistantem Gitter mit einer Maschenweite von 0.05 Bohr mit dem Program DGrid berechnet.^[44] Die topologische Analyse der beiden skalaren Felder, die Integration der Elektronendichte in den Bassins, die ELI-D/QTAIM-Intersektion und die Berechnung des DI wurden ebenfalls mit DGrid durchgeführt.

Eingegangen am 4. April 2011,
veränderte Fassung am 27. Mai 2011

Stichwörter: Clusterverbindungen · Iridium · Mehrzentrenbindungen · Quantenchemische Rechnungen · Tellur

- [1] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 490–492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 450–451.
- [2] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Chem. Commun.* **1996**, 607–608.
- [3] O. Blacque, H. Brunner, M. M. Kubicki, B. Nuber, B. Stubenhofer, J. Wachter, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 361–363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 352–353.
- [4] Yu. Mironov, M. A. Pell, J. A. Ibers, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2999–3001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2854–2856.
- [5] H. J. Deiseroth, M. Wagener, E. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4755–4758.

- [6] A. Günther, A. Isaeva, A. I. Baranov, M. Ruck, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6382–6388.
- [7] a) C. Graf, A. Assoud, O. Mayasree, H. Kleinke, *Molecules* **2009**, *14*, 3115–3131; b) D. M. Smith, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200–202*, 187–205.
- [8] a) B. Eisenmann, H. Schwerer, H. Schäfer, *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18*, 383–387.
- [9] A. C. Hillier, S. Liu, A. Sella, M. R. J. Elsegood, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2918–2920; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2745–2747.
- [10] a) J. Beck, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 55–70; b) S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 397–481.
- [11] R. Kniep, D. Mootz, A. Rabenau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *422*, 17.
- [12] R. Kniep, H. Beister, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 399–400; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 393–394.
- [13] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1649–1684.
- [14] N. E. Brese, M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 192–197.
- [15] a) G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 446–448; b) R. J. Hach, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4321–4324.
- [16] G. A. Landrum, N. Goldberg, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3605–3613.
- [17] P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 781–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 759–772.
- [18] Y. V. Mironov, V. E. Fedorov, *J. Struct. Chem.* **2000**, *40*, 959–974.
- [19] E. F. Hockings, J. G. White, *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 1042–1045.
- [20] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671–6687.
- [21] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.
- [22] a) M. Kohout, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *97*, 651–658; b) M. Kohout, *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 43–54; c) F. R. Wagner, V. Bezugly, M. Kohout, Yu. Grin, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5724–5741; d) F. R. Wagner, M. Kohout, Yu. Grin, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9814–9828.
- [23] A. D. Becke, K. D. Edgcombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.
- [24] a) J. G. Angyan, M. Loos, I. Mayer, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5244–5248; b) R. F. W. Bader, A. Streitwieser, A. Neuhaus, K. E. Laidig, P. Speers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4959–4965; c) X. Fradera, M. A. Austen, R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 304–314.
- [25] a) K. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096; b) I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270–274.
- [26] a) I. Veremchuk, T. Mori, Yu. Prots, W. Schnelle, A. Leithe-Jasper, M. Kohout, Yu. Grin, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1983–1991; b) P. Höhn, S. Agrestini, A. Baranov, S. Hoffmann, M. Kohout, F. Nitsche, F. R. Wagner, R. Kniep, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3347–3351.
- [27] a) G. Jansen, M. Schubart, B. Findeis, L. Gade, I. J. Scowen, M. McPartlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7239–7251; b) S. Raub, G. Jansen, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *106*, 223–232.
- [28] Die adäquate Lösung für derartige Korrelationsprobleme wäre die Verwendung von multikonfigurativen MCSCF- oder CAS-Methoden. Die Kombination dieser wellenfunktionsbasierten Methoden mit Ortsraum-Bindungsindikatoren wie ELI-D ist kürzlich anhand der acht dimeren Moleküle Li_2 bis Ne_2 demonstriert worden.^[29]
- [29] a) V. Bezugly, M. Kohout, F. R. Wagner, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 1504–1519; b) V. Bezugly, M. Kohout, F. R. Wagner, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31*, 2273–2285.
- [30] J. Molina Molina, J. A. Dobado, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 328–337.

- [31] Stoe & Cie GmbH, *X-RED 32 1.01, Data Reduction Program*, Darmstadt, **2001**.
- [32] Stoe & Cie GmbH, *X-SHAPE 1.06, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction Program*, Darmstadt, **1999**.
- [33] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [34] K. Brandenburg, *Diamond 3.2g, Crystal and Molecular Structure Visualization*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2011**.
- [35] ADF2009.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit Amsterdam, Niederlande, <http://www.scm.com>.
- [36] a) E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610; b) E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783–9792; c) E. van Lenthe, A. E. Ehlers, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943–8953.
- [37] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [38] M. J. Frisch et al., Gaussian09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009** (vollständiges Zitat in den Hintergrundinformationen).
- [39] a) D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141; b) J. M. L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3408–3420.
- [40] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11113–11123.
- [41] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441.
- [42] K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figgen, H. Stoll, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13877–13883.
- [43] S. B. Sharp, G. I. Gellene, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 2192–2197.
- [44] M. Kohout, *DGrid 4.6*, Radebeul, **2011**.