

DIE KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON $\text{Fe}_3\text{Te}_2(\text{CO})_9$

HERBERT SCHUMANN *, MICHAEL MAGERSTÄDT und JOACHIM PICKARDT

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-100 Berlin (B.R.D.)

(Eingegangen den 21. Juni 1982)

Summary

The crystal and molecular structure of $\text{Fe}_3\text{Te}_2(\text{CO})_9$ has been determined by X-ray diffraction analysis. The compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with a 952.5(4), b 1314.3(8), c 694.7(2) pm, α 95.27(4), β 112.78(3), γ 81.44(4)° and $Z = 2$ ($R = 0.036$, using 2079 reflections).

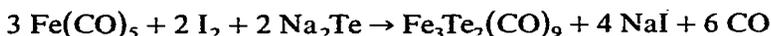
Zusammenfassung

Die Kristall- und Molekülstruktur von $\text{Fe}_3\text{Te}_2(\text{CO})_9$ wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit a 952.5(4), b 1314.3(8), c 694.7(2) pm, α 95.27(4), β 112.78(3), γ 81.44(4)° und $Z = 2$ ($R = 0.036$ unter Verwendung von 2079 Reflexen).

Einleitung

1958 konnten Hieber und Gruber [1] durch Ansäuern einer Lösung von Kaliumtetracarbonylferrat und Tellurdioxyd in verdünnter NaOH schwarzgraue Kristalle der Zusammensetzung $\text{Fe}_3\text{Te}_2(\text{CO})_9$ erhalten. Aufgrund der IR-Spektren dieser Kristalle wurde ihnen die Struktur einer trigonalen Bipyramide aus drei $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten und zwei Telluratomen zugeschrieben, wobei CO-Brücken eindeutig ausgeschlossen werden konnten. Lesch und Rauffuss [2] konnten diese Annahme durch IR-spektroskopische Messungen bestätigen und sie stellten darüber hinaus fest, dass im ^{125}Te -NMR-Spektrum der Verbindung für beide Telluratome nur ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 1123 ppm gegen externes $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ auftritt.

Wir erhielten diese Verbindung bei der Umsetzung von Pentacarbonylisen mit Iod und wasserfreiem Natriumtellurid in Ether/Tetrahydrofuran in Form weniger, schwarzglänzender Nadeln:



Elementaranalysen, IR ($\nu(\text{CO})$ bei 2045, 2025 und 2005 cm^{-1}) und ^{125}Te -NMR-

Spektrum ($\delta^{125}\text{Te} = 1056$ ppm gegen $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ in C_6D_6) sprechen für die angegebene Zusammensetzung. Um die Bestätigung für die vorausgesagte Molekülstruktur zu erhalten, führten wir eine Röntgenstrukturanalyse durch.

Experimentelles

9.8 g (0.05 Mol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurden mit der äquivalenten Menge (12.7 g = 0.05 Mol) I_2 in 100 ml wasserfreiem Diethylether bei Raumtemperatur unter Luftausschluss umgesetzt und die nach beendeter CO-Entwicklung vorliegende $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ Lösung zu einer Suspension von 4.3 g (0.025 Mol) Na_2Te in 100 ml Tetrahydrofuran getropft und 12 h gerührt. Nach Abtrennung des Rückstandes und Abziehen des Lösungsmittels im Vacuum verbleibt ein Feststoff, aus dessen Pentanextrakt nach mehrtägigem Kühlen dieser Lösung auf -18°C $\text{Fe}_3\text{Te}_2(\text{CO})_9$ in Form schwarzer Nadeln auskristallisiert.

Röntgenstrukturanalyse

Für die Strukturanalyse wurde ein prismatischer Kristall der ungefähren Abmessungen $0.20 \times 0.05 \times 0.05$ mm ausgewählt. Die Gitterkonstantenbestimmung und Intensitätsmessung erfolgte auf einem Diffraktometer Syntex P2₁ mit Mo-K_α -Strahlung (Graphitmonochromator) bei einer Messtemperatur von 170 ± 5 K.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (E -Statistik und die erfolgreiche Verfeinerung bestätigen die Richtigkeit der Wahl der zentrosymmetrischen Raumgruppe) mit den Gitterkonstanten a 952.5(4), b 1314.3(8), c 694.7(2) pm, α 95.27(4), β 112.78(3), γ 81.44(4)° und $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Es wurden 2079 unabhängige Reflexe mit $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ vermessen; 1832 besaßen Intensitäten $I \geq 2\sigma(I)$, für die abschliessenden Verfeinerungsrechnungen wurden jedoch alle Reflexe verwendet.

Die Positionen der Te und Fe Atome wurden durch kombinierte Anwendung direkter Methoden (MULTAN 77) und Patterson-Methoden ermittelt, die Leichtatome einer gewichteten Fourier-Synthese entnommen. Die anisotrope Verfeinerung aller Atome konvergierte bei einem R -Wert von 0.036.

Tabelle 1 enthält die Koordinaten der Atome. In Tabelle 2 sind die Bindungslängen und in Tabelle 3 die Bindungswinkel im Molekül zusammengestellt. Figur 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls, aus der auch die Bezifferung der Atome zu entnehmen ist (die Leichtatome sind mit den entsprechenden isotropen Temperaturfaktoren der Tabelle 1 gezeichnet; für Te und Fe sind die 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide dargestellt). Tabellen der Temperaturfaktoren und der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sind von den Autoren erhältlich.

Die Verbindung ist isotyp mit dem entsprechenden Selenkomplex, $\text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_9$, dessen Kristallstruktur von Dahl und Sutton [3] bestimmt wurde. Eine Röntgenstrukturanalyse an der entsprechenden reinen Schwefelverbindung $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ ist bisher nicht durchgeführt worden, jedoch haben Wei und Dahl [4] eine Kristallstrukturanalyse an einem Addukt dieses Komplexes, nämlich $[\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9][\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{CO})_6]$ vorgenommen.

Der mittlere Fe-Te-Bindungsabstand im Tellurkomplex beträgt 253.2(9) pm, die entsprechenden Eisen-Chalkogen-Abstände besitzen im Se-Komplex und im S-Komplex Werte von 235 bzw. 223 pm. Die Fe-C- und C-O-Bindungslängen in der

(Fortsetzung s.S. 411)

TABELLE 1
ATOMPARAMETER

Atom	x	y	z
Te(1)	0.93626(8)	0.24935(6)	0.43799(11)
Te(2)	0.88874(8)	0.17109(6)	-0.05575(12)
Fe(1)	1.1077(2)	0.2459(1)	0.2357(3)
Fe(2)	0.7263(2)	0.1626(1)	0.1563(3)
Fe(3)	0.8112(2)	0.3427(1)	0.0952(3)
C(1)	1.2304(15)	0.3241(9)	0.4425(18)
C(2)	1.1896(14)	0.2756(9)	0.0532(19)
C(3)	1.2182(14)	0.1228(10)	0.3106(19)
C(4)	0.6122(14)	0.1884(9)	0.3137(20)
C(5)	0.5627(15)	0.1453(9)	-0.0864(19)
C(6)	0.7937(14)	0.0315(11)	0.2184(22)
C(7)	0.7318(14)	0.3842(9)	-0.1629(21)
C(8)	0.6408(15)	0.3902(9)	0.1459(19)
C(9)	0.9213(15)	0.4478(9)	0.1940(19)
O(1)	0.3100(11)	0.3713(7)	0.5711(14)
O(2)	1.2466(10)	0.2930(8)	-0.0527(15)
O(3)	1.2872(10)	0.0439(7)	0.3495(14)
O(4)	0.5411(10)	0.2035(7)	0.4150(15)
O(5)	0.4574(11)	0.1340(8)	-0.2306(14)
O(6)	0.8375(12)	-0.0531(8)	0.2601(17)
O(7)	0.6796(11)	0.4138(8)	-0.3340(15)
O(8)	0.5325(10)	0.4246(7)	0.1770(15)
O(9)	0.9838(11)	0.5194(7)	0.2536(16)

TABELLE 2
BINDUNGSLÄNGEN

Bindung	Länge(pm)	Bindung	Länge(pm)
Te(1)-Fe(1)	252.7(2)	C(1)-O(1)	113(2)
Te(1)-Fe(2)	252.4(2)	C(2)-O(2)	113(2)
Te(1)-Fe(3)	255.0(2)	C(3)-O(3)	114(2)
Te(2)-Fe(1)	252.8(2)	C(4)-O(4)	114(2)
Te(2)-Fe(2)	253.2(2)	C(5)-O(5)	113(2)
Te(2)-Fe(3)	253.1(2)	C(6)-O(6)	115(2)
Fe(1)-C(1)	181(1)	C(7)-O(7)	118(2)
Fe(1)-C(2)	182(1)	C(8)-O(8)	116(2)
Fe(1)-C(3)	180(1)	C(9)-O(9)	115(2)
Fe(2)-C(4)	180(1)		
Fe(2)-C(5)	182(1)		
Fe(2)-C(6)	178(2)		
Fe(3)-C(7)	176(1)		
Fe(3)-C(8)	180(2)		
Fe(3)-C(9)	178(1)		

TABELLE 3
BINDUNGSWINKEL (°)

Bindung	Winkel	Bindung	Winkel
Fe(1)–Te(1)–Fe(2)	96.6(1)	Te(2)–Fe(3)–C(7)	86.2(5)
Fe(1)–Te(1)–Fe(3)	65.6(1)	Te(2)–Fe(3)–C(8)	130.9(4)
Fe(2)–Te(1)–Fe(3)	65.1(1)	Te(2)–Fe(3)–C(9)	127.7(4)
Fe(1)–Te(2)–Fe(2)	96.3(1)	C(1)–Fe(1)–C(2)	92.0(6)
Fe(1)–Te(2)–Fe(3)	65.9(1)	C(1)–Fe(1)–C(3)	98.2(6)
Fe(2)–Te(2)–Fe(3)	65.3(1)	C(2)–Fe(1)–C(3)	97.8(6)
Te(1)–Fe(1)–Te(2)	83.4(1)	C(4)–Fe(2)–C(5)	94.2(6)
Te(1)–Fe(2)–Te(2)	83.4(1)	C(4)–Fe(2)–C(6)	97.6(6)
Te(1)–Fe(3)–Te(2)	82.9(1)	C(5)–Fe(2)–C(6)	99.6(6)
Te(1)–Fe(1)–C(1)	89.4(4)	C(7)–Fe(3)–C(8)	93.7(6)
Te(1)–Fe(1)–C(2)	162.9(4)	C(7)–Fe(3)–C(9)	94.0(6)
Te(1)–Fe(1)–C(3)	98.8(4)	C(8)–Fe(3)–C(9)	101.3(6)
Te(2)–Fe(1)–C(1)	166.7(4)	Fe(1)–C(1)–O(1)	178(1)
Te(2)–Fe(1)–C(2)	91.7(4)	Fe(1)–C(2)–O(2)	177(1)
Te(2)–Fe(1)–C(3)	94.0(4)	Fe(1)–C(3)–O(3)	177(1)
Te(1)–Fe(2)–C(4)	89.0(4)	Fe(2)–C(4)–O(4)	179(1)
Te(1)–Fe(2)–C(5)	159.4(4)	Fe(2)–C(5)–O(5)	177(1)
Te(1)–Fe(2)–C(6)	100.2(5)	Fe(2)–C(6)–O(6)	180(1)
Te(2)–Fe(2)–C(4)	166.7(4)	Fe(3)–C(7)–O(7)	179(1)
Te(2)–Fe(2)–C(5)	89.1(4)	Fe(3)–C(8)–O(8)	177(1)
Te(2)–Fe(2)–C(6)	94.5(5)	Fe(3)–C(9)–O(9)	176(1)
Te(1)–Fe(3)–C(7)	169.1(5)		
Te(1)–Fe(3)–C(8)	92.7(4)		
Te(1)–Fe(3)–C(9)	93.4(4)		

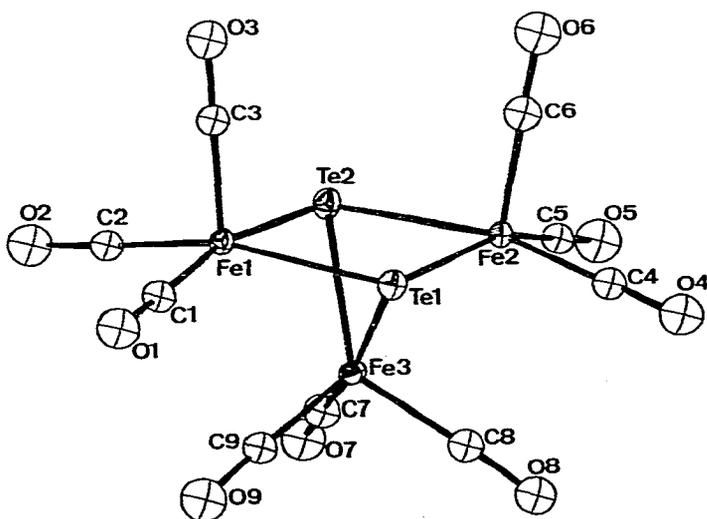


Fig. 1. ORTEP Darstellung von $\text{Fe}_3\text{Te}_2(\text{CO})_9$.

Tellurverbindung betragen 180(2) bzw. 115(2) pm (Mittelwerte); sie entsprechen damit den Bindungslängen im Selenkomplex (179 bzw. 114 pm).

Das Fe_3Te_2 -Gerüst kann als quadratische Pyramide beschrieben werden, an deren Spitze sich ein Eisenatom, Fe(3), befindet (vgl. Fig. 1) und bei der die Ecken der Basis abwechselnd von Te- und Fe-Atomen, nämlich Te(1), Fe(1), Te(2) und Fe(2), besetzt sind. Der Mittelwert für die Winkel Fe–Te–Fe der Basisatome beträgt 96.4° . Er ist damit nahezu identisch mit dem im Selenkomplex gefundenen Wert von 96.6° ; im Schwefelkomplex ist dieser Wert auf 98.4° aufgeweitet. Der Mittelwert für die Winkel $\text{Fe}_{(\text{Basis})}\text{--Te--Fe}_{(\text{Spitze})}$ beträgt $65.5(4)^\circ$. Verglichen mit den Werten im Selen- und im Schwefel-Komplex (68 bzw. 71.2°) ist hier eine deutliche Abnahme festzustellen.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit; ganz besonders für ein Doktorandenstipendium für M.M..

Literatur

- 1 W. Hieber und J. Gruber, Z. Anorg. Allgem. Chem., 196 (1958) 91.
- 2 D.A. Lesch und T. Rauchfuss, Inorg. Chem., 20 (1981) 3583.
- 3 L.F. Dahl und P.W. Sutton, Inorg. Chem., 2 (1963) 1067.
- 4 C.H. Wei und L.F. Dahl, Inorg. Chem., 4 (1965) 493.