

Kristallstruktur und Schwingungsspektren von $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2F_8] \cdot 2(C_2H_5)_2O$

Crystal Structure and Vibration Spectra of $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2F_8] \cdot 2(C_2H_5)_2O$

G. Henkel

FB6 – Anorganische Chemie/Festkörperchemie der Universität Duisburg,
Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg

G. Peters, W. Preetz* und J. Skowronek

Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel

Z. Naturforsch. **45b**, 469–475 (1990); eingegangen am 2. Oktober 1989/9. Januar 1990

Octafluorodirhenate(III), IR Spectra, Raman Spectra, UV-Vis Data, ^{19}F NMR Data

The dark blue title compound has been prepared by reaction of $[Re_2Cl_8]^{2-}$ and F^- , both dissolved as ion pairs with $[(n-C_4H_9)_4N]^+$ in anhydrous CH_2Cl_2 , and recrystallization from acetone/diethylether. Structure determination by single crystal X-ray diffractometry at 150 K reveals crystallization in the cubic system, space group $Pn\bar{3}n$ with $a = 19.783(3)\text{Å}$, $V = 7742.4\text{Å}^3$, $Z = 6$. The $\{[Re_2F_8] \cdot O(C_2H_5)_2\}^{2-}$ entity consists of an axially elongated F_8 -cubane frame around the Re_2 unit, which is coordinated at one side by an ether molecule (Re–O distance $2.64(4)\text{Å}$) and displaced from the center towards the ether. The Re–Re quadruple bond ($2.188(3)\text{Å}$) is the shortest of the four octahalogenodirhenates(III). In contrast to its Cl, Br and I homologues no disorder of the Re_2 units is observed. The Re–F distances of $1.92(3)$ and $1.96(3)\text{Å}$ are equal within the standard error, and the Re–Re–F angles are $99.9(4)^\circ$ and $102.6(4)^\circ$, respectively. The UV-Vis spectrum of $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2F_8]$ shows only the $\delta-\delta^*$ transition at 558 nm ($\epsilon = 771\text{ cm}^2/\text{mmol}$). At 10 K this band exhibits a weak vibrational fine structure with an averaged progression of 209 cm^{-1} . The Raman spectrum is dominated by $\nu(Re-Re)$ at 317.5 cm^{-1} with up to five overtones, the IR spectrum by $\nu(Re-F)$ at 560 cm^{-1} . Additional bands for the solvated compound at 525 and 306 cm^{-1} are assigned to $\nu(Re-O)$ and $\nu(Re-Re)$, respectively. The ^{19}F NMR spectrum in acetone- d_6 shows a singlet at -135.06 ppm ; in the presence of ether an additional weak signal arises at -134.15 ppm versus external $CFCl_3$.

Einleitung

Aus der Reihe der Oktahalogendirhenate, $[Re_2X_8]^{2-}$, zählen die Vertreter mit $X = Cl$ und Br zu den am intensivsten untersuchten Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen Metallatomen [1]. Über die erst später dargestellten Oktaiodo- und Oktafluoro-Komplexe sind nur wenige Arbeiten erschienen [2–7]. Während für die Verbindungen mit den schwereren Halogeniden $X = Cl, Br, I$ genaue Strukturdaten aus Röntgenbeugungsuntersuchungen an Einkristallen vorliegen [7–12], sind für $[Re_2F_8]^{2-}$ durch EXAFS- und XANES-Messungen lediglich die Re–Re- (2.20Å) und die Re–F-Bindungslängen (1.95Å) bestimmt worden [6].

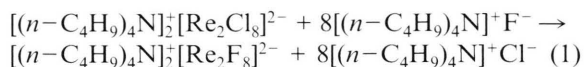
Im folgenden wird die Darstellung des Tetra-butylammonium-Salzes von $[Re_2F_8]^{2-}$ in Form lösungsmittelhaltiger Einkristalle beschrieben. Mit

der daran durchgeführten Röntgenanalyse ist jetzt die Strukturaufklärung der homologen Reihe der Oktahalogendirhenate komplettiert worden. Zur weiteren Charakterisierung wird über die IR- und Raman-Spektren berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung des Oktafluorodirhenats erfolgt durch Umsetzung von $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2Cl_8]$ mit $[(n-C_4H_9)_4N]F$ in wasserfreier, organischer Phase. Die Reaktionspartner liegen darin als kaum solvatisierte, reaktive Ionenpaare vor. Durch Verwendung eines großen Überschusses an Fluorierungsmittel ist die quantitative Substitution der Chlorliganden durch F^- möglich:



Um die Zersetzung des äußerst hydrolyseempfindlichen Oktafluorodirhenats zu vermeiden, ist es erforderlich, alle Operationen unter Schutzgas

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Preetz.

und mit sorgfältig gereinigten, wasserfreien Solventien durchzuführen.

Die sich beim langsamen Abkühlen einer acetonischen Lösung abscheidenden, fliederfarbenen kubischen Kristalle von bis zu 1 mm Kantenlänge sind lösungsmittelhaltig. Werden diese mit Diethylether/Aceton-Gemischen behandelt, so schlägt die Farbe unter Beibehaltung der äußeren Form nach dunkelblau um. Die nachfolgend beschriebene Röntgenstrukturanalyse ergibt die Summenformel $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2F_8] \cdot 2(C_2H_5)_2O$. Die Koordination von Ether ist gegenüber der von Aceton eindeutig bevorzugt. Genaue Elementaranalysen lassen sich nicht durchführen, weil die Substanzen beim Erwärmen an der Luft durch Lösungsmittelverlust schnell verwitern, wobei sich die Farbe nach violett verändert.

Im Absorptionsspektrum des in Dichlormethan gelösten $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2F_8]$ tritt nur eine Bande bei 558 nm ($\epsilon = 771 \text{ cm}^2/\text{mmol}$) auf, die dem $\delta-\delta^*$ -Übergang zugeordnet wird. Er ist im Vergleich zu den schwereren Oktahalogenodirhenaten deutlich blauverschoben [4]. Wird die Absorptionsmessung bei 10 K an einem Film, den man durch Verpressen eines 1:1-Gemisches von festem $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2F_8]$ mit $[(n-C_4H_9)_4N][PF_6]$ zwischen zwei Saphiren hergestellt hat, vorgenommen so läßt sich entgegen anderen Beobachtungen [5] eine schwach ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur erkennen. Die mittlere Progression beträgt 209 cm^{-1} . Wenn diese von der Re–Re-Valenzschwingung herrührt, so ist die Frequenz im elektronisch angeregtem Zustand gegenüber der Grundschwingung $\nu_1 = 317,5 \text{ cm}^{-1}$ erheblich erniedrigt.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von in Aceton gelöstem $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2F_8]$ zeigt nur ein Signal bei

–135,06 ppm und damit die Äquivalenz aller Liganden. Bei Zusatz von Ether erscheint eine weitere schwache Bande bei –134,15 ppm (externer Standard jeweils $\text{CFCl}_3 = 0 \text{ ppm}$). Demnach dürfte auch in Lösung die Koordination von Ethermolekülen eintreten.

Beschreibung der Struktur

Kristalle von $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2F_8] \cdot 2(C_2H_5)_2O$ enthalten neben isolierten Tetrabutylammoniumkationen (Punktsymmetrie $\bar{4}$) $[Re_2F_8]^{2-}$ -Komplexanionen, die über jeweils ein Rheniumatom zusätzliche Bindungen zu Ethermolekülen ausbilden. Diese Ethermoleküle sind wegen ihrer Lage auf vierzähligen kristallographischen Achsen fehlgeordnet. In Abb. 1 ist die Projektion einer $\{[Re_2F_8] \cdot O(C_2H_5)_2\}^{2-}$ -Baugruppe mit den in den Tabellen verwendeten Atombezeichnungen zu sehen, während Abb. 2 die räumliche Anordnung dieser Einheiten in der Elementarzelle zeigt. Wichtige Abstände und Winkel im Komplexanion gehen aus Tab. I hervor.

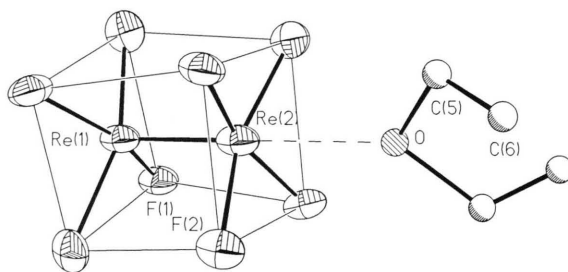


Abb. 1. Struktur des $\{[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2F_8] \cdot (C_2H_5)_2 \cdot O\}^{2-}$ -Anions im Kristall mit 50% Schwingungsellipsoiden.

Abstände:		Winkel:	
Re(1)–Re(2)	2,188(3)	Re(2)–Re(1)–F(1)	102,6(4) (4×)
Re(1)–F(1)	1,96(3) (4×)	F(1)–Re(1)–F(1) ^a	155(1) (2×)
		F(1)–Re(1)–F(1) ^b	87(1) (4×)
Re(2)–F(2)	1,92(3) (4×)	Re(1)–Re(2)–F(2)	99,9(4) (4×)
Re(2)–O	2,64(4)	F(2)–Re(2)–F(2) ^a	160(1) (2×)
		F(2)–Re(2)–F(2) ^b	88(1) (4×)
		Re(1)–Re(2)–O	180
		F(2)–Re(2)–O	80(2) (4×)

^a Symmetrietransformation: $x, 1/2-y, 1/2-z$; ^b Symmetrietransformation: $x, z, 1/2-y$.

Tab. I. $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2F_8] \cdot 2(C_2H_5)_2O$: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im Anion.

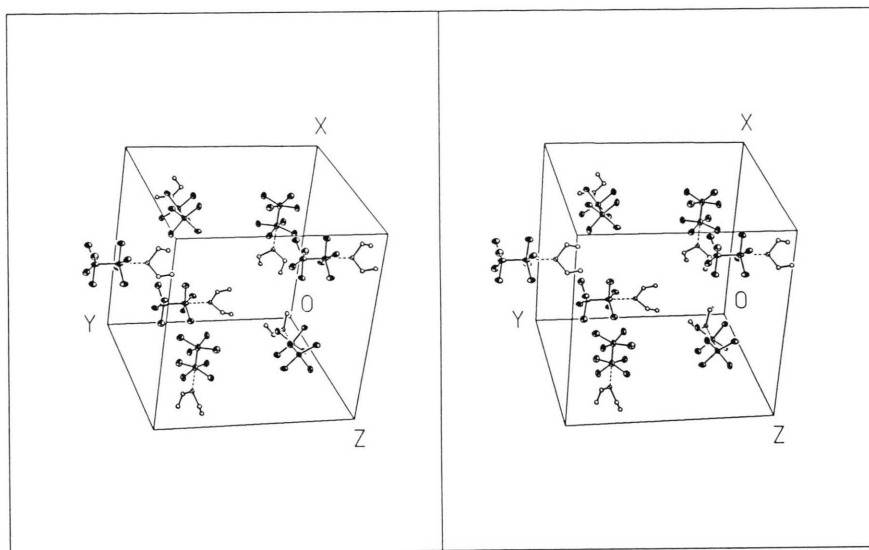


Abb. 2. $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2F_8] \cdot 2(C_2H_5)_2O$:
Stereopaar der Elementarzelle.

Die einseitige Bindung der Ethermoleküle führt zu einer charakteristischen Verschiebung der Schwerpunkte der Re_2 -Hanteln aus den Zentren der axial gestreckten (*vide infra*) F_8 -Cubangerüste heraus in Richtung auf die axialen Sauerstoffatome. Diese Verschiebung kommt in den gestreckten $F-Re-F$ -Valenzwinkeln von $155(1)^\circ$ für $Re(1)$ und $160(1)^\circ$ für $Re(2)$ zum Ausdruck, denn die zentrale Re_2 -Hantel rückt etwas näher an die Fläche heran, die von den vier dem koordinierten Ethermolekül benachbarten Fluoratom gebildet wird. Sie bewirkt gleichzeitig, daß das individuelle $[Re_2F_8]^{2-}$ -Anion bis auf eine vierzählige Achse, die bei dieser Verschiebung erhalten bleibt, alle weiteren Symmetrieelemente verliert.

Die $[Re_2F_8]^{2-}$ -Anionen besetzen jeweils eine von zwei möglichen Anordnungen im Kristall, deren gemittelte Geometrie der kristallographischen Punktsymmetrie 422 genügt. Dabei sprechen die in einigen Stadien der Strukturbestimmung als variable Parameter behandelten Besetzungsfaktoren eher für vollständig besetzte Positionen der Ethermoleküle. Dieser Sachverhalt kommt in der Formulierung der Verbindung mit zwei Molekülen Ether pro Formeleinheit zum Ausdruck. Er bedeutet, daß es zu jedem gebundenen Ethermolekül ein weiteres nicht gebundenes Molekül gleicher Art gibt, dessen Funktion darin zu bestehen scheint, das Kristallgitter durch Auffüllung von Lücken zu stabilisieren.

Die Kristallstrukturbestimmung kann allerdings keine genaue Antwort auf die Frage geben, ob es zwischen den nicht koordinierten und den gebundenen Ethermolekülen noch strenge Beziehungen gibt. Für die nicht koordinierten Moleküle sollte die Zahl der Freiheitsgrade für eine individuelle Anordnung in den zur Verfügung stehenden Hohlräumen allerdings etwas größer sein, so daß kristallographische Symmetriebeziehungen wahrscheinlich aufgehoben sind. Es erscheint sogar möglich, daß die Positionen der nicht koordinierten Stütz-moleküle im Wirtsgitter partiell oder vollständig von anderen Gruppen wie z. B. Acetonmolekülen eingenommen werden können. Mit diesem plausiblen Modell läßt sich die unsymmetrische Bindung der Ethermoleküle an die $[Re_2F_8]^{2-}$ -Einheiten zwanglos erklären.

Für die weitere Diskussion sei hier schon angemerkt, daß die chemisch und kristallographisch nur unvollständig definierbaren nicht koordinierten Stütz-moleküle keinen signifikanten Einfluß auf die Geometrie der $\{[Re_2F_8] \cdot O(C_2H_5)_2\}^{2-}$ -Einheiten haben. Diese Aussage stützt sich auf die Beobachtung, daß $Re(1)$ auch im geometrischen Grenzfall noch mindestens $3,3 \text{ \AA}$ von einem potentiellen Donoratom entfernt ist, Metall-Ligand-Wechselwirkungen also nach gängigen Vorstellungen auf ein Minimum reduziert sein sollten.

Mit der Aufklärung der Struktur von $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2F_8] \cdot 2(C_2H_5)_2O$ gelang es erst-

mals, vollständige geometrische Daten für die $[\text{Re}_2\text{F}_8]^{2-}$ -Einheit abzuleiten, die als elektronisch und sterisch einzigartiges System in der Reihe homologer Derivate mit $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$ -Gerüsten zwar schon lange eine Schlüsselstellung einnimmt, sich bisher aber erfolgreich einer eindeutigen Charakterisierung entziehen konnte.

Eine typische Eigenschaft der Chlor-, Brom- und Iod-Derivate dieser Verbindungsklasse besteht darin, daß die $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$ -Einheiten in ihren kristallinen Komplexsalzen nicht vollständig geordnet eingebaut sind, sondern unterschiedliche, in bezug auf die Lage der Re_2 -Hantel um 90° gegeneinander versetzte Orientierungen in variablen Besetzungsverhältnissen einnehmen [7 und dort zitierte Literatur]. Ein ähnlicher Effekt wird bei der Fluorverbindung nicht beobachtet. Dies mag mit der Geometrie des Fluorkäfigs zusammenhängen, die signifikant von der idealen Würfelsymmetrie abweicht und damit einer Orientierungsfehlordnung entgegenwirkt. Tatsächlich ist der Fluorkäfig ein etwas verzerrter, in Richtung der vierzähligen Achse gestreckter Quader mit vier langen ($2,97 \text{ \AA}$) und acht kürzeren (Mittelwert $2,69 \text{ \AA}$) Kanten. Die Rhenium-Fluor-Bindungen sind mit $1,96(3) \text{ \AA}$ {Re(1)} und $1,92(3) \text{ \AA}$ {Re(2)} im Rahmen der Standardfehler gleich lang. Kürzlich publizierte Ergebnisse einer EXAFS-Analyse an der Re-L_3 -Kante sind im Rahmen der von den Autoren zu $\pm 0,02 \text{ \AA}$ abgeschätzten Fehler mit den kristallographischen Ergebnissen identisch [6].

Die Rhenium–Rhenium-Bindung in den $[\text{Re}_2\text{F}_8]^{2-}$ -Fragmenten ist mit einer Länge von $2,188(3) \text{ \AA}$ erwartungsgemäß kürzer als die entsprechenden Bindungen in den homologen Derivaten der schwereren Halogene. Damit ist bewiesen, daß der vorausgesagte und experimentell bisher für $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ (Re–Re $2,224(1) \text{ \AA}$ [10], $[\text{Re}_2\text{Br}_8]^{2-}$ (Re–Re $2,228(4) \text{ \AA}$ [9] bzw. $2,226(4) \text{ \AA}$ [12]) und $[\text{Re}_2\text{I}_8]^{2-}$ (Re–Re $2,245(3) \text{ \AA}$ [7]) bestätigte Zusammenhang zwischen der Ordnungszahl des Halogens und dem Metall–Metall-Abstand allgemeine Gültigkeit besitzt. Ob die vergleichsweise schwach gebundenen Ethergruppen (Re–O $2,64(4) \text{ \AA}$) einen signifikanten Einfluß auf die Länge der Re–Re-Bindung in den $\{[\text{Re}_2\text{F}_8] \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}^{2-}$ -Einheiten haben, kann anhand des vorliegenden experimentellen Materials nicht beurteilt werden. Als theoretisch gut begründet und auch experimentell hinreichend gesichert

[11] kann jedoch die These gelten, daß ein derartiger Einfluß nicht zu einer Verkürzung des Re–Re-Abstandes führt, sondern eine Schwächung der Metall–Metall-Bindung bewirkt. Die Re–Re-Bindungen in isolierten $[\text{Re}_2\text{F}_8]^{2-}$ -Komplexanionen sollte daher nicht länger, sondern eher kürzer als die hier beobachteten $2,188(3) \text{ \AA}$ sein.

Schwingungsspektren

Während die an dem solvatreien Oktafluorodirhenat registrierten Schwingungsspektren weitgehend mit den Literaturangaben übereinstimmen [4, 5], beobachtet man an frisch aus Aceton/Ether gefällten Proben zusätzliche Banden. In Abb. 3 sind die an $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{F}_8] \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $n \leq 2$, gemessenen IR- und Raman-Spektren mit Angabe der Bandenmaxima wiedergegeben.

Im Raman-Spektrum dominiert die Re–Re-Valenzschwingung ν_1 , die bei Anregung im Bereich des $\delta\text{-}\delta^*$ -Übergangs den bekannten Resonanzeffekt mit bis zu 5 Obertönen zeigt [4, 5]. Neben der Grundschiwingung tritt aber bei 306 cm^{-1} eine weitere Bande auf, die von den mit Ether koordinierten Molekülen herrührt. Daß sie nur schwach erscheint, hängt mit dem Lösungsmittelverlust

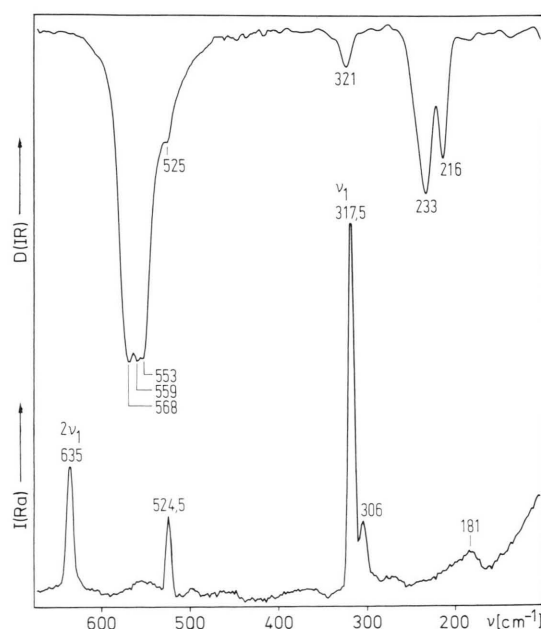


Abb. 3. IR- und Raman-Spektrum von $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Re}_2\text{F}_8] \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $n \leq 2$.

während der Probenvorbereitung zusammen. Die langwellige Verschiebung ist typisch für die Anlagerung axialer Liganden, die eine Schwächung der Metall–Metall-Mehrfachbindung zur Folge hat [11, 13–15]. Bei dem gleichfalls neuen Maximum bei $524,5\text{ cm}^{-1}$ könnte es sich um die Re–O-Valenzschwingung des koordinierten Ethers handeln.

Durch die einseitige Bindung eines Lösungsmittelmoleküls erniedrigt sich die Punktsymmetrie des Komplexions von D_{4h} nach C_{2v} , und das Alternativverbot ist eingeschränkt. Im IR-Spektrum ist die dreifach aufgespaltene Re–F-Valenzschwingung bei 560 cm^{-1} die stärkste Bande. Gegen die Zuordnung des neuen Maximums bei 321 cm^{-1} zu der Re–Re-Valenzschwingung in der etherhaltigen Verbindung spricht nur die etwas hohe Lage. Die Intensität aller drei zusätzlichen Banden nimmt mit zunehmendem Lösungsmittelverlust ab, bis bei vollständiger Trocknung die IR- und Raman-Spektren denen der solvatreien Verbindung entsprechen.

Experimentelles

Darstellung von $[(n-C_4H_9)_4N]F$

Zur Darstellung von wasserfreiem $[(n-C_4H_9)_4N]F$ werden 2 g getrocknetes KF und 10 g $[(n-C_4H_9)_4N][BF_4]$ in 150 ml absolutem Ethanol unter Luftausschluß 3 Tage am Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wird unter Schutzgas durch eine D3 Glasfritte gesaugt, das Filtrat eingedampft, der gallertartige Rückstand mit 40 ml trockenem, chloridfreiem Dichlormethan aufgenommen und unter Schutzgas erneut filtriert. Die ca. 9 g $[(n-C_4H_9)_4N]F$ enthaltende Lösung ist bei Aufbewahrung bei -30°C einige Tage haltbar.

Darstellung von $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2F_8]$

1 g (0,9 mmol) $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2Cl_8]$ wird unter Argon mit einer -30°C kalten Lösung von 9 g $[(n-C_4H_9)_4N]F$ in 30 ml Dichlormethan versetzt. Die zunächst blaugrüne Lösung färbt sich beim Erwärmen auf R.T. durch die Bildung von $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2F_8]$ blau-violett. Nach maximal 15 min ist die Reaktion beendet, und die Lösung wird in der Kälte eingedampft. Der größte Teil der im Rückstand enthaltenen Tetrabutylammoniumhalogenide läßt sich mit einem Gemisch aus Aceton/Tetrahydrofuran/Ether (1:10:10) extrahieren. Zur weiteren Reinigung nimmt man das verbliebe-

ne Komplexsalz zweimal mit wenig Aceton auf und fällt es durch Zugabe von Ether wieder aus. Schließlich wird es aus reinem Aceton durch Abkühlen auf -32°C umkristallisiert. Nach dem Trocknen über KOH im Exikkator bei 10^{-3} Torr beträgt die Ausbeute an dem solvatreien fliederkfarbenen $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2F_8]$ 72%.

Analyse:

Ber.	C 38,08	H 7,19	N 2,78	F 15,06,
Gef.	C 37,91	H 7,53	N 3,11	F 15,03.

Röntgenstrukturanalyse

Ein dunkelblauer Einkristall wurde mit Silikonfett auf der Spitze einer Glaskapillare befestigt und in einem Strom kalten Stickstoffs auf 150 K gekühlt. Bei dieser Temperatur wurden durch Kleinste-Quadrate-Verfeinerung der Diffraktometerkoordinaten von 15 Hochwinkelreflexen die Gitterkonstanten bestimmt. Sie sind in Tab. II zusammen mit anderen wichtigen Details der Strukturanalyse angegeben.

Die Netointensitäten I wurden nach empirischen Absorptionskorrekturen (ψ -Scan) zu relativen Strukturamplituden $|F_o|$ reduziert ($|F_o| = (I/Lp)^{1/2}$; Lp: Lorentz- und Polarisationsfaktor). Der Standardfehler von $|F_o|$ wurde nach $\sigma(F_o) = \sigma(I)/(2|F_o|Lp)$, derjenige von I nach $\sigma(I) = [S + (B_1 + B_2)(t_s/t_B)^{1/2}]^{1/2}$ berechnet. Hierin bedeuten S , B_1 und B_2 die Zählraten des Scans bzw. der Untergrundmessungen, und t_s und t_B sind die Zeiten, in denen S bzw. $(B_1 + B_2)$ gemessen wurden.

Nach der Symmetrie des Beugungsbildes handelt es sich auf den ersten Blick um innenzentrierte kubische Kristalle der Laue-Klasse $m\bar{3}m$. Die genauere Analyse der Intensitätsverteilung zeigt jedoch, daß die Innenzentrierung nicht streng erfüllt ist. Von den Reflexen mit ungerader Indexsumme sind tatsächlich insgesamt 27,2% beobachtet $\{I \geq 1, 96\sigma(I)\}$, während es in der Gruppe der Reflexe mit gerader Indexsumme insgesamt 83,9% beobachtete Vertreter gibt.

Die Lösung der Struktur wurde wegen der ausgeprägten Pseudozentrierung zunächst in der innenzentrierten Raumgruppe 1432 in Angriff genommen. Aus der Patterson-Synthese konnten die mittleren Positionen der Rheniumatome im Kristall bestimmt werden. Die Ergebnisse der Verfeinerungen dieses noch unvollständigen Modells der Struktur deckten eine Fehlordnung auf, die so berücksichtigt wurde, daß jedes Rheniumatom statistisch eine von zwei möglichen Positionen besetzt. Differenz-Fourier-Synthesen ergaben anschließend die mittleren Positionen der Fluor-, Sauer-

Tab. II. $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2F_8] \cdot 2(C_2H_5)_2O$: Daten zur Kristallstrukturanalyse.

Summenformel	$C_{40}H_{92}Re_2F_8N_2O_2$
Formelgewicht	1157,57
Kristallgröße [mm]	ca. $0,25 \times 0,25 \times 0,25$
Meßtemperatur [K]	150
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Pn\bar{3}n$
a [Å]	19,783(3)
V [Å ³]	7742,4
Z	6
$\mu(MoK\alpha)$ [cm ⁻¹]	48,1
D_x [gcm ⁻³]	1,490
Meßgerät	Syntex P2 ₁ -Vierkreisdiffraktometer, (Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $\lambda = 0,71069$ Å (MoK α))
Meßmethode	ω -Scan
Absorptionskorrektur	empirisch (ψ -Scan)
Meßbereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$ ($+h, +k, +l, h \leq k \leq l$)
Meßgeschwindigkeit	intensitätsabhängig (2 bis 20° min ⁻¹)
Strukturlösung	Pseudo-Innenzentrierung (mittlere E-Wert-Quadrate: eee 2,287, eoo 2,254, oeo 1,267, ooe 2,034, eeo 0,070, eoe 0,078, oee 0,084, ooo 0,076), Lösung der Überlagerungsstruktur in der innenzentrierten Subzelle (Raumgruppe I432, Re mit Pattersonmethoden, gemittelte F- sowie O- und N-Lagen aus Differenz-Fourier-Synthesen), Phasen der Überstrukturreflexe ($h+k+l = 2n+1$) über die Konformation des $(C_4H_9)_4N^+$ -Kations in der Raumgruppe P432, Vervollständigung des Strukturmodells und abschließende Verfeinerung in der Raumgruppe $Pn\bar{3}n$
Verfeinerung	Kleinste Quadrate (volle Matrix)
Gewichtsschema	$w = [\sigma^2(F_o) + (0,01 \cdot F_o)^2]^{-1}$
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1,025 (davon 616 beobachtet ($I \geq 1,96\sigma(I)$))
Zahl der Variablen	84
$R = (\sum F_o - F_c) / \sum F_o $	0,036
$R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o ^2]^{1/2}$	0,035

stoff- und Stickstoffatome. Die Rechnungen wurden danach in der primitiven Raumgruppe P432 weitergeführt. Aus Sequenzen von Verfeinerungszyklen und anschließend berechneten Differenz-Fourier-Synthesen gingen schrittweise die mittleren Lagen der Kohlenstoffatome der Tetrabutylammoniumkationen sowie der Ethermoleküle hervor. Während das Modell in diesem Stadium der Strukturbestimmung in bezug auf die Anordnung der Re-, F-, O- und N-Atome im Kristall noch den Symmetrieelementen der Raumgruppe I432 folgt, wird die Innenzentrierung von der Anordnung der beiden symmetrieunabhängigen Butylreste durchbrochen. An dieser Stelle wurde der Zugang zu den Phasen der Reflexe mit ungerader Indexsumme geschaffen. Das in der Raumgruppe P432 entwickelte vorläufige Modell der Struktur ist sowohl mit den Symmetrieelementen der nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{4}3n$ als auch mit denen der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pn\bar{3}n$ zu vereinbaren, zwischen denen in diesem Stadium nicht unterschieden werden kann, weil die (charakteristischen) systematischen Auslöschungen von

den Effekten der ausgeprägten Pseudozentrierung maskiert sind. Die Verfeinerung in der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ führte aufgrund starker Korrelationen zu physikalisch nicht sinnvollen Temperaturfaktoren der Stickstoffatome (Punktsymmetrie $\bar{4}$). Dieser Weg wurde daher nicht weiter verfolgt. Sinnvoll erwies sich dagegen die Transformation des Modells in die Raumgruppe $Pn\bar{3}n$. Nach der Verfeinerung führte die Analyse der Elektronenverteilung um die angenommenen Kernorte der Fluoratome zu einem in sich konsistenten Bild der Struktur, das durch die erfolgreiche abschließende Behandlung mit alternativen Positionen für die Rhenium- und Fluoratome bestätigt werden konnte. Die Ethermoleküle liegen auf vierzähligen Achsen und müssen daher fehlgeordnet sein. Das Schwingungsverhalten der Tetrabutylammoniumkationen weist auf leichte Fehlordnungen der Butylgruppen hin.

Zur Ermittlung des endgültigen Strukturmodells wurden neben dem Skalierungsfaktor die Lagereparameter aller Nichtwasserstoffatome sowie die Koeffizienten der Temperaturfaktoren (aniso-

trop für die Atome der Anionen und Kationen, isotrop für die Atome der Ethermoleküle) verfeinert. Die Wasserstoffatome der Kationen wurden auf idealisierten Positionen berechnet und festgehalten, auf die Berechnung der Wasserstoffatome der Ethermoleküle wurde wegen der Fehlordnungproblematik verzichtet.

Alle Rechnungen wurden mit einem Data General Eclipse S/200 Rechner sowie einem MS-DOS-Rechner durchgeführt. Dabei wurden teilweise modifizierte Programme des Syntex-EXTL-Systems [16] sowie Programme der SHELXTL- und SHELX 76-Systeme [17] verwendet. Die Atomformfaktoren für sphärische freie Neutralatome (Re, F, C, O, N) und sphärisch gebundene Atome (H) sowie die bei den Nichtwasserstoffatomen berücksichtigten Beträge der anomalen Dispersion wurden den International Tables entnommen [18].

Die endgültigen Atomkoordinaten und die Parameter der isotropen thermischen Schwingungen sind in Tab. III zusammengestellt. Tab. I enthält wichtige Abstände und Winkel im Komplexanion. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse (Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren, Bindungslängen und Valenzwinkel in den Kationen sowie eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren) können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54328, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Spektren

Die Raman-Messungen werden mit dem Spektrometer Jobin Yvon U 1000 der Fa. Instruments

Tab. III. $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2F_8] \cdot 2(C_2H_5)_2O$: Atomkoordinaten und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)^a.

Atom	x	y	z	U
Re(1) ^b	0,7893(1)	0,25	0,25	0,0323(6)*
Re(2) ^b	0,6787(1)	0,25	0,25	0,0343(6)*
F(1) ^b	0,8109(7)	0,3128(19)	0,1767(21)	0,042(8)*
F(2) ^b	0,6620(7)	0,3098(19)	0,3248(20)	0,039(8)*
N(1)	0,5	0,75	0,25	0,042(3)
C(1)	0,4540(4)	0,8059(4)	0,2767(5)	0,044(3)*
C(2)	0,4913(4)	0,8668(5)	0,3065(5)	0,059(4)*
C(3)	0,4427(5)	0,9212(7)	0,3246(8)	0,089(7)*
C(4)	0,4774(6)	0,9830(6)	0,3519(6)	0,111(8)*
O	0,5442(12)	0,25	0,25	0,176(9)
C(5) ^b	0,493(2)	0,191(2)	0,276(3)	0,26(3)
C(6) ^b	0,437(3)	0,213(5)	0,301(4)	0,34(4)

^a Die mit einem Stern versehenen Atome wurden anisotrop verfeinert; U bezieht sich dabei auf den isotropen äquivalenten Temperaturfaktor; ^b Besetzung 50%.

S.A., München, mit der Erregerlinie 530,9 nm eines Kryptonlasers an rotierenden Proben bei 80 K durchgeführt [19]. Dazu werden etwa 10 mg $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Re_2F_8] \cdot n(C_2H_5)_2O$, $n \leq 2$, direkt aus der überstehenden Aceton/Ether-Lösung entnommen und in eine punktförmige Vertiefung ($\varnothing$ 4 mm, Tiefe 1 mm) des Probenhalters eingepreßt. Die Messung wird sofort nach dem Abkühlen vorgenommen. Die IR-Spektren werden mit den FTIR-Spektrometern NIC 7199 und NIC DX 5 der Fa. Nicolet Instruments GmbH, Offenbach/Main, sowohl an Nujolverreibungen als auch an Kaliumbromid-Preßlingen etherhaltiger Kristalle bei R.T. registriert.

- [1] F. A. Cotton und R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley-Interscience, New-York (1982).
- [2] W. Preetz, G. Peters und L. Rudzik, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1240 (1979).
- [3] W. Preetz und L. Rudzik, *Angew. Chem.* **91**, 159 (1979), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 150 (1979).
- [4] G. Peters und W. Preetz, *Z. Naturforsch.* **34b**, 1767 (1979).
- [5] R. J. H. Clark und M. J. Stead, *Inorg. Chem.* **22**, 1214 (1983).
- [6] S. D. Conradson, A. P. Sattelberger und W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1309 (1988).
- [7] F. A. Cotton, L. M. Daniels und K. Vidyasgar, *Polyhedron* **7**, 1667 (1988).
- [8] F. A. Cotton und C. B. Harris, *Inorg. Chem.* **4**, 330 (1965).
- [9] F. A. Cotton, B. G. DeBoer und M. Jeremic, *Inorg. Chem.* **9**, 2143 (1970).
- [10] F. A. Cotton, B. A. Frenz, B. R. Stults und T. R. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2768 (1976).
- [11] F. A. Cotton und W. T. Hall, *Inorg. Chem.* **16**, 1867 (1977).
- [12] H. W. Huang und D. S. Martin, *Inorg. Chem.* **24**, 96 (1985).
- [13] F. A. Cotton, M. W. Extine und G. W. Rice, *Inorg. Chem.* **17**, 176 (1978).
- [14] F. A. Cotton und G. W. Rice, *Inorg. Chem.* **17**, 2004 (1978).
- [15] F. A. Cotton und J. G. Norman (Jr.), *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5697 (1972).
- [16] R. Sparks in: *Computational Needs and Resources in Crystallography*, National Academy of Sciences, Washington, D.C., S. 66–75 (1973).
- [17] a) SHELXTL program package, NICOLET XRD corporation, Madison, Wisconsin;
b) SHELX 76 program package, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen.
- [18] *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).
- [19] H. Homborg und W. Preetz, *Spectrochim. Acta* **32A**, 709 (1976).