Erste Kristallstruktur eines Selenans; Metall(II)-Komplexe mit dem 2,4,6-Tris(trifluormethyl)selenophenolat-Liganden

Dieter Labahn, Frank Michael Bohnen, Regine Herbst-Irmer, Ehmke Pohl, Dietmar Stalke und Herbert W. Roesky*

Göttingen, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Mai 1993.

Professor Reinhard Schmutzler zum 60. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht. R_fSeH **1** entsteht in einer Eintopfsynthese bei der Reaktion von R_fLi [$R_f = 2,4,6$ -Tris(trifluormethyl)phenyl] mit elementarem Selen und anschließender Umsetzung mit HBF_4 . Mit **1** konnte zum ersten Mal die Kristallstruktur eines Selenans bestimmt werden. Bei der Umsetzung von **1** mit

$M[N(SiMe_3)_2]_2$ ($M = Zn, Pb$) im Molverhältnis 2:1 erhält man die Metallselenophenolate $Zn(SeR_f)_2 \cdot HN(SiMe_3)_2$ **2** und $[Pb(SeR_f)_2]_2$ **3**. **2** kristallisiert als Hexamethyldisilazan-Addukt, während **3** als Dimer vorliegt.

The First Structure of a Selenane; Metal(II) Complexes with the 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)selenophenolato Ligand

Abstract. R_fSeH **1** is obtained in a single pot reaction of R_fLi [$R_f = 2,4,6$ -tris(trifluoromethyl)phenyl] with elemental selenium and following treatment with HBF_4 . **1** gave the first crystal structure of a selenane. Reaction of **1** with $M[N(SiMe_3)_2]_2$ ($M = Zn, Pb$) in the molar ratio of 2:1 yielded the metal sele-

nophenolates $Zn(SeR_f)_2 \cdot HN(SiMe_3)_2$ **2** and $[Pb(SeR_f)_2]_2$ **3**. **2** crystallizes as hexamethyldisilazane adduct, **3** as a dimer.

Keywords: Selenane; bis(selenophenolato)metal complexes; crystal structures

Einleitung

Ionische Metallthiophenolat- und -selenophenolat-Komplexe werden schon seit langem als Modellverbindungen zur Aufklärung der Koordination von aktiven Metallzentren in Metalloproteinen herangezogen [1–4]. Steigendes Interesse finden auch die neutralen Metallchalkogenophenolate, nachdem man vor einigen Jahren ihre Bedeutung als Einkomponentenvorstufen in der MOCVD-Technik erkannte [5–8]. Vor allem die Metallverbindungen der 2. Nebengruppe des Periodensystems eignen sich zur Abscheidung dünner Metallsulfid- und -selenidschichten, die z. B. als II/VI-Halbleiter von Interesse sind. Voraussetzung ist allerdings die Verwendung geeigneter Liganden, die eine Kondensation verhindern, da sonst die Metallchalkogenophenolate nicht ausreichend flüchtig sind [9].

Der 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenylligand [10] hat sich als sehr geeignet erwiesen, reaktive und ungewöhnliche Hauptgruppenelementzentren durch seinen sterischen Anspruch und seine elektronenziehenden Eigenschaften zu stabilisieren [11–14]. Nachdem wir diesen Liganden

erfolgreich bei der Synthese niedermolekularer Metall(II)-thiophenolate eingesetzt hatten [15–16], wollten wir nun flüchtige Metallselenophenolate synthetisieren und diese zur Abscheidung von Metallselenidschichten einsetzen [17].

Beschreibung der Versuche

Bei der Umsetzung von R_fLi [18] mit einem Überschuß roten oder schwarzen Selen bildet sich durch Insertion des Selen in die Kohlenstoff–Lithium-Bindung R_fSeLi . Die Protonierung mit HBF_4 ergibt **1**, das durch Destillation in 40%iger Ausbeute erhalten werden kann.

1 ist eine bei Raumtemperatur klare Flüssigkeit mit stechendem Geruch, die bei 19 °C fest wird. Sie ist hydrolysestabil und nicht mit Wasser mischbar, wird aber durch Oxidationsmittel leicht zum Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)-phenyl]diselenan oxidiert. So verfärbt sich **1** bei Kontakt mit Luftsauerstoff im Verlauf mehrerer Stunden zunehmend orange.

Auch unter Lichteinfluß wird **1** in einer Inertgasatmosphäre zum Diselenan oxidiert. Allerdings läuft dann die Oxidation sehr viel langsamer ab. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man das Signal für das Se—H-Proton bei $\delta = 2,36$ ppm. Es ist gegenüber den bisher synthetisierten 2,4,6-Tris(trifluormethyl)chalkogenophenolen R_fOH und R_fSH erwartungsgemäß hochfeldverschoben ($\delta = 6,4$ ppm bzw. 4,3 ppm), woraus eine geringere Acidität und Reaktivität gegenüber Nukleophilen abgeleitet werden kann. Durch die Kopplung mit den sechs o-Fluor-Atomen erscheint das Resonanzsignal bei $\delta = 2,36$ ppm als Septett mit einer Kopplungskonstanten von $^5J_{(\text{H},\text{F})} = 3,2$ Hz. Aus den Selen-Satelliten ergibt sich eine Kopplungskonstante des Selen mit dem aciden Proton von $^1J_{(\text{H},\text{Se})} = 32,5$ Hz. In der gleichen Größenordnung koppelt das Selenatom mit den aromatischen Wasserstoffatomen. Aus den Selen-Satelliten des Singulett bei $\delta = 7,63$ ppm kann eine Kopplungskonstante von $^4J_{(\text{H},\text{Se})} = 27,0$ Hz ermittelt werden.

2 bildet sich bei der Reaktion von Zink(II)-bis(hexamethyldisilylamid) mit zwei Äquivalenten **1**. Es handelt

sich um einen farblosen, luft- und hydrolyseempfindlichen Feststoff, der bereits bei 104 °C schmilzt und in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich ist.

Die Koordination eines Äquivalents Hexamethyldisilazan je monomerer Einheit wird u.a. durch das ^1H -NMR-Spektrum bestätigt, da die Signale bei $\delta = -0,12$ und 3,38 ppm aufgrund ihrer chemischen Verschiebung und ihrer Intensitäten den Methylprotonen und dem N—H-Proton zugeordnet werden können. Im IR-Spektrum beobachtet man neben den charakteristischen starken Banden des R_f -Liganden die Absorptionsbande der N—H-Schwingung bei 3171 cm^{-1} . Um die spektroskopischen Ergebnisse zu bestätigen, wurde **2** bei -30 °C aus Toluol kristallisiert und eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Die Koordination des Hexamethyldisilazans an das Zinkatom ist recht ungewöhnlich, wenn man bedenkt, daß seine Basizität und damit die Elektronendonoreigenschaften durch die beiden Trimethylsilylgruppen verringert wird. In Übereinstimmung mit dieser Überlegung gibt es in der Literatur noch kein durch eine Röntgenstrukturanalyse belegtes Beispiel für eine Koordination von Hexamethyldisilazan an ein Metallatom. Dennoch ist die Bindung an das Zinkatom so fest, daß **2** zur quantitativen Eliminierung des Hexamethyldisilazans bei 10 $^{-3}$ Pa auf 95 °C erhitzt werden muß.

Unter diesen Bedingungen wird farbloses **2a** erhalten, das sich bei 142 °C ohne zu schmelzen zersetzt. Im Gegensatz zu **2** ist **2a** in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol und n-Hexan nicht löslich.

Bei der Reaktion von Blei(II)-bis(hexamethyldisilylamid) mit zwei Äquivalenten **1** erhält man gelbes **3** in 94%iger Ausbeute.

3 zersetzt sich langsam unter Luft- und Feuchtigkeitseinwirkung, ist aber unter Inertgasatmosphäre sowohl in Lösung als auch als Feststoff stabil. Aus Toluol wurden bei -30°C für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. **3** ist das erste röntgenstrukturanalytisch untersuchte neutrale Blei(II)-selenophenolat. Daneben ist noch eine ionische Verbindung bekannt [19].

Diskussion der Kristallstrukturen

R_2SeH kristallisiert in einer zick-zack-förmigen Fischgrätenanordnung, die vermutlich durch Wasserstoffbrücken stabilisiert wird (Abb. 1). Der intermolekulare Abstand $\text{Se}—\text{Se}$ ist mit 351,9 pm deutlich kürzer als die Summe der van der Waals Radien von 400 pm [20]. Das an das Selenatom gebundene Wasserstoffatom konnte jedoch nicht lokalisiert werden. Wichtige Bindungslängen und -winkel von **1** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Abb. 1 Kristallstruktur von **1**

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$ von **1**

Se(1)—C(1)	191,0(3)	C(1)—C(2)	139,2(4)
C(1)—C(6)	139,7(4)	Se(1)—Se(1a)	351,9(1)
C(2)—C(1)—C(6)	117,6(3)	C(2)—C(1)—Se(1)	121,7(2)
C(6)—C(1)—Se(1)	120,7(2)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:
 $0,5 - x, 0,5 + y, 0,5 - z$

Abb. 2 Kristallstruktur von **2**

Die Kristallstruktur von $\text{Zn}(\text{SeR})_2 \cdot \text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ ist in Abb. 2 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 gegeben. Zink ist annähernd trigonal planar von den beiden Selenatomen und dem Stickstoff des koordinierenden Hexamethyldisilazans umgeben. Die Summe der Bindungswinkel beträgt $359,9^\circ$. Die $\text{Zn}—\text{Se}$ -Abstände betragen 235,2 und 236,7 pm und sind damit etwas kürzer als bisher gefundene $\text{Zn}—\text{Se}$ -Abstände (243,4–256,8 pm) [3, 21–23]. Die kürzeren Bindungslängen resultieren aus der niedrigeren Koordinationszahl des Zinkatoms. Bemerkenswert an der Kristallstruktur ist das koordinierende Hexamethyldisilanzmolekül. Der Abstand $\text{Zn}—\text{N}$ ist mit 207,4 pm gut vergleichbar mit dem Mittelwert aus der Cambridge Structural Database von 210 pm für $\text{Zn}—\text{N}$ -Einfachbindungen

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$ von **2**

Zn(1)—N(1)	207,4(4)	Zn(1)—Se(2)	235,22(8)
Zn(1)—Se(1)	236,65(8)	Se(1)—C(1)	192,7(5)
Se(2)—C(10)	193,1(5)	N(1)—Si(1)	182,0(4)
N(1)—Si(2)	182,1(4)	N(1)—H(1)	89,5(10)
N(1)—Zn(1)—Se(2)	116,24(11)	N(1)—Zn(1)—Se(1)	110,22(11)
Se(2)—Zn(1)—Se(1)	133,42(3)	C(1)—Se(1)—Zn(1)	102,41(14)
C(10)—Se(2)—Zn(1)	99,12(13)	Si(1)—N(1)—Si(2)	120,6(2)
Si(1)—N(1)—Zn(1)	113,1(2)	Si(2)—N(1)—Zn(1)	110,9(2)
Si(1)—N(1)—H(1)	105,4(30)	Si(2)—N(1)—H(1)	102,6(30)
Zn(1)—N(1)—H(1)	101,6(30)		

(1525 Einträge) [24]. Das Stickstoffatom besitzt tetraedrische Umgebung, wobei das Wasserstoffatom eindeutig aus der Differenzelektronendichte lokalisiert werden konnte. Die Bindungslängen Si—N sind mit durchschnittlich 182,1 pm deutlich länger als der Wert aus Elektronenbeugungsdaten (173,5 pm) für das freie Hexamethyldisilzan [25]. Das kann damit erklärt werden, daß die Elektronendichte am Stickstoffatom durch den Einfluß des Metallatoms verringert wird und so die Si—N-Bindung geschwächt wird.

In der Kristallstruktur von $\text{Zn}(\text{SR}_f)_2 \cdot 2\text{THF}$ ist das Zink tetraedrisch koordiniert, wohingegen die Anordnung der R_f Liganden ähnlich ist [15].

$[\text{Pb}(\text{SeR}_f)_2]_2$ liegt im Kristall als Dimer vor. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 gegeben. Die zentrale Einheit besteht aus einem viergliedrigen Ring mit alternierender Pb—Se-Anordnung (Abb. 3). Der viergliedrige Ring ist aufgrund eines kristallographischen Inversionszentrums in der Ringmitte exakt planar. Die beiden Bleiatome bilden mit je drei Selenatomen zwei kantenverbrückte trigonale Pyramiden. Die dadurch entstehende Koordinationslücke am Blei wird von einem Toluolmolekül besetzt. Die Abstände Pb—Se innerhalb des viergliedrigen Rings sind mit 287,6 pm (Pb1—Se1a) und 297,0 pm (Pb1—Se1) signifikant länger als der terminale Pb—Se2-Abstand von 271,3 pm. Dieser Abstand ist mit

Abb. 3 Kristallstruktur von 3

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 3

Pb(1)—Se(2)	271,27(11)	Pb(1)—Se(1a)	287,6(2)
Pb(1)—Se(1)	297,04(13)	Se(1)—C(1)	192,5(5)
		Se(2)—C(10)	191,5(6)
Se(2)—Pb(1)—Se(1a)	87,53(4)	Se(2)—Pb(1)—Se(1)	81,87(3)
Se(1a)—Pb(1)—Se(1)	81,68(4)	C(1)—Se(1)—Pb(1a)	100,8(2)
C(1)—Se(1)—Pb(1)	122,9(2)	Pb(1a)—Se(1)—Pb(1)	98,32(4)
C(10)—Se(2)—Pb(1)	101,0(2)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: a $-x$, $-y + 1$, $-z$

den Werten für das $[\text{Pb}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_2]^-$ -Anion vergleichbar (272,7–276,2 pm) [19].

Experimenteller Teil

Die folgenden Meßgeräte wurden zur Datensammlung verwendet:

IR-Spektren, Biorad FTS-7; NMR-Spektren, Bruker AM 250 und Bruker WP 80 SY, Massenspektren, Varian MAT CH5; Schmelzpunkte, Büchi 510 in abgeschmolzenen Glaskapillaren ohne Korrektur. Die Elementaranalysen wurden vom analytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen und vom Mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen, durchgeführt.

R_fSeH 1. Zu einer Lösung von 56,42 g (0,20 mol) 2,4,6-Tris(trifluormethyl)benzol R_fH in 200 ml Et_2O werden 85 ml (0,20 mol) einer *n*-Butyllithium-Lösung (2,36 M in *n*-Hexan) langsam zugetropft, damit das Lösungsmittel schwach siedet. Man rührt 6 h bei Raumtemperatur und fügt anschließend 18,95 g (0,24 mol) Selen im Überschuß hinzu. Nach weiteren 6 h wird die Lösung auf -78°C gekühlt und mit 27 ml (0,20 mol) $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt. Nach 12 h Rühren unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur werden die unlöslichen Bestandteile abfiltriert, die Lösungsmittel im Vakuum (4 kPa) entfernt und der Rückstand zweimal destilliert. Es resultieren 28,88 g (0,08 mol, 40%) von 1 als farblose Flüssigkeit. Sdp. $46^\circ\text{C}/0,4$ Pa, Schmp. 19°C .

^1H -NMR (250,13 MHz, C_6D_6 , TMS): δ 2,36 (sept., 1 H, Se—H, $^3J_{\text{H—}^{19}\text{F}} = 3,2$ Hz, $^1J_{\text{H—}^{77}\text{Se}} = 32,5$ Hz), 7,63 (s, 2 H, $\text{H}_{\text{arom.}}$, $^4J_{\text{H—}^{77}\text{Se}} = 27,0$ Hz) ppm.

^{19}F - ^1H -NMR (75,39 MHz, C_6D_6 , CFCl_3) δ $-62,5$ (td, 6 F, o-CF_3 , $^5J_{^{19}\text{F—}^{19}\text{F}} = 3,2$ Hz, $^4J_{^{19}\text{F—}^{11}\text{H}(\text{arom.})} = 1,1$ Hz, $^4J_{^{19}\text{F—}^{77}\text{Se}} = 28,0$ Hz), $-63,6$ (s, 3 F, p-CF_3) ppm.

IR (CsI , rein, cm^{-1}): 1626 (st), 1379 (st), 1301 (sst), 1277 (sst), 1268 (sst), 1198 (sst), 1134 (sst), 918 (st), 684 (st).

Massenspektrum (EI): m/z 362 (M, 28%), 342 (M—F—H, 100).

Elementaranalyse für $\text{C}_9\text{H}_5\text{F}_9\text{Se}$ ($M = 361,06$ g/mol): C 29,3 (ber. 29,9), H 0,9 (0,8), Se 21,4 (21,9)%.

$\text{Zn}(\text{SeR}_f)_2 \cdot \text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ 2. 2,02 g (5,6 mmol) 1 werden zu einer Lösung von 1,08 g (2,8 mmol) Zink(II)-bis(hexamethyldisilylamid) in 40 ml Toluol getropft. Man läßt 12 h unter Lichtausschluß rühren und engt anschließend bis zur Trockene ein. Der Rückstand wird in 60 ml *n*-Hexan gelöst und die klare Lösung abgekühlt, bis 2 auskristallisiert. Nach Abfiltrieren des Feststoffs und Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 1,23 g (1,3 mmol, 46%) farbloses 2. Schmp. 104°C .

Tabelle 4 Kristalldaten, Datensammlung und Verfeinerung von **1**, **2** und **3**

Verbindung	1	2	3
Formel	C ₉ H ₃ F ₉ Se	C ₃₁ H ₃₁ F ₁₈ NSe ₂ Si ₂ Zn	C ₅₇ H ₁₂ F ₁₆ Pb ₂ Se ₄
Molmasse	361,07	1039,04	2131,0
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	C2/c	C2/c	P $\bar{1}$
a (pm)	1714,8(4)	2829,0(3)	1099,2(5)
b (pm)	500,7(1)	989,3(2)	1310,6(5)
c (pm)	2601,6(6)	2844,0(2)	1383,3(6)
α (°)	90	90	111,75(2)
β (°)	97,04(2)	95,83(1)	101,66(2)
γ (°)	90	90	109,31(2)
Zellvolumen (nm ³)	2,2169(9)	7,918(2)	1,6226(12)
Z	8	8	1
ρ_{ber} (g/cm ³)	2,164	1,743	2,181
$\mu_{\text{MoK}\alpha}$ (mm ⁻¹)	3,493	2,629	7,566
Kristallgröße (mm ³)	0,35 × 0,3 × 0,3	0,4 × 0,4 × 0,3	0,6 × 0,6 × 0,4
T _{max} , T _{min}	0,452, 0,389	0,877, 0,823	0,729, 0,162
2 θ_{max} (°)	55	48	60
Reflexe gemessen	4126	7030	11134
davon unabhängig	2593	6207	9262
Anzahl Restraints	0	778	282
Anzahl Parameter	172	590	488
R1 (F > 4 σ (F))	0,038	0,044	0,049
wR2 (alle Daten)	0,107	0,091	0,142
Restelektronendichte:			
Maximum (10 ⁶ epm ⁻³)	0,43	0,60	2,69
Minimum (10 ⁶ epm ⁻³)	-0,47	-0,42	-3,39

¹H-NMR (250,13 MHz, C₆D₆, TMS): δ -0,12 (s, 18 H, CH₃), 3,38 (s, 1 H, N—H), 7,82 (s, 4 H, H_{arom.}) ppm.

¹⁹F-¹H-NMR (75,39 MHz, CD₃CN, CFCl₃) δ -61,0 (s, 12 F, o-CF₃, ⁴J_{HF} = 20,5 Hz), -63,6 (s, 6 F, p-CF₃) ppm.

IR (CsI, Nujol, cm⁻¹): 3171 (m), 1622 (st), 1280 (sst), 1194 (sst), 1141 (sst), 1092 (st), 917 (st), 845 (st), 685 (st).

Massenspektrum (EI): m/z 722 ((R₂Se)₂, 4%), 146 (HN(SiMe₃)₂—Me, 100).

Elementaranalyse für C₂₄H₂₃F₁₈NSe₂Si₂Zn (M = 946,90 g/mol): C 29,6 (ber. 30,4), H 2,1 (2,4), N 1,4 (1,5), Zn 7,0 (6,9)%.

Zn(SeR₂)₂ 2a. **2** wird 14 h bei 95 °C/10⁻³ Pa gehalten, wodurch das Hexamethyldisilazan quantitativ entfernt wird. Es wird farbloses **2a** erhalten. Zersetzungspunkt 142 °C.

¹H-NMR (250,13 MHz, CD₃CN, TMS): δ 7,98 (s) ppm.

¹⁹F-¹H-NMR (75,39 MHz, CD₃CN, CFCl₃) δ -59,7 (s, 12 F, o-CF₃, ⁴J_{HF} = 20,5 Hz), -62,3 (s, 6 F, p-CF₃) ppm.

IR (CsI, Nujol, cm⁻¹): 1623 (st), 1297 (sst), 1282 (sst), 1197 (sst), 1151 (sst), 1134 (sst), 1107 (sst), 1022 (st), 917 (st), 684 (st).

Massenspektrum (EI): m/z 786 (M, 8%), 342 (R₂Se—F, 100).

Elementaranalyse für C₁₈H₄F₁₈Se₂Zn (M = 785,49 g/mol): C 27,2 (ber. 27,5), H 0,9 (0,5), Zn 8,3 (8,3)%.

Pb(SeR₂)₂ 3. 2,31 g (6,4 mmol) **1** werden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1,69 g (3,2 mmol) Blei(II)-bis(hexamethyldisilylamid) in 50 ml n-Hexan getropft. Man rührt 8 h unter Lichtausschluß, filtriert den Feststoff ab und wäscht ihn mit 20 ml n-Hexan. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum werden 2,78 g (3,9 mmol, 94%) **3** als gelber Feststoff erhalten. Schmp. 181 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (250,13 MHz, CD₃CN, TMS): δ 8,08 (s) ppm.

¹⁹F-¹H-NMR (75,39 MHz, CD₃CN, CFCl₃) δ -59,4 (s, 12 F, o-CF₃, ⁴J_{HF} = 19,3 Hz), -62,1 (s, 6 F, p-CF₃) ppm.

IR (CsI, Nujol, cm⁻¹): 1621 (st), 1298 (sst), 1279 (sst), 1198 (sst), 1145 (sst), 1110 (sst), 1090 (st), 1023 (st), 917 (st), 684 (st).

Massenspektrum (EI): m/z 928 (M, 6%), 323 (R₂Se—2F, 100).

Elementaranalyse für C₁₈H₄F₁₈PbSe₂ (M = 927,31 g/mol): C 23,1 (ber. 23,3), H 0,7 (0,4), Se 16,7 (17,0), Pb 8,3 (8,3)%.

Tabelle 5 Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm² × 10⁻¹) von **1**

Atom	x	y	z	U (eq)
Se(1)	2248(1)	4190(1)	2034(1)	47(1)
C(1)	1912(2)	6780(6)	1514(1)	33(1)
C(3)	2165(2)	9599(7)	801(1)	42(1)
C(5)	881(2)	9444(7)	1055(1)	40(1)
C(2)	2424(2)	7818(7)	1189(1)	38(1)
C(7)	3279(2)	7086(8)	1249(2)	51(1)
F(71)	3669(1)	8380(6)	917(1)	75(1)
F(72)	3638(1)	7621(6)	1720(1)	66(1)
F(73)	3382(1)	4489(5)	1164(1)	64(1)
C(4)	1394(2)	10385(7)	732(1)	42(1)
C(8)	1107(3)	12228(8)	304(1)	59(1)
F(81)	503(2)	13694(7)	405(1)	98(1)
F(82)	870(2)	11009(6)	-130(1)	102(1)
F(83)	1645(2)	13996(6)	210(1)	97(1)
C(6)	1135(2)	7675(6)	1443(1)	35(1)
C(9)	550(2)	6816(8)	1794(1)	48(1)
F(91)	-140(1)	7957(6)	1674(1)	73(1)
F(92)	789(1)	7412(6)	2286(1)	67(1)
F(93)	421(1)	4197(5)	1776(1)	68(1)

Tabelle 6 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-4}$) für 2. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U (eq)
Zn(1)	2087(2)	4451(1)	3611(1)	30(1)
Se(1)	1842(2)	4675(1)	4379(1)	51(1)
Se(2)	1680(2)	4508(1)	2848(1)	36(1)
C(1)	1306(2)	5877(6)	4274(2)	37(3)
C(2)	1347(2)	7215(6)	4129(2)	37(3)
C(3)	951(2)	8051(6)	4052(2)	39(3)
C(4)	508(2)	7569(6)	4125(2)	42(4)
C(5)	460(2)	6277(6)	4293(2)	45(3)
C(6)	852(2)	5439(6)	4374(2)	40(3)
C(7)	1817(2)	7839(5)	4050(2)	47(4)
F(71)	2134(1)	7798(4)	4432(1)	63(2)
F(72)	1777(1)	9137(3)	3927(1)	65(2)
F(73)	2028(1)	7234(3)	3704(1)	52(2)
C(8)	78(2)	8440(6)	4022(2)	59(4)
F(81)	-136(2)	8205(8)	3589(2)	117(4)
F(82)	174(2)	9750(4)	4039(3)	85(3)
F(83)	-252(2)	8215(7)	4309(3)	105(3)
F(84)	33(14)	9089(44)	4429(7)	117(4)
F(85)	-334(6)	7840(24)	3903(17)	85(3)
F(86)	119(11)	9411(35)	3703(14)	105(3)
C(9)	762(2)	4058(6)	4571(2)	52(4)
F(91)	310(1)	3875(4)	4650(1)	83(3)
F(92)	870(1)	3038(3)	4295(1)	69(3)
F(93)	1017(1)	3859(3)	4989(1)	64(3)
C(10)	1038(2)	4311(5)	3013(2)	30(3)
C(11)	720(2)	5400(5)	2973(2)	32(3)
C(12)	257(2)	5260(5)	3096(2)	33(3)
C(13)	103(2)	4040(6)	3253(2)	36(3)
C(14)	400(2)	2936(6)	3275(2)	37(3)
C(15)	863(2)	3066(5)	3156(2)	35(3)
C(16)	848(2)	6765(5)	2777(2)	41(3)
F(161)	962(1)	6672(3)	2334(1)	53(2)
F(162)	490(1)	7640(3)	2769(1)	64(2)
F(163)	1215(1)	7356(3)	3030(1)	46(2)
C(17)	-386(2)	3882(5)	3396(2)	50(4)
F(171)	-424(1)	2875(5)	3702(2)	76(3)
F(172)	-704(1)	3605(7)	3032(1)	87(2)
F(173)	-537(2)	4985(5)	3598(2)	94(3)
F(174)	-700(9)	4788(33)	3213(14)	76(3)
F(175)	-372(11)	4001(50)	3863(3)	87(2)
F(176)	-569(12)	2674(21)	3286(16)	94(3)
C(18)	1162(2)	1796(5)	3182(2)	49(4)
F(181)	1323(1)	1487(3)	2772(1)	62(2)
F(182)	1538(1)	1868(3)	3507(1)	57(2)
F(183)	912(1)	722(3)	3301(1)	70(2)
N(1)	2805(1)	3997(4)	3652(1)	29(2)
Si(1)	3111(1)	4856(2)	3205(1)	30(1)
Si(2)	2908(1)	2208(2)	3775(1)	33(1)
C(19)	2988(2)	3901(5)	2646(2)	38(3)
C(20)	2873(2)	6602(5)	3144(2)	40(3)
C(21)	3755(2)	4961(6)	3399(2)	46(3)
C(22)	2638(2)	1193(5)	3270(2)	44(4)
C(23)	2620(2)	1818(6)	4313(2)	44(3)
C(24)	3554(2)	1867(6)	3879(2)	49(3)
C(25)	938(3)	1151(8)	298(4)	55(3)
C(26)	976(3)	-115(9)	93(5)	60(3)
C(27)	1417(3)	-636(9)	21(5)	59(3)

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U (eq)
C(28)	1825(3)	105(8)	162(3)	53(3)
C(29)	1789(2)	1352(9)	377(4)	51(3)
C(30)	1346(3)	1904(11)	428(8)	52(3)
C(31)	1309(4)	3256(9)	641(4)	74(7)
C(25')	952(4)	1960(12)	368(5)	50(3)
C(26')	732(4)	776(14)	199(6)	55(4)
C(27')	1007(6)	-314(14)	77(9)	58(4)
C(28')	1498(6)	-207(15)	119(10)	58(4)
C(29')	1716(5)	989(15)	276(10)	52(4)
C(30')	1444(4)	2041(20)	431(16)	54(4)
C(31')	1679(6)	3315(14)	597(8)	77(5)

Röntgenstrukturanalysen von 1, 2 und 3

Eine Zusammenfassung der Kristalldaten und der Datensammlungen ist in Tabelle 4 gegeben. Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter für 1, 2 und 3 sind in den Tabellen 5, 6 und 7 enthalten. Die Datensammlungen erfolgten mit einem Stoe-Siemens AED Vierkreis-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71,073$ pm) nach einer 'Learn Profile' Methode [26]. Die Temperatur während der Datensammlung betrug bei 1 -85°C , bei 2 und 3 -120°C . Verbindung 1 wurde wegen des niedrigen Schmelzpunktes bei einer Temperatur von ca. -30°C montiert [27].

Bei allen Verbindungen wurden semiempirische Absorptionskorrekturen durchgeführt. 1 und 2 wurden mit direkten Methoden, 3 mit Patterson- und Fouriermethoden gelöst [28]. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop nach F^2 mit dem Kleinste-Quadrate Verfahren verfeinert [29]. Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell verfeinert. Das Wasserstoffatom am Selenatom in 1 konnte nicht lokalisiert werden, daher wurde es nicht in die Verfeinerung einbezogen. Bei 2 wurde die Position des N-H-Wasserstoffatoms mit einem Abstandsrestraint frei verfeinert. Bei dieser Struktur sind die para- CF_3 -Gruppen rotationsfehlgeordnet, was durch das Einfügen einer zweiten Komponente mit einem Besetzungsverhältnis von 0,9:0,1 berücksichtigt wurde. Abstandsrestraints wurden für die 1—2 und 1—3 Abstände verwendet. Die gegenüberliegenden Fluoratome wurden mit identischen U_{ij} -Werten verfeinert. 2 und 3 kristallisierten mit Lösungsmittelmolekülen, die fehlgeordnet sind. In beiden Verfeinerungen wurden Abstandsrestraints zur Auflösung der Fehlorderungen eingesetzt. Bei 2 wurden zwei Positionen für das fehlgeordnete Toluol auf eine Besetzung von 0,65 bzw. 0,35 verfeinert. Für 3 wurden zwei Positionen für die fehlgeordnete Methylgruppe des koordinierenden Toluolmoleküls mit einer Besetzung von 0,5 verfeinert. Ein zweites Toluolmolekül liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Es wurde als ganzes Molekül mit einer Besetzung von 0,5 verfeinert.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57278, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 7 Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-3}$) für 3. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U (eq)
Pb(1)	756(1)	4134(1)	926(1)	29(1)
Se(1)	1594(1)	6547(1)	953(1)	27(1)
Se(2)	2140(1)	3799(1)	-491(1)	33(1)
C(1)	1581(6)	7939(5)	2092(4)	25(1)
C(2)	1171(6)	7921(5)	2991(5)	25(1)
C(3)	1187(7)	8954(5)	3794(5)	32(1)
C(4)	1615(6)	10033(5)	3730(5)	30(1)
C(5)	2068(6)	10097(5)	2887(5)	30(1)
C(6)	2050(6)	9066(5)	2082(5)	28(1)
C(7)	716(8)	6791(6)	3150(6)	37(1)
F(71)	429(7)	6998(4)	4078(4)	64(2)
F(72)	1722(5)	6418(4)	3262(4)	43(1)
F(73)	-399(4)	5823(4)	2303(4)	42(1)
C(8)	1581(8)	11138(6)	4564(6)	40(1)
F(81)	2595(6)	12187(4)	4780(4)	58(1)
F(82)	386(6)	11193(4)	4194(4)	53(1)
F(83)	1670(6)	11128(4)	5536(3)	50(1)
C(9)	2554(7)	9206(5)	1171(6)	35(1)
F(91)	3600(5)	8935(4)	1111(4)	46(1)
F(92)	2997(6)	10370(4)	1345(4)	53(1)
F(93)	1536(5)	8527(4)	157(3)	42(1)
C(10)	3504(6)	3465(5)	263(5)	29(1)
C(11)	3415(6)	2276(6)	-209(6)	33(1)
C(12)	4453(7)	2023(6)	281(6)	37(1)
C(13)	5561(7)	2924(7)	1217(6)	39(1)
C(14)	5700(7)	4120(7)	1703(6)	38(1)
C(15)	4668(6)	4380(6)	1231(5)	31(1)
C(16)	2211(8)	1216(6)	-1242(7)	47(2)
F(161)	1009(5)	962(5)	-1074(5)	64(1)
F(162)	2370(7)	184(5)	-1524(6)	76(2)
F(163)	2055(6)	1397(5)	-2131(4)	60(1)
C(17)	6661(10)	2672(10)	1761(8)	57(2)
F(171)	6759(11)	2870(11)	2766(7)	123(4)
F(172)	7875(6)	3258(7)	1743(8)	91(2)
F(173)	6380(7)	1469(6)	1221(6)	77(2)
C(18)	4871(7)	5684(6)	1822(6)	37(1)
F(181)	6070(5)	6402(4)	2700(4)	58(1)
F(182)	3870(4)	5756(4)	2241(3)	41(1)
F(183)	4867(5)	6221(4)	1172(4)	46(1)
C(1S)	1093(10)	3734(9)	3577(9)	70(2)
C(2S)	2529(11)	4438(9)	3949(8)	67(2)
C(3S)	3233(10)	3999(8)	3336(8)	62(2)
C(4S)	2595(9)	2889(8)	2386(8)	57(2)
C(5S)	1196(10)	2187(8)	2016(9)	65(2)
C(6S)	459(10)	2632(9)	2636(9)	70(2)
C(7S)	422(22)	4271(21)	4318(17)	80(4)
C(7S')	3189(25)	5592(21)	4972(17)	103(8)
C(8S)	4741(26)	9861(31)	5303(23)	127(9)
C(9S)	5128(32)	11024(29)	5416(27)	151(13)
C(10S)	5673(30)	11318(23)	4694(29)	145(12)
C(11S)	5962(48)	10509(29)	3925(35)	137(12)
C(12S)	5447(28)	9305(25)	3734(24)	111(8)
C(13S)	4948(41)	9020(28)	4483(31)	117(9)
C(14S)	4342(47)	9601(49)	6169(34)	177(18)

Literatur

- [1] I. G. Dance, *Polyhedron* **5** (1986) 1037
- [2] P. J. Blower, J. R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.* **76** (1987) 121
- [3] N. Ueyama, T. Sugawara, K. Sasaki, A. Nakamura, S. Yamashita, Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, N. Yasuoka, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 741
- [4] B. Krebs, G. Henkel, in H. W. Roesky (Hrsg.), *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam 1989, S. 439
- [5] M. Bochmann, K. Webb, M. Harmann, M. B. Hursthouse, *Angew. Chem.* **102** (1990) 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 638
- [6] P. P. Power, S. C. Shoner, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1484; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1403
- [7] M. Bochmann, A. P. Coleman, K. J. Webb, M. B. Hursthouse, M. Mazid, *Angew. Chem.* **103** (1991) 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 973
- [8] M. Bochmann, K. J. Webb, M. B. Hursthouse, M. Mazid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2317
- [9] D. Craig, I. G. Dance, R. Garbutt, *Angew. Chem.* **98** (1986) 178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 165
- [10] G. E. Carr, R. D. Chambers, T. F. Holmes, D. G. Parker, *J. Organomet. Chem.* **325** (1987) 13
- [11] M. Scholz, H. W. Roesky, D. Stalke, K. Keller, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **366** (1989) 73
- [12] H. W. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3829
- [13] M. Scholz, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1383
- [14] D. Labahn, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1127
- [15] D. Labahn, S. Brooker, G. M. Sheldrick, H. W. Roesky, *Z. anorg. allg. Chem.* **610** (1992) 163
- [16] D. Labahn, Dissertation, Universität Göttingen 1992
- [17] W. Rockensüß, D. Labahn, H. W. Roesky, in Vorbereitung
- [18] D. Stalke, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 833
- [19] P. A. W. Dean, J. J. Vittal, N. C. Payne, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 4232
- [20] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960
- [21] M. A. Ansari, C. H. Mahler, G. S. Chorghade, Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 3832
- [22] S. Dev, E. Ramli, T. B. Rauchfuss, C. L. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 6385
- [23] G. Matsubayashi, K. Akiba, T. Tanaka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 115
- [24] F. H. Allen, S. Bellard, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W. D. S. Motherwell, J. R. Rodgers, D. G. Watson, *Acta Crystallogr.* **B35** (1979) 2331
- [25] A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, J. J. Monaghan, B. J. Aylett, I. A. Ellis, *Chem. Commun.* **1968**, 909
- [26] W. Clegg, *Acta Crystallogr.* **A37** (1981) 22
- [27] T. Kotke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **26** (1993) 615
- [28] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A46** (1990) 467
- [29] G. M. Sheldrick, SHELXL-92, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen 1992

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. H. W. Roesky
Institut für Anorganische Chemie
Tammannstr. 4
D-37077 Göttingen

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.