Neue Kronenether-stabilisierte Oxoniumhalogenochalkogenate: $[H_3O(Dibromo-benzo-18-Krone-6)]_2[Se_3Br_{10}]$ und $[H_5O_2(Bis-dibromo-dibenzo-24-Krone-8]_2[Se_3Br_8]$

Novel Oxonium Halogenochalcogenates Stabilized by Crown Ethers: [H₃O(Dibromo-benzo-18-crown-6)]₂[Se₃Br₁₀] and [H₅O₂(Bis-dibromo-dibenzo-24-crown-8]₂[Se₃Br₈]

Illenora Beckmann, Mechtild Läge und Bernt Krebs*

Münster, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juli 2008.

Professor Gerald Henkel zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract. Two novel complex oxonium bromoselenates(II,IV) and -(II) are reported containing $[H_3O]^+$ and $[H_5O_2]^+$ cations coordinated by crown ether ligands. $[H_3O(\text{dibromo-benzo-18-crown-}6)]_2[Se_3Br_{10}]$ (1) and $[H_5O_2(\text{bis-dibromo-dibenzo-24-crown-}8]_2[Se_3Br_8]$ (2) were prepared as dark red crystals from dichloromethane or acetonitrile solutions of selenium tetrabromide, the corresponding unsubstituted crown ethers, and aqueous hydrogen bromide. The products were characterized by their crystal structures and by vibrational spectra. 1 is triclinic, space group $P\bar{1}$ (Nr. 2) with a=8.609(2) Å, b=13.391(3) Å, c=13.928(3) Å, $\alpha=64.60(2)^\circ$, $\beta=76.18(2)^\circ$, $\gamma=87.78(2)^\circ$, V=1404.7(5) Å³, Z=1. 2 is also triclinic, space group $P\bar{1}$ with a=10.499(2) Å, b=13.033(3) Å, c=14.756(3) Å, $\alpha=113.77(3)^\circ$, $\beta=98.17(3)^\circ$, $\gamma=93.55(3)^\circ$. V=1813.2(7) Å³, Z=1. In the reaction mixture com-

plex redox reactions take place, resulting in (partial) reduction of selenium and bromination of the crown ether molecules. In 1 the centrosymmetric trinuclear $[Se_3Br_{10}]^{2-}$ consists of a central $Se^{IV}Br_6$ octahedron sharing trans edges with two square planar $Se^{II}Br_4$ groups. The novel $[Se_3Br_8]^{2-}$ in 2 is composed of three planar trans -edge sharing $Se^{II}Br_4$ squares in a linear arrangement. The internal structure of the oxonium-crown ether complexes is largely determined by the steric restrictions imposed by the aromatic rings in the crown ether molecules, as compared to complexes with more flexible unsubstituted crown ether ligands.

Keywords: Halogenoselenates; Bromoselenates; Halogenoselenous acid; Hydronium ions; Crown ether; Crystal structure

Einleitung

Die Chemie der Selenhalogenide und Tellurhalogenide sowie der Halogenoselenate und Halogenotellurate (Halogen = Cl, Br) ist durch eine besondere Vielfalt der Strukturund Bindungsverhältnisse charakterisiert und hat in den letzten Jahren zu bemerkenswerten neuen molekularen, oligomeren und polymeren neutralen und anionischen Spezies geführt (z. B. [1–5]). Beispiele für Halogenoselenat(IV)-,-(II,IV)- und -(II)-Anionen (X = Cl und/oder Br) sind [SeX₆]²⁻ [6–8], [Se₂X₁₀]²⁻ [9–12], [Se₃X₁₃]²⁻ [13], [Se₂X₉]⁻ [14], [(SeCl₅)⁻]_n [11], [(SeBr₈)²⁻]_n [15], [Se₄Br₄]²⁻ [16, 17], [Se₂X₆]²⁻ [11, 16–18], [Se₃Br₈]²⁻ [19], [Se₄Br₁₄]²⁻ [19, 20], [Se₅Br₁₂]²⁻ [19], [Se₂Br₈]²⁻ [21, 22], [Se₃Br₁₀]²⁻ [21, 23] und

[Se₄Br₁₂]²⁻ [21, 23] (vgl. auch [1, 2]). Da die korrespondierenden Säuren dieser vielfältigen Halogenoselenate in der Regel sehr stark sind, ist die Synthese möglicher Vertreter der Verbindungsklasse von besonderem Interesse. Wie zu erwarten ist, bilden sich in diesen Fällen Oxoniumverbindungen, die für einige Vertreter kristallin isoliert und struktur-chemisch charakterisiert werden konnten. Beispiele hierfür sind [H₃O][TeBr₅] · 3C₄H₈O₂ [24], [H₃O]₂[SeBr₆] [24], [H₅O₂][Te₂Cl₉] · 2C₄H₈O₂ [25], [H₉O₄]2[TeBr₆] [26], [H₉O₄][Te₃Br₁₃] [26], [H₉O₄][Te₂Cl₉] [27] und [H₉O₄]-[TeCl₄OH] [27].

Im Rahmen unserer Untersuchungen zu Halogenoselenund -tellursäuren erschien es von besonderem Interesse, die Bildung und Stabilisierung der Oxonium-Kationen durch Reaktion mit chelatisierenden Kryptanden zu steuern und dadurch zu neuen supramolekularen Systemen in dieser Verbindungsklasse zu gelangen. Cyclische Polyether wie z.B. 12-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6 und ihre Derivate sind als basische Moleküle bekanntlich in der Lage, die Oxonium-Ionen [H₃O]⁺, [H₅O₂]⁺ oder [H₇O₃]⁺ zu komplexieren. Wir haben hier bereits über die neuen komplexen

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Corrensstr. 30

D-48149 Münster, Germany krebs@uni-muenster.de



^{*} Prof. Dr. Bernt Krebs

Halogenoselen- und -tellursäuren $[H_3O(Dibromo-benzo-15-Krone-5)][SeBr_6]$ [8], $[H_3O(Dibenzo-18-Krone-6)]-[Te_2Br_9]$ [25], $[H_3O(Benzo-18-Krone-6]_2[Te_2Br_{10}]$ [28], $[H_5O_2(Dibenzo-24-Krone-8)]_2[Te_2Br_{10}]$ [28] und $[H_7O_3(Bis-dibromo-dibenzo-30-Krone-10)][Se_2Br_9]\cdot 1,5CH_2Cl_2$ [14] berichtet. Im Bereich der Halogenoselensäuren konnten wir nun zwei neuartige Oxonium-Kronenether-Komplexe der Bromoselenate $[Se_3Br_{10}]^{2-}$ und $[Se_3Br_8]^{2-}$ mit aromatisch annelierten sterisch eingeschränkten Kronenethern kristallin isolieren. Über ihre Darstellung und Struktur wird im Folgenden berichtet.

Synthese und Eigenschaften

Beim Abkühlen einer Lösung von Selentetrabromid, Benzo-18-Krone-6 und wässriger HBr-Lösung in CH_2Cl_2 konnte $[H_3O(Dibromo-benzo-18-Krone-6)]_2[Se_3Br_{10}]$ (1) in guter Ausbeute in Form dunkelroter Kristalle isoliert werden. In analoger Weise wurde $[H_5O_2(Bis-dibromo-dibenzo-24-Krone-8)]_2[Se_3Br_8]$ (2) in Acetonitril als Lösemittel durch Umsetzung von SeBr₄ mit Dibenzo-24-Krone-8 und wässriger HBr ebenfalls als tief dunkelrote Kristalle synthetisiert (siehe Experimenteller Teil). Die Verbindungen sind bei Raumtemperatur im verschlossenen Gefäß stabil, zersetzen sich aber an der Luft unter Hydrolyse und Oxidation des Se^{II}.

Kristallstrukturen und Bindungsverhältnisse

Die Kristallstruktur von $[H_3O(Dibromo-benzo-18-Krone-6)]_2[Se_3Br_{10}]$ (1) besteht aus einer Anordnung von gemischtvalenten $[Se_3Br_{10}]^{2-}$ -Anionen (Struktur in Abbildung 1) und $[H_3O(Dibromo-benzo-18-Krone-6)]^+$ -Kationen. Zwischen Kationen und Anionen bestehen schwache intermolekulare Wechselwirkungen über Br····Br-Kontakte (Br(2)····Br(6d) 3.867 Å). Abbildung 2 zeigt die Darstellung der Elementarzelle von 1 zur Veranschaulichung des räumlichen Aufbaus.

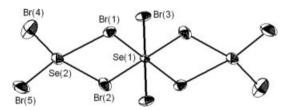


Abb. 1 $[Se_3Br_{10}]^{2-}$ -Anion in der Kristallstruktur von $[H_3O(Dibromo-benzo-18-Krone-6)]_2[Se_3Br_{10}]$ (1) (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

Im Dekabromotriselenat(II/IV)-Anion liegt das Selenatom Se(1) auf dem Inversionszentrum. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, besteht das [Se₃Br₁₀]²⁻-Anion aus einem zentralen [Se^{IV}Br₆]-Oktaeder an das *trans*-ständig zwei [Se^{II}Br₂]-Einheiten koordiniert sind (Abb. 1). Die beiden planaren Einheiten haben jeweils eine Kante mit dem Oktaeder gemeinsam. Für das [Se₃Br₁₀]²⁻-Anion ergibt sich in

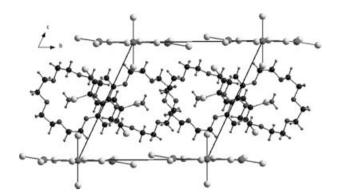


Abb. 2 Elementarzelle von $[H_3O(Dibromo-benzo-18-Krone-6)]_2[Se_3Br_{10}]$ (1) als Projektion parallel [100].

Tabelle 1 Ausgewählte intramolekulare und intermolekulare Abstände /Å und Bindungswinkel im $[Se_3Br_{10}J^{2-}$ -Anion von 1 (mit Standardabweichungen)

Se(1)-Br(1)	2.566(1)	Se(2)-Br(5)	2.344(3)
Se(1)-Br(2)	2.568(2)	Se(2)-Br(1)	2.975(2)
Se(1)-Br(3)	2.575(1)	Se(2)-Br(2)	2.999(2)
Se(2)-Br(4)	2.374(2)		
Br(1)-Se(1)-Br(1a)	180.0	Br(2)-Se(1)-Br(3a)	89.3(1)
Br(1)-Se(1)-Br(2)	93.8(1)	Br(1)-Se(2)-Br(2)	78.0(2)
Br(1)-Se(1)-Br(2a)	86.3(1)	Br(1)-Se(2)-Br(4)	88.0(2)
Br(1)-Se(1)-Br(3)	89.9(1)	Br(1)-Se(2)-Br(5)	170.1(1)
Br(1)-Se(1)-Br(3a)	90.2(1)	Br(2)-Se(2)-Br(4)	165.2(2)
Br(2)- $Se(1)$ - $Br(2a)$	180.0	Br(2)-Se(2)-Br(5)	94.3(2)
Br(2)-Se(1)-Br(3)	90.8(1)	Br(4)-Se(2)-Br(5)	100.5(2)
Se(1)-Br(1)-Se(2)	94.7(1)	Se(1)-Br(2)-Se(2)	93.7(1)
intramolekulare Abstände:			
Se(1)Se(2)	4.070(2)	$Br(2)\cdots Br(2a)$	5.137(3)
$Br(1)\cdots Br(2)$	3.746(2)	$Br(2)\cdots Br(3)$	3.659(2)
$Br(1)\cdots Br(2a)$	3.511(2)	$Br(2)\cdots Br(3a)$	3.615(2)
$Br(1)\cdots Br(3)$	3.630(2)	$Br(2)\cdots Br(5)$	3.939(4)
$Br(1)\cdots Br(3a)$	3.640(2)	$Br(4)\cdots Br(2a)$	3.745(3)
$Br(1)\cdots Br(4)$	3.726(3)	$Br(5)\cdots Br(4)$	3.624(5)
intermolekulare Abstände:			
$Br(1)\cdots Br(1e)$	3.841(3)	Br(2)···Br(4d)	3.745(3)
Br(2)···Br(6d)	3.867(2)	$Br(5)\cdots Br(5c)$	3.836(9)
C			

Symmetrieoperationen:

a) -x+2, y, -z; b) +x, y-1, +z; c) -x+2, -y+1, -z; d) x+1, +y, +z e) -x+1, -y, -z

guter Näherung C_{2h} -Symmetrie (exakt C_i). Wie in allen anderen Halogeno-selenaten(II) sind die nicht an den Bindungen beteiligten freien Elektronenpaare am Selen im Sinne einer ψ^2 -oktaedrischen Koordination um Se^{II} stereochemisch aktiv.

Ausgewählte interatomare Abstände und die Bindungswinkel im [Se₃Br₁₀]²⁻-Anion sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die mittlere Se-Br-Bindungslänge von 2.63 Å steht im Einklang mit dem Dreizentren-Vierelektronen-Bindungsmodell (mit nur einem bindenden MO pro linearer Br-Se-Br-Einheit) – sowohl für Se^{II} als auch für Se^{IV} deutlich größer als die von Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen [16]. In Übereinstimmung mit dem Dreizentren-Vierelektronen-Bindungsmodell steht auch die in allen Chalkogen(II)-und Chalkogen(IV)-Halogenverbindungen stets beobachtete Korrelation der *trans*-ständigen Chalkogen-Halogen-

Bindungslängen ("Trans-Einfluß"). Im [Se₃Br₁₀]²--Ion steht an den Se^{II}-Atomen entsprechend die längste Se-Br-Bindung in trans-Stellung zur kürzesten, und die Summen der beiden Se-Br-Bindungslängen innerhalb der linearen Br-Se-Br-Fragmente sind mit 5.349 und 5.343 Å etwa gleich lang. Es zeigt sich iedoch ein bemerkenswerter Unterschied zwischen den Bindungslängen der µ2-Bromatome zu dem zentralen Selen(IV)-Atom und zu den Selen(II)-Atomen. Die Se^{IV}-μ₂-Br-Bindungen sind mit 2.566(1) Å und 2.568(1) Å fast genauso lang wie die Abstände des Selen-(IV)-Atoms zu den apikalen Bromatomen (2.575(1) Å). Damit entsprechen die Bindungslängen im zentralen SeBr₆-Oktaeder dem im [SeBr₆]²⁻ (vgl. z.B. [8]) beobachteten mittleren Se-Br-Bindungslängen von 2.54-2.56 Å. Die Se^{II}μ₂-Br-Abstände sind mit 2.975(2) Å und 2.999(2) Å hingegen extrem lang, so dass sich die Bindungsverhältnisse im [Se₃Br₁₀]²⁻-Anion formal mit der ionischen Grenzstruktur [(SeBr₆²⁻)(SeBr₂)₂] beschreiben lassen.

Die Se^{II}-Br_t-Bindungslängen hingegen liegen mit 2.374(3) Å und 2.344(3) Å in dem Bereich, der für das isolierte SeBr₂-Molekül in der Gasphase ermittelt wurde (2.32(2) Å [29] bzw. 2.40 Å [30]). Die Temperaturfaktoren der beiden terminalen Bromatome Br(4) und Br(5) sind deutlich erhöht. Eine Fehlordnung ist aber ausgeschlossen.

Wie in den reinen Bromoselenaten(II) sind die Se···Se-Abstände mit 4.070(2) Å größer als der doppelte nominelle van der Waals-Radius von Selen (4.0 Å), so dass bindende Wechselwirkungen zwischen den Selenatomen oder ein Valenzaustausch ausgeschlossen werden können. Durch die Koordinationen sind die unterschiedlichen Selenvalenzen eindeutig zuzuordnen. Das diamagnetische [Se₃Br₁₀]²⁻-Anion ist demnach in der Robin-Day-Klassifikation [31] der Klasse 1 für Moleküle mit Metallzentren unterschiedlicher Valenz einzuordnen.

Die Br-Se-Br-Winkel im [Se₃Br₁₀]²⁻-Anion weichen teilweise erheblich von 90° ab; die durch Ligand-Ligand-Abstoßungen verursachte Tendenz zur Aufweitung der Winkel zwischen den terminalen Bindungen auf Kosten der Valenzwinkel zwischen den Brückenbindungen findet man auch bei Strukturanaloga (vgl. z.B. [32]). Die Br-Se-Br-Winkel im zentralen SeBr₆-Oktaeder liegen in guter Näherung im Bereich des für isolierte mononukleare [SeBr₆]²⁻-Anionen erwarteten idealen 90°-Winkels.

Die $[Se_3Br_{10}]^{2-}$ -Anionen liegen im Kristallverband nicht isoliert vor, sondern sind über relativ schwache $Br\cdots Br$ -Kontakte von $3.745\ \text{Å}\ (Br(2)\cdots Br(4d))$ und $3.836\ \text{Å}\ (Br(5)\cdots Br(5c))$ zu einem zweidimensionalen Netzwerk assoziiert.

Die gemischtvalenten Bromoselenate entstehen in Lösung als Produkte der primären Dissoziationsgleichgewichte $1/4\text{Se}_4\text{Br}_{16} \rightleftharpoons \text{SeBr}_4 \rightleftharpoons \text{SeBr}_2 + \text{Br}_2$. Werden den Lösungen von SeBr_4 in schwach polaren organischen Lösungsmitteln Bromid-Ionen zugesetzt, in diesem Falle durch HBr, so entstehen in der Hitze durch nukleophile Addition komplexe Reaktionsgemische, aus denen die gemischtvalenten Bromoselenate isoliert werden können. Für deren Bildung ist möglicherweise das $[\text{Br}_3]^-$ -Ion von Bedeutung, da

Tabelle 2 Ausgewählte intramolekulare und intermolekulare Abstände /Å und Bindungswinkel /° im [H₃O(Dibromo-benzo-18-Krone-6)]⁺-Kation von 1 (mit Standardabweichungen)

O(W)···O(1)	2.787(12)	O(W)···O(4)	2.956(12)
$O(W)\cdots O(2)$	2.807(12)	$O(W)\cdots O(5)$	2.794(12)
O(W)···O(3)	2.573(12)	$O(W)\cdots O(6)$	2.556(12)
H(1W)···O(6)	1.69 ^{a)}		
H(2W)···O(3)	1.71		
H(3W)···O(1)	1.92		
O(1)-O(W)-O(3)	117.6(4)	O(2)-O(W)-O(5)	114.5(4)
O(1)-O(W)-O(6)	117.7(4)	O(3)-O(W)-O(6)	115.7(4)
O(2)-O(W)-O(4)	114.8(4)	O(4)-O(W)-O(5)	104.8(4)
H(1W)-O(W)-H(2W)	121.6		
H(1W)- $O(W)$ - $H(3W)$	105.5		
H(2W)- $O(W)$ - $H(3W)$	110.3		

a) H-Atome: Positionen berechnet (siehe Exp. Teil)

es einerseits unter "Neutralisierung" des Oxidationspotentials von Br₂ zur Verschiebung des SeBr₄/SeBr₂-Gleichgewichtes nach rechts führt und andererseits die Br⁻-Übertragung katalysiert. Mögliche formale Reaktionsmechanismen sind die Addition von Br⁻ an SeBr₄ zu Bromoselenaten(IV) und die anschließende Addition von SeBr₂-Molekülen an das Selenat(IV) sowie die Addition von SeBr₄ an primär gebildete Bromoselenate(II).

In 1 bildet der Oxonium-Kronenether-Komplex [H₃O-(Dibromo-benzo-18-Krone-6)]⁺ die kationische Einheit, die in Abbildung 3 dargestellt ist. Ausgewählte intra- und intermolekulare Abstände und Bindungswinkel im komplexen Kation sind in Tabelle 2 zusammengefasst. In dem Komplex ist das zentrale Oxonium-Ion [H₃O]⁺ über starke Wasserstoffbrückenbindungen an drei alternierende Sauerstoffatome des Kronenethers Benzo-18-Krone-6 gebunden. Weiterhin wird das [H₃O]⁺-Kation in der Höhlung des Makrocyclus durch elektrostatische Wechselwirkungen zu den verbleibenden Sauerstoffatomen des Kronenethers stabilisiert.

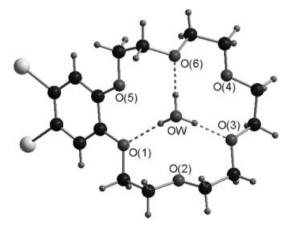


Abb. 3 [H₃O(Dibromo-benzo-18-Krone-6)]⁺-Einheit in der Kristallstruktur von 1.

Für das Oxonium-Ion ergeben sich zwei mögliche Anordnungen der Wasserstoffbrückenbindungen. Da die Wasserstoffpositionen des $[H_3O]^+$ -Ions nicht der Differenz-

Fourier-Synthese entnommen werden konnten, mussten sie indirekt ermittelt werden. Es war zu erwarten, dass die Positionierung des [H₃O]⁺-Ions durch Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffatomen des Kronenethers bestimmt und stabilisiert wird, wobei als H-Akzeptoren für die Brücken aus sterischen Gründen die alternierenden Sätze O(1), O(2), O(6) oder O(2), O(4), O(5) dienen sollten. Der Vergleich der O(W)···O(Krone)-Abstände mit Werten von 2.787 Å, 2.573 Å und 2.556 Å (Mittelwert: 2.639 Å) bzw. 2.807 Å, 2.956 Å und 2.794 Å (Mittelwert: 2.852 Å) zeigt eindeutig, dass die erste Alternative vorliegt.

Im pyramidalen Oxonium-Ion liegt O(W) 0.47 Å oberhalb der von O(1), O(3) und O(6) gebildeten besten Ebene. Die große Bindungslängendifferenz der hier gefundenen O···O-Abstände in den Wasserstoffbrückenbindungen an O(W) von 2.556 bis 2.956 Å ist vermutlich auf die geringe konformative Flexibilität des Kronenethers Benzo-18-Krone-6 gegenüber einem unsubstituierten Kronenether zurückzuführen. So ist es günstiger, Wasserstoffbrücken zu den sterisch flexibleren Sauerstoffatomen O(6) und O(3) auszubilden als zu dem weniger basischen, an die starre Phenylgruppe gebundenen O(1). Der mittlere O···O-Abstand von 2.74 Å liegt aber in dem für Oxonium-Kronenether-Komplexe typischen Bereich [33].

In den Kronenether-Molekülen tritt mit einem mittleren C-C-Abstand von 1.314 Å und einem mittleren C-O-Abstand von 1.425 Å die charakteristische Verkürzung der C-C- und C-O-Bindungslängen für makrocyclische Ligandensysteme auf. Ebenso wie in [H₃O(Dibromo-benzo-15-Krone-5)]₂[SeBr₆] [8] wird der aromatische Ring bei den hier gewählten Reaktionsbedingungen durch elektrophile Substitution zweifach bromiert.

In der Kristallstruktur von $[H_5O_2(Bis\text{-}dibromo\text{-}dibenzo-24\text{-}Krone-8]_2[Se_3Br_8]$ (2) liegen molekulare $[Se_3Br_8]^{2-}$ -Anionen und $[H_5O_2(Bis\text{-}dibromo\text{-}dibenzo-24\text{-}Krone-8)]^+$ -Kationen vor. Abbildung 4 zeigt das $[Se_3Br_8]^{2-}$ -Anion, in Abbildung 5 ist eine Projektion der Elementarzelle von 2 dargestellt.

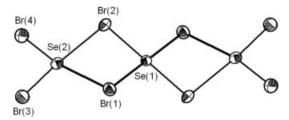


Abb. 4 $[Se_3Br_8]^{2-}$ -Anion in der Kristallstruktur von $[H_5O_2(Bis-dibromo-dibenzo-24-Krone-8]_2[Se_3Br_8]$ (2) (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit).

Das $[Se_3Br_8]^{2-}$ -Anion ist aus drei kantenverknüpften planaren $SeBr_4$ -Einheiten aufgebaut, so dass vier μ_2 -verbrückende und vier terminale Bromatome resultieren. Hier liegt also ein neues Isomer zu dem $[Se_3Br_8]^{2-}$ in der Verbindung $[Cu(i\text{-PropCN})_4]_2[Se_3Br_8]$ [19] vor, in dem die drei quadratisch planaren $SeBr_4$ -Einheiten nur über eine gemeinsame Kante verknüpft sind, so dass zwei μ_3 -verbrü-

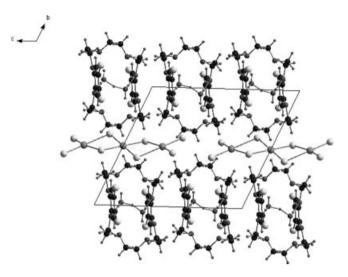


Abb. 5 Elementarzelle von $[H_5O_2(Bis-dibromo-dibenzo-24-Krone-8]_2[Se_3Br_8]$ (2) als Projektion parallel [100].

Tabelle 3 Intramolekulare Abstände /Å und Bindungswinkel /° im [Se₃Br₈J²⁻-Anion von **2** (mit Standardabweichungen)

Se(1)-Br(1)	2.607(2)	Se(2)-Br(2)	2.918(2)
Se(1)-Br(2)	2.577(2)	Se(2)-Br(3)	2.389(2)
Se(2)-Br(1)	2.937(2)	Se(2)-Br(4)	2.370(2)
Br(1)-Se(1)-Br(2)	91.1(1)	Br(1)-Se(2)-Br(4)	168.6(1)
Br(1)-Se(1)-Br(1a)	180.0	Br(2)-Se(2)-Br(3)	172.6(1)
Br(1)-Se(1)-Br(2a)	89.0(1)	Br(2)-Se(2)-Br(4)	90.2(1)
Br(2)-Se(1)-Br(2a)	180.0	Br(3)-Se(2)-Br(4)	96.8(1)
Br(1)-Se(2)- $Br(2)$	78.4(1)	Se(1)-Br(1)-Se(2)	92.5(1)
Br(1)-Se(2)-Br(3)	94.8(1)	Se(1)- $Br(2)$ - $Se(2)$	93.6(1)
intramolekulare Abstände	e:		
Se(1)···Se(2)	4.011(2)	$Br(2)\cdots Br(1a)$	3.631(2)
Br(1)···Br(2)	3.700(2)	$Br(2)\cdots Br(4)$	3.764(2)
$Br(1)\cdots Br(2a)$	3.631(2)	$Br(3)\cdots Br(4)$	3.557(3)
Br(1)···Br(3)	3.935(2)		
Symmetrieoperationen: a	-x+1, -v+1, -	Z	

ckende und sechs terminale Bromatome vorhanden sind. In Tabelle 3 sind die wichtigsten intra- und intermolekularen Abstände und Winkel des $[\mathrm{Se_3Br_8}]^{2-}$ in **2** zusammengestellt.

Die planare Struktur der SeBr₄-Einheiten entspricht wie in 1 und in anderen Bromoselenaten(II) dem VSEPR-Modell, nach dem die freien Elektronenpaare des zweifach positiven Selens seine ψ^2 -oktaedrische Koordinationssphäre vervollständigen. Die beiden äußeren planaren SeBr₄-Einheiten sind um 20.7° gegenüber der zentralen SeBr₄-Einheit zueinander geneigt.

Dem niedrigen Valenz-Bindungsgrad entsprechend sind im $[Se_3Br_8]^{2-}$ -Anion die $Se-\mu_2Br$ -Bindungen (Mittelwert 2.76 Å) erheblich länger als der mittlere Se-Br $_{term.}$ -Abstand von 2.38 Å.

Die Se-Br_{term.}-Abstände entsprechen, wie auch in analogen Bromoselenaten(II) (vgl. z.B. [14]) etwa den Werten im Se₂Br₂ (α -Se₂Br₂: 2.357 Å, β -Se₂Br₂: 2.368 Å [34, 35]) und SeBr₂ (2.40 Å) in der Gasphase [30]. Sie liegen damit zwischen den Abständen von [Se₂Br₆]²⁻ (Mittel: 2.442 Å) und denen von Se₄Br₁₆ (Mittel: 2.36 Å) [5].

Die Bindungen zu den Brückenatomen sind mit 2.76 Å (Mittelwert) kürzer als im [Se₂Br₆]²⁻-Anion (Mittel: 2.799 Å). Die Br_{term.}-Se-Br_{term.}-Winkel zeigen mit 96.8° eine deutliche Abweichung von 90°, die auf Ligand-Ligand-Abstoßung zurückgeführt werden kann. Bemerkenswert ist die deutliche Abweichung des [Se₃Br₈]²⁻-Anions von der idealen C_{2h}-Symmetrie, die sich vor allem in den Unterschieden der Se(2)-µ2Br-Bindungslängen von 2.937 und 2.918 Å gegenüber den Se(2)-Br_t-Werten von 2.389 bzw. 2.370 Å äu-Bert. Hierbei tritt die bei Halogenoselenaten(II) und -(IV) stets beobachtete Korrelation der trans-ständigen Chalkogen-Halogen-Bindungslängen auf. Der längsten Bindung an den Selen(II)-Atomen steht stets die kürzeste gegenüber; die Summe beider Werte ist für einen gegebenen Bindungstyp etwa konstant. Die Asymmetrie in den Bindungslängen muss auf schwache intermolekulare Kristallfeldeffekte zurückgeführt werden, die das sehr leicht polarisierbare elektronische System beeinflussen.

Wie in anderen Halogenochalkogenaten(II) mit quadratisch planarer Koordination ist der Bindungscharakter im $[Se_3Br_8]^{2-}$ -Anion mit dem Dreizentren-Vierelektronen-Bindungsmodell für lineare Br-Se-Br-Fragmente beschreibbar. In diesem Modell steht analog zu anderen planaren AX_4E_2 -Systemen, wie z.B. $[ICl_4]^-$ oder XeF_4 , für das Dreizentrensystem nur ein bindendes MO zur Verfügung, und die Lokalisierung der nichtbindenden Elektronenpaare an den Liganden führt zu einer verstärkten Polarisierung der A-X-Bindungen. Wie in 1 ist die mittlere Se-Br-Bindungslänge ist mit 2.57 Å, in Übereinstimmung mit diesem Modell, gegenüber dem für Zweizentren-Zweielektronensysteme ermittelten Wert von SeBr $_2$ deutlich aufgeweitet. Dies gilt dies auch für andere Bromoselenate und in analoger Weise für Chloroselenate(II) und -(IV) [16, 17].

Alternativ kann das Anion aufgrund der sehr unterschiedlichen Se^{II}-Br-Abstände auch als Assoziat zweier neutraler SeBr₂-Molekülen an ein einkerniges [SeBr₄]²⁻-Anion im Sinne einer Formulierung [(SeBr₄²⁻)(SeBr₂)₂] interpretiert werden. Die terminalen Bindungslängen und -winkel in den peripheren Einheiten (Mittel: 2.38 Å, 96.8°) entsprechen in guter Näherung den Werten, die für ein neutrales SeBr₂-Molekül nach Elektronenbeugungsdaten (2.40 Å, 100°) [30] für tiefe Temperaturen gefunden werden.

In **2** stellen $[H_5O_2(Bis\text{-}dibromo\text{-}dibenzo\text{-}24\text{-}Krone\text{-}8)]^+$ Einheiten die Kationen dar. Im Gegensatz zu den Derivaten von 15-Krone-5 und 18-Krone-6 hat der Makrocyclus 24-Krone-8 einen genügend großen hydrophilen Hohlraum, um neben dem $[H_3O]^+$ -Kation noch ein weiteres Wassermolekül einzulagern (Abbildung 6). In Tabelle 4 sind ausgewählte intramolekulare Abstände und Bindungswinkel des $[H_5O_2(Bis\text{-}dibromo\text{-}dibenzo\text{-}24\text{-}Krone\text{-}8)]^+$ -Kations aufgeführt.

Da es nicht möglich war, die Wasserstoffpositionen den Differenz-Fourier-Synthesen zu entnehmen, mussten die bevorzugten Lagen indirekt über die $O(W)\cdots O(Krone)Abstände$ abgeschätzt werden. Bei dem charakteristisch kurzen zentralen $O\cdots O\text{-}Abstand$ im $[H_5O_2]^+$ von 2.41 Å ist bei einem Vergleich mit bekannten

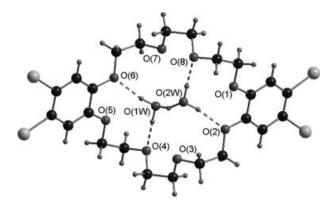


Abb. 6 $[H_5O_2(Bis\text{-}dibromo\text{-}dibenzo\text{-}24\text{-}Krone\text{-}8}]^+\text{-}Einheit in der Kristallstruktur von$ **2**.

Tabelle 4 Ausgewählte intramolekulare Abstände /Å und Bindungswinkel /° im $[H_3O_2(Bis-dibromo-dibenzo-24 Krone-8)^+-Kation von$ **2**(mit Standardabweichungen)

3(14) O(2W)···O(1) /2(12) O(2W)···O(2)	2.858(12)
	2.766(12)
3(12) O(2W)···O(3)	3.212(12)
7(12) O(2W)···O(7)	3.264(13)
75(12) O(2W)···O(8)	2.766(12)
22(12)	
.9(4) O(4)-O(1W)-O(6)	114.9(3)
.8(5) O(5)-O(1W)-O(7)	113.6(4)
O(1)-O(2W)-O(3)	114.4(4)
.1(5) O(1)-O(2W)-O(7)	96.9(4)
O(2)-O(2W)-O(8)	113.6(3)
00 H(2W)-O(1W)	0.900
7 H(3W)-O(1W)	0.900
00 H(5W)-O(2W)	0.900
5 H(4W)···O(2)	1.873
9 H(5W)···O(8)	1.892
0 H(1W)-O(2W)-H(4W)	4W) 105.7
4 H(lW)-O(2W)-H(5	5W) 123.7
H(1W)-O(2W)-H(1W)	5W) 108.1
4 O(2W)-H(4W)···O	(2) 171.0
.2 O(2W)-H(5W)···O	(8) 163.1
4	
5725	33(12) O(2W)···O(3) 57(12) O(2W)···O(7) 75(12) O(2W)···O(8) 22(12) 19(4) O(4)-O(1W)-O(6) 18(5) O(5)-O(1W)-O(7) 12(5) O(1)-O(2W)-O(3) 1.1(5) O(1)-O(2W)-O(8) 1.1(5) O(1)-O(2W)-O(8) 1.1(5) O(1)-O(2W)-O(1W) 1.1(5) O(1)-O(2W)-O(1W) 1.1(5) O(1)-O(2W)-O(1W) 1.1(5) O(1)-O(2W)-O(1W) 1.1(6) O(1W)-O(1W) 1.1(7) O(1W) 1.1(8) O(2W)-O(1W) 1.1(8) O(2W)-O(2W) 1.1(1W)-O(2W)-O(2W) 1.1(1W)-O(2W)-O(2W) 1.1(1W)-O(2W)-O(2W) 1.1(1W)-O(2W)-O(2W) 1.1(1W)-O(2W)-O(2W) 1.1(1W)-O(2W)-O(2W)-O(2W) 1.1(1W)-O(2W)-O(2W)-O(2W) 1.1(1W)-O(2W)

Neutronenbeugungsdaten und theoretischen Rechnungen davon auszugehen, dass es sich um eine symmetrische Brücke handelt, vermutlich mit einem symmetrischen Einfach- oder Doppelpotentialminimum.

Die O···O-Abstände in den übrigen H-Brücken betragen 2.733 Å für O(1W)···O(4)) und 2.775 Å für O(1W)···O(6) (Mittelwert: 2.754 Å) bzw. 2.766 für O(2W)···O(8) und O(2W)···O(2) (Mittelwert: 2.766 Å). Die mittleren Abstände der Oxonium-Sauerstoffatome zu ihren Akzeptoratomen deuten an, dass die positive Ladung symmetrisch über beide Teile des $[H_5O_2]^+$ -Kations verteilt ist. Die Sauerstoffatome der $[H_5O_2]^+$ -Einheit sind pyramidal von den Akzeptor-Sauerstoffatomen umgeben. Die Abstände der Oxonium-Sauerstoffatome zu den Akzeptor-Sauerstoffatomen des Kronenethers legen den Schluss nahe, dass das $[H_5O_2]^+$ -Ion in 2 entsprechend der geringeren formalen positiven Ladung pro Wasserstoffatom ein schwächerer Wasserstoffbrückenbindungs-Donor ist als das $[H_3O]^+$ -Ion in 1 (Mittelwert der

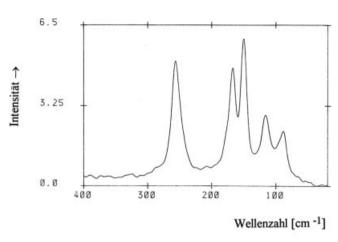
vier O(W)-H···O(Krone)-Abstände in **2**: 2.76 Å; Mittelwert der drei O(W)-H···O(Krone-Abstände in **1**: 2.64 Å).

Die mittleren C-C-Abstände der Polyether in 1 und 2 (ca. 1.48 Å) zeigen auch hier wieder die charakteristische Verkürzung der C-C-Bindungslängen in makrocyclischen Systemen gegenüber der "normalen" C(sp3)-C(sp3)-Bindungslänge von ca.1.54 Å.

Schwingungsspektren

Die Schwingungen des [Se₃Br₁₀]²⁻-Anions bestimmen die Raman- und FIR-Spektren von 1 im Bereich unter 300 cm⁻¹ (Abbildung 7). Für die C_{2h}-Symmetrie des Anions ergeben sich 33 Normalschwingungen, die durch die irreduzible Darstellung $\Gamma = 9 A_g + 8 A_u + 6 B_g + 10$ B₁₁ klassifiziert werden. Für eine vereinfachende Interpretation der Spektren kann die alternative Schreibweise des $[Se_3Br_{10}]^{2-}$ -Anions im ionischen Grenzfall als $[(SeBr_6^{2-})(SeBr_2)_2]$ herangezogen werden. Die Bande bei 257 cm⁻¹ im Raman-Spektrum sowie eine Bande bei 261 cm⁻¹ im FIR-Spektrum können den symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen der Se^{II}-Br_t-Bindungen zugeordnet werden. Den Se-uBr-Streckschwingungen lassen sich die Ramanbande bei 167 cm⁻¹ sowie eine Bande bei 203 cm⁻¹ im FIR-Spektrum zuordnen. Alternativ kann man die Ramanbande bei 167 cm⁻¹ auch den Valenzschwingungen der Se-Br_{ap.}-Bindungen zuordnen, wie der Vergleich mit dem Spektrum von K₂SeBr₆ [36] zeigt. Die Banden unterhalb von 150 cm⁻¹ sind wahrscheinlich auf Br_t-Se-Br_t-Deformationsschwingungen sowie Schwingungen der verbrückenden SeBr₂Se-Vierringe zurückzuführen. Sehr breite Absorptionsbanden bei 3096 und 2900 cm⁻¹ im IR-Spektrum von 1 können OH-Valenzschwingungen der [H₃O]⁺-Einheit zugeordnet werden. Die Symmetrieerniedrigung des Kronenethers, der normalerweise D_{3h}-Symmetrie hat, führt im IR-Spektrum zu einer Aufspaltung der Banden im Bereich von 800 bis 900 cm⁻¹ [32].

Auch in 2 wird das Raman- sowie das FIR-Spektrum im Bereich unter 400 cm⁻¹ von den Anionenschwingungen des [Se₃Br₈]²⁻-Anions bestimmt, das in guter Näherung C_{2h}-Symmetrie aufweist. Eine vollständige Zuordnung der Grundschwingungen muss einer noch ausstehenden theoretischen Behandlung und Normalkoordinatenanalyse vorbehalten bleiben. Eine versuchsweise Zuordnung der Valenzschwingungen lässt sich durch den Vergleich mit den Spektren ähnlicher Verbindungen treffen, wenn man für die Interpretation die Formulierung [(SeBr₄²-)(SeBr₂)₂] heranzieht. Die Raman-Bande bei 236 cm⁻¹ sowie eine FIR-Bande bei 221 cm⁻¹ lässt sich antisymmetrischen Se-Br-Valenzschwingungen der endständigen Bindungen zuordnen. Die Streckschwingung der gegenüber den terminalen Bindungen verlängerten Se-Br-Brückenbindung ist der Raman-Linie bei 177 cm⁻¹ zuzuordnen. Die Bande bei 155 cm⁻¹ ist auf die symmetrische Se-Br-Schwingung der zentralen SeBr₄-Einheit zurückzuführen, während die Banden bei 128 cm⁻¹ und 88 cm⁻¹ im Raman-Spektrum sowie die



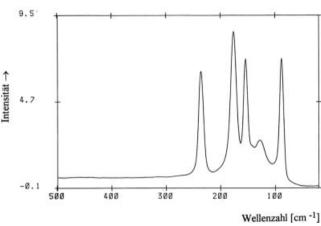


Abb. 7 Raman-Spektren von 1 (a) und 2 (b).

FIR-Bande bei 125 cm^{-1} auf Deformationsschwingungen zurückzuführen sind. Eine breite Bande bei 3420 cm^{-1} im IR-Spektrum von **2** muss den OH-Valenzschwingungen in der $[H_5O_2]^+$ -Einheit zugeordnet werden (vgl. [32]).

Zusammenfassung

Die hier beschriebenen komplexstabilisierten Bromoselensäuren $[H_3O(Dibromo-benzo-18-Krone-6)]_2[Se_3Br_{10}]$ (1) und [H₅O₂(Bis-dibromo-dibenzo-24-Krone-8]₂[Se₃Br₈] (2) schließen unsere systematischen präparativen Untersuchungen dieser Verbindungsklasse ab. Wie sich gezeigt hat, bietet die große Variabilität der makrocyclischen Kronenether im Hinblick auf Ringgröße und Substitution ideale Möglichkeiten für die Steuerung der Größe der Oxonium-Ionen und die supramolekulare Aggregation mit oligomeren Anionen in den untersuchten Halogenochalkogensäuren. Neben interessanten stereochemischen Konfigurationen der umhüllten Oxonium-Spezies konnten durch die Präsenz der großen komplexen, niedrig geladenen Kationen gezielt auch neue, teilweise gemischtvalente, oligonukleare Halogenoanionen des Selens und Tellurs in den Oxidationsstufen +II und +IV stabilisiert werden. Die Reihe [H₃O(Dibromobenzo-15-Krone-5)][SeBr₆] [8], [H₃O(Dibenzo-18-Krone-6) $[Te_2Br_9]$ [25], $[H_3O(Benzo-18-Krone-6]_2[Te_2Br_{10}]$ [28],

[H₅O₂(Dibenzo-24-Krone-8)]₂[Te₂Br₁₀] [28] und [H₇O₃(Bis-dibromo-dibenzo-30-Krone-10)][Se₂Br₉]·1,5CH₂Cl₂ [14] zeigt z. B., dass sowohl der Aggregationsgrad der Oxoniumionen als auch die Größe und Struktur der Halogenoanionen direkt von der Größe und stereochemisch relevanten Substitution der makrocyclischen Liganden abhängen. 1 und 2 reihen sich in diese Serie ein. Es ist bemerkenswert, dass das neuartige [Se₃Br₈]²⁻ in 2 im Kristall offenbar speziell durch die Kombination mit dem gewählten komplexen Kation stabilisiert wird.

Experimenteller Teil

Synthesen und Eigenschaften

 $SeBr_4$: Die Ausgangsverbindung Selentetrabromid wird aus den Elementen dargestellt: $Se_{(f)} + 2 Br_{2(f)} \rightarrow SeBr_{4(f)}$. Selentetrabromid wird durch Zutropfen eines geringen Überschusses elementaren Broms zu schwarzem Selen erhalten. Dabei bildet sich zuerst flüssiges Se_2Br_2 , das mit weiterem Br_2 unter Rühren zu violettem $SeBr_4$ umgesetzt wird.

Das auf diese Weise dargestellte Selentetrabromid ist in geringem Maße mit Brom verunreinigt, wird aber der besseren Handhabbarkeit wegen ohne weitere Reinigung zur Synthese eingesetzt. Die Aufbewahrung des hygroskopischen und hydrolyseempfindlichen $SeBr_4$ erfolgt unter Inertgas.

$[H_3O(Dibromo-benzo-18-Krone-6)]_2[Se_3Br_{10}]$ (1)

0.796 g SeBr $_4$ (2.0 mmol) werden in der Hitze in 20 ml CH $_2$ Cl $_2$ gelöst und mit 0.28 ml 62 %iger HBr-Lösung ($\rho=1.73$ g/ml) versetzt. Man erhält eine tiefrote Lösung, der man langsam unter Rühren 0.064 g (0.2 mmol) Benzo-18-Krone-6 hinzufügt. Anschließend wird die Lösung 1h auf 40 °C erhitzt. Durch langsames kontrolliertes Abkühlen auf -30 °C kristallisieren dunkelrote Kristalle aus, die auch beim Aufwärmen der Lösung auf Raumtemperatur stabil bleiben.

Smp. 102 °C (Zers.); Elementaranalyse: ber. C 19.07, H 2.48 %; gef. C 18.53, H: 2.72 %.

Raman: 257 (s), 167 (m), 150 (s), 116 (w), 89 (w) cm⁻¹.

$[H_5O_2(Bis-dibromo-dibenzo-24-Krone-8)]_2[Se_3Br_8]$ (2)

3.408 g SeBr₄ (8.55 mmol) werden in der Hitze in 40 ml CH₃CN gelöst. In die heiße Lösung tropft man 0.32 ml 48 %ige HBr-Lösung ($\rho = 1.49$ g/ml) (5.88 mmol). Anschließend werden unter Rühren 0.384 g Dibenzo-24-Krone-8 (0.855 mmol) hinzugefügt und die Lösung 1h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen der tiefroten Lösung auf Raumtemperatur bildet sich $\bf 2$ in Form dunkelroter Kristalle. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle können durch Umkristallisation aus Acetonitril und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten werden.

Smp. 171 °C (Zers.); Elementaranalyse: ber. C 23.24, H 2.66 %; gef. C 23.08, H 2.41 %.

Raman: 236 (m), 177 (s), 155 (m), 128 (w), 88 (m) cm⁻¹.

Die Mechanismen der Bildung von 1 und 2 in Lösung sind entsprechend der Erfahrung bei vielen anderen Synthesen von Halogenoselenaten(II) und gemischten Halogenoselenaten(II,IV) (siehe z. B. [1, 2]) durch unübersichtliche Redoxreaktionen zwischen Selen, Selen(II)- und Selen(IV)-Spezies gekennzeichnet, zu denen in den vorliegenden Fällen von 1 und 2 noch zusätzliche Bromierungsreaktionen der aromatischen Ringe in den Kronenether-Molekülen kommen. In jedem Fall wird im Reaktionsgemisch in beiden Fällen das Se(IV) teilweise oder ganz zu Se(II) reduziert. Die Frage nach den präzisen Reaktionswegen und Zwischenprodukten bei der Bildung von 1 und 2 muss also noch offen bleiben.

Schmelzpunkte: Die Schmelzpunkte wurden an einer Kofler Mikroheiztisch-Apparatur mit Temperaturregelung durch einen Reichert-Jung-Regeltransformator (30-350 °C) bestimmt.

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden im Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster mit dem Gerät Dia CHN 240 der Firma Perkin Elmer durchgeführt.

Kristallstrukturanalysen

Die Reflexintensitäten wurden mit einem Siemens R3- (1) bzw. einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer (2) mit Mo- K_{α} -Strahlung bei 153(5) K bzw. 150(5) K gemessen.

Empirische Absorptionskorrekturen wurden unter Verwendung der Daten von ψ -Scan-Reflexen durchgeführt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden mit dem Programmsystem SHELXS97 [38] gelöst und mit den Programmen SHELXL97 [39] und SHELXTL [40] mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome außer den H-Atomen verfeinert.

Für 1 wurden insgesamt 6507 Reflexe registriert. Die Intensitätsstatistik der normalisierten Strukturfaktoren zeigte, dass die trikline Struktur zentrosymmetrisch ist (|E(E-1)| = 0.943). Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen im Abstand von 0.99 Å von den gesättigten und von 0.95 Å von den ungesättigten Kohlenstoffatomen berechnet und gekoppelt an die entsprechenden C-Atome verfeinert. Die Oxonium-Wasserstoffatome in den O···H-O-Wasserstoffbrückenbindungen wurden durch kristallchemische Überlegungen unter Berücksichtigung der jeweils sechs Positionen der Akzeptor-Sauerstoffatome des Kronenethers mit einem H-O-Abstand von 0.90 Å berechnet (siehe oben). Die freie Verfeinerung der Temperaturfaktoren, gekoppelt an das Oxonium-Sauerstoffatom, lieferte einen gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor $U(H_{Ox}) = 0.030 \text{ Å}^2$. Die Anpassung des Strukturmodells konvergierte gegen $R_1 = 0.0754$ bzw. $wR_2 = 0.1781$. Weitere relevante Daten des vermessenen Einkristalls und Einzelheiten zur Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung können Tabelle 5 entnommen werden.

2 kristallisiert ebenfalls im triklinen Kristallsystem. Der Statistik-Test der E-Werte zeigte, dass die zentrosymmetrische Raumgruppe P $\bar{1}$ vorliegt (|E(E-1)|=1.003). Insgesamt wurden 7491 Reflexe registriert, von denen 5356 nach Mittelung über symmetrieäquivalente Reflexe als beobachtet gewertet wurden. Die Kristalldaten sowie weitere Einzelheiten der Datensammlung sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Die Rohdaten wurden ebenso wie für 1 empirisch auf Absorption korrigiert. Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen wurden wie bei 1 behandelt. Die postulierten Lagen der Wasserstoff-

Tabelle 5 Kristalldaten und Details der Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung von $[H_3O(Dibromo-benzo-18-Krone-6)]_2[Se_3Br_{10}]$ (1) und $[H_5O_2(Bis-dibromo-dibenzo-24-Krone-8]_2[Se_3Br_8]$ (2).

	1	2	
Summenformel	$C_{32}H_{50}O_{14}Br_{14}Se_3$	C ₄₈ H ₆₆ O ₂₀ Br ₁₆ Se ₃	
Molmasse	2013.6 g/mol	2478.44 g/mol	
Messtemperatur	153 K	150 K	
Wellenlänge	$Mo-K_{\alpha}$ ($\lambda =$	= 0.71073 Å)	
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	PĪ (Nr. 2)		
Zelldimensionen	a = 8.609(2) Å	a = 10.499(2) Å	
	b = 13.391(3) Å	b = 13.033(3) Å	
	c = 13.928(3) Å	c = 14.756(3) Å	
	$\alpha = 64.60(2)^{\circ}$	$\alpha = 113.77(3)^{\circ}$	
	$\beta = 76.18(2)^{\circ}$	$\beta = 98.17(3)^{\circ}$	
	$\gamma = 87.78(2)^{\circ}$	$\gamma = 93.55(3)^{\circ}$	
Zellvolumen	1404.7(5) Å ³	$1813.2(7) \text{ Å}^3$	
Formeleinheiten pro	1	1	
Elementarzelle			
Dichte (berechnet)	2.379 g/cm ³	2.270 g/cm ³	
Diffraktometer	Siemens R3	ENRAF NONIUS	
		CAD4	
Absorptionskoeffizient	11.97 mm ⁻¹	$10.4 \; \mathrm{mm^{-1}}$	
Absorptionskorrektur	γ-scan (emp	pirisch)	
Kristalldimensionen	0.22 x 0.08 x 0.14 mm		
Meßbereich	$4.0 \le 2\theta \le 54.0^{\circ}$	$4.0 \le 2\theta \le 52.0^{\circ}$	
Meßmethode	2θ-θ-scan	ω-scan	
Zahl der gemessenen Reflexe	6507	7491	
Symmetrieunabhängige Reflexe	6096 [R(int) = 0.0530]	7082 [R(int) = 0.0259]	
Davon beobachtet (I $> 2\sigma(I)$)	3784	5356	
Zur Verfeinerung benutzte	6092	7082	
Reflexe			
Parameter	287	389	
Goodness-of-fit	1.014	1.105	
Endgültige R-Werte	R1 = 0.0754,	R1 = 0.0843,	
$(I>2\sigma(I))$:	wR2 = 0.1781	wR2 = 0.2724	
Endgültige R-Werte	R1 = 0.1347,	R1 = 0.1100,	
(für alle Daten):	wR2 = 0.2212	wR2 = 0.2949	
Maximum und Minimum der	3.093 und	$2.029 e^{-}/Å^{3}$ und	
Restelektronendichte	-2.653 e/ Å^3	$-2.123 \text{ e}^{-}/\text{Å}^{3}$	

atome in der $[H_5O_2]^+$ -Einheit wurden durch kristallchemische Überlegungen aus den H-Akzeptor-Positionen der Wasserstoffbrückenbindungen abgeleitet und gekoppelt an die entsprechenden Sauerstoffatome verfeinert. Die O-H-Bindungslänge wurde, abhängig von der Stärke der gebildeten Wasserstoffbrückenbindung, zu 0.90 Å bzw. 1.20 Å gewählt. Für die Oxonium-Wasserstoffatome ergaben sich gemeinsame mittlere isotrope Temperaturfaktoren von $U(H_{O(W1)}) = 0.038 \text{ Å}^2$ bzw. $U(H_{O(W2)}) = 0.040 \text{ Å}^2$. Wegen der mäßigen Kristallqualität konvergierte das Modell gegen R1 = 0.0843 bzw. wR2 = 0.2724.

Die kristallographischen Daten wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre als supplementary publications CCDC-693322 (für 1) und CCDC-693323 (für 2) hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) angefordert werden.

Raman- und IR-Spektren

Die in l.c. [32] dokumentierten und ausführlich diskutierten IRund FIR-Spektren wurden mit einem Fourier-Transform-Spektrometer vom Typ IF 113v der Firma Bruker im Wellenzahlenbereich von 4000-500 cm⁻¹ bzw. von 600-100 cm⁻¹ aufgenommen. Bei den Komplexverbindungen diente bei allen Messungen Kaliumbromid

als Trägersubstanz der Presslinge; die reinen Kronenether wurden als Nujolverreibungen vermessen. Die Proben wurden zur Messung als Polyethylenpreßlinge präpariert.

Die Raman-Spektren im Wellenzahlenbereich von 400-50 cm⁻¹ wurden mit Hilfe eines IFS 66-Spektrometers von Typ FRA 106 der Firma Bruker aufgezeichnet, das mit einem Raman-Modul ausgerüstet war (Krypton-Laser, Erregerlinie 647.1 nm).

Wir danken Frau Dr. Adrienne Hammerschmidt für ihre Hilfe und vielfältige Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für großzügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] B. Krebs, F.-P. Ahlers, Adv. Inorg. Chem. 1990, 35, 235.
- [2] D. A. Atwood, B. Krebs, S. Bonmann, I. Eidenschink, in: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (R.B. King, Ed.), 2nd Edition, Vol. VIII, p. 4931 ff., John Wiley & Sons, 2005.
- [3] R. Kniep, L. Korte, D. Mootz, Z. Naturforsch. 1981, 36b, 1660; Z. Kristallogr. 1981, 156, 75.
- [4] P. Born, R. Kniep, D. Mootz, M. Hein, B. Krebs, Z. Naturforsch. 1981, 36b, 1516.
- [5] P. Born, R. Kniep, D. Mootz, Z. Anorg. Allg. Chem. 1979, 451, 12.
- [6] D. L. Kepert, Progr. Inorg. Chem. 1979, 25, 41.
- [7] W. Abriel, E. J. Zender, Z. Naturforsch. 1987, 42b, 1273.
- [8] A. Hammerschmidt, I. Beckmann, M. Läge, B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. 2005, 631, 393.
- [9] B. Krebs, N. Rieskamp, A. Schäffer, Z. Anorg. Allg. Chem. 1986, 532, 118.
- [10] A. J. Privett, S. L. Craig, D. Y. Jeter, A. W. Cordes, R. T. Oakley, R. W. Reed, *Acta Crystallogr.* 1987, C43, 2023.
- [11] H. G. Stammler, J. Weiss, Z. Naturforsch. 1989, 44b, 1483.
- [12] S. Hasche, O. Reich, I. Beckmann, B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. 1997, 623, 724.
- [13] F.-P. Ahlers, E. Lührs, B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. 1991, 594, 7.
- [14] A. Hammerschmidt, I. Beckmann, M. Läge, B. Krebs, Z. Naturforsch. 2004, 59b, 1438.
- [15] E. Lührs, Dissertation, Universität Münster 1987.
- [16] B. Krebs, A. Schäffer, S. Pohl, Z. Naturforsch. 1984, 39b, 1633.
- [17] B. Krebs, E. Lührs, R. Willmer, F.-P. Ahlers, Z. Anorg. Allg. Chem. 1991, 592, 17.
- [18] S. Hauge, V. Janickis, K. Marøy, Acta Chem. Scand. 1998, 52, 435.
- [19] B. Krebs, F.-P. Ahlers, E. Lührs, Z. Anorg. Allg. Chem. 1991, 597, 115.
- [20] S. Hauge, K. Marøy, T. Ødegard, Acta Chem. Scand. 1988, A42, 51.
- [21] B. Krebs, E. Lührs, F.-P. Ahlers, Angew. Chem. 1989, 101, 190; Angew. Intern. Ed. Engl. 1989, 28, 187.
- [22] S. Hauge, K. Marøy, T. Ødegard, Acta Chem. Scand. 1988, A42, 56.
- [23] F.-P. Ahlers, Dissertation, Universität Münster 1991.
- [24] O. Reich, S. Hasche, K. Büscher, I. Beckmann, B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. 1996, 622, 1011.
- [25] (a) O. Reich, S. Hasche, S. Bonmann, B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. 1998, 624, 411; (b) B. Krebs, I. Beckmann, S. Bonmann, S. Hasche, O. Reich, Phosphorus, Sulfur Silicon 1998, 136–138, 513.

- [26] B. Krebs, S. Bonmann, K. Erpenstein, Z. Naturforsch. 1991, 46b, 919.
- [27] B. Krebs, S. Bonmann, K. Gretenkord, Z. Naturforsch. 1992, 47b, 93.
- [28] A. Hammerschmidt, S. Bonmann, M. Läge, B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. 2004, 630, 2035.
- [29] P. A. Akishin, V. P. Spiridonov, R. A. Mishulina, Vestn. Mosk. Univ. Ser. II Khim. 1962, 17, 23.
- [30] E. Nagy-Felsobuki, J. B. Peel, Chem. Phys. 1980, 45, 189.
- [31] M. B. Robin, P. Day, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1967, 10, 247.
- [32] I. Beckmann, Dissertation, Universität Münster 1994.
- [33] (a) J. L. Atwood, S. G. Bott, A. W. Coleman, K. D. Robinson, S. B. Whetstone, C. M. Means, J. Amer. Chem. Soc. 1987, 109, 8100; (b) J. L. Atwood, S. G. Bott, C. M. Means, A. W. Coleman, H. Zhang, Inorg. Chem. 1990, 29, 467; (c) C. B. Shoemaker, L. V. McAfee, D. P. Shoemaker, C. W. DeKoch, Acta Crystallogr. 1986, C42, 1310; (d) J.-P. Behr, P. Dumas, D. Mo-
- ras, J. Amer. Chem. Soc. 1986, 104, 4540; (e) W. Wang, B. Chen, P. Zheng, B. Wang, M. Wang, Inorg. Chim. Acta 1986, 117, 81; (f) M. Wang, B. Wang, P. Zheng, W. Wang, J. Lin, Acta Crystallogr. 1988, C44, 1913; (g) R. Chenevert, D. Chamberland, M. Simard, F. Brisse, Can. J. Chem. 1989, 67, 32; 1990, 68, 797.
- [34] R. Kniep, L. Korte, D. Mootz, Z. Naturforsch. 1983, 38b, 1.
- [35] D. Katryniok, R. Kniep, Angew. Chem. 1980, 92, 646; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1980, 19, 645.
- [36] P. J. Hendra, Z. Jovic, J. Chem. Soc. A 1968, 600.
- [37] M. Fouassier, J.-C. Lassegues, J. Chem. Phys. 1978, 75, 865.
- [38] G. M. Sheldrick, SHELXS97. Program for Solution of Crystal Structures. Universität Göttingen, 1997.
- [39] G. M. Sheldrick, SHELXL. Program for the Refinement of Crystal Structures. Universität Göttingen, 1997.
- [40] G. M. Sheldrick, SHELXTL. V.5.1. Program Package for the Solution and Refinement of Crystal Structures, Göttingen.