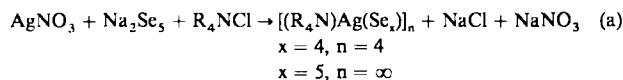


**Gegenion-abhängige Strukturunterschiede bei Silberpolyseleniden;
Struktur der neuen Komplexanionen
[Ag(Se₄)₄⁴⁻, [Ag(Se₅)_nⁿ⁻ und [Ag₄(Se₄)₃²⁻**]**

Von *Mercouri G. Kanatzidis** und *Song-Ping Huang*

Die Chemie von Metallpolychalkogeniden, besonders mit schwereren Chalkogenen, hat in letzter Zeit reges Interesse gefunden^[1]. Die Hauptgründe hierfür sind die potentielle Verwendbarkeit dieser Verbindungen als Vorläufer für Festkörpermaterialien für die Elektronik^[2, 3] und die faszinierende und bis jetzt nicht vorhersagbare Strukturchemie der schwereren Polychalkogenide, die sich oft von der entsprechenden Polysulfide unterscheidet^[1, 4]. Wir haben vor kurzem über Polychalkogenide der Gruppe 11 mit der allgemeinen Formel [M(Q_x)_nⁿ⁻] berichtet (n = 4, M = Cu, Q = S^[5] und M = Ag, Q = Se^[6]), die alle verschiedene eindimensionale Strukturen aufweisen. So kristallisiert z. B. [Ag(Se₄)_n⁴⁻] aus einer Dimethylformamid(DMF)-Lösung von Ag⁺ und Se₄²⁻ mit Ph₄P⁶⁺ als Kation. Da Ag⁺/Se₄²⁻-Mischungen in stark polaren Lösungsmitteln sehr labil sind und eine Vielzahl von Spezies an Komplexgleichgewichten beteiligt ist^[7], nahmen wir an, ein solches System ließe sich besonders gut durch Variation wichtiger Kristallisationsfaktoren wie der Natur des Gegenions beeinflussen; dadurch sollten sich verschiedene Ag/Se-Endprodukte erhalten lassen. Hier berichten wir über Synthese und Struktur^[8] von zwei neuen [M(Q_x)_nⁿ⁻-Komplexen, [Et₄N]₄[Ag(Se₄)₄] 1 und {[Me₄N][Ag(Se₅)_n]}_n 2, sowie von [nPr₄N]₂[Ag₄(Se₄)₃] 3, das nicht zur [M(Q_x)_nⁿ⁻-Familie gehört. Zu keiner der Verbindungen gibt es die Schwefel-Analoga.

Die Verbindungen 1 und 2 wurden durch Reaktion von AgNO₃ und R₄NCl (R = Et, Me) mit Na₂Se₅ in DMF gemäß Gleichung (a) erhalten.



Die Struktur von [Ag(Se₄)₄⁴⁻], das auf einem kristallographischen Inversionszentrum liegt, ist in Abbildung 1 oben dargestellt. Es handelt sich um ein diskretes Tetramer, das sich durch zwei Arten der Ag-Koordination auszeichnet. Ein planarer Ag₄-Rhombus symmetrisch um das Inversionszentrum angeordnet, wird durch vier Se₄²⁻-Liganden zusammengehalten. Zwei der Silberatome, Ag1 und Ag1', sind tetraedrisch koordiniert, die anderen beiden, Ag2 und Ag2', trigonal-planar. Die verbrückenden Se₄²⁻-Liganden sind in zwei Gruppen aufgeteilt. In der einen verbrücken zwei Se₄²⁻-Liganden drei Silberatome, Ag1, Ag1' und Ag2, wobei die Atome Se1 und Se4 vom μ₂-Typ sind, in der anderen verbrücken zwei Se₄²⁻-Liganden zwei Silberatome, wobei nur ein endständiges Atom, Se8, vom μ₂-Typ ist. Die Tetraedergeometrie an Ag1 ist mit einer sehr langen Ag1-Se1-„Bindung“ (2.901(1) Å), einer langen Ag1-Se1'-Bindung (2.708(1) Å) und zwei normal langen Bindungen, Ag1-Se8 und Ag1-Se4 (2.641(1) Å bzw. 2.644(1) Å) stark verzerrt. Das Ag1-Atom ist aus dem Zentrum des Se1/Se4/Se8/Se1'-Tetraeders in Richtung der Se1/Se4/Se8-Fläche verschoben.

[*] Prof. M. G. Kanatzidis, S.-P. Huang
Department of Chemistry and
Center for Fundamental Materials Research
Michigan State University
East Lansing, MI 48824 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, und vom Center for Fundamental Materials Research der Michigan State University gefördert.

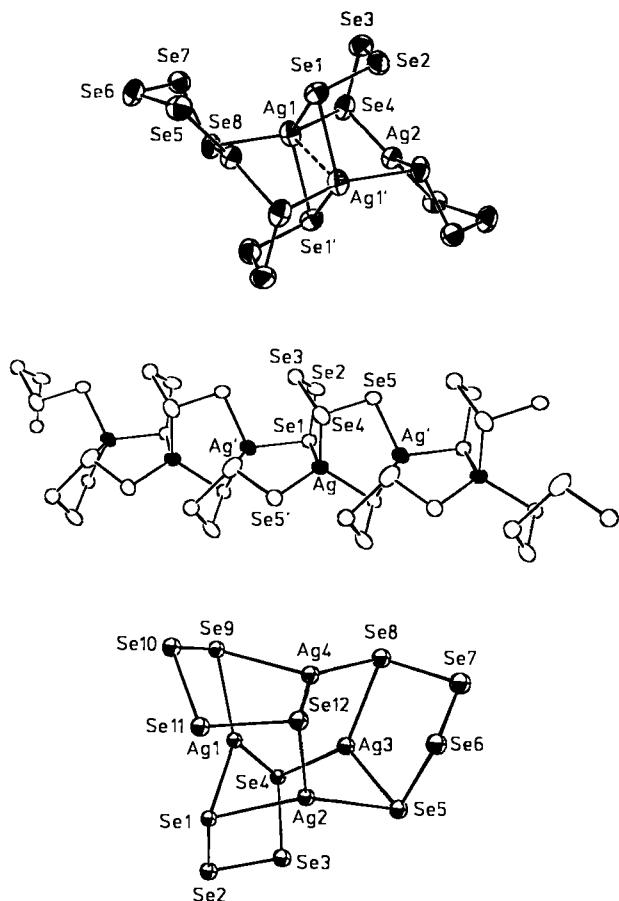


Abb. 1. Oben: Struktur von [Ag(Se₄)₄⁴⁻] im Kristall. Abstände [Å]: Ag2-Se4 2.583(1), Ag2-Se5 2.596(1), Ag2-Se8 2.616(1), Se1-Se2 2.331(2), Se2-Se3 2.341(2), Se3-Se4 2.343(2), Se5-Se6 2.340(2), Se6-Se7 2.336(2), Se7-Se8 2.350(2). Winkel [°]: Se1-Ag1-Se1' 117.44(4), Se1-Ag1-Se4 95.47(4), Se1'-Ag1-Se4 100.43(4), Se1-Ag1'-Se8 94.76(4), Se1'-Ag1-Se8 111.82(4), Se8-Ag1-Se4 136.47(4), Se5-Ag2-Se4 118.27(4), Se4-Ag2-Se8 134.52(4), Se5-Ag2-Se8 106.21(4). Mitte: Struktur von [Ag(Se₅)_nⁿ⁻] im Kristall. Abstände [Å]: Ag-Se1 2.632(2), Ag'-Se1 2.670(3), Ag-Se4 2.756(2), Ag-Se5 2.648(3), Se1-Se2 2.334(3), Se2-Se3 2.329(3), Se3-Se4 2.362(4), Se4-Se5 2.324(4). Winkel [°]: Se1-Ag-Se1' 115.40(7), Se1-Ag-Se4 101.86(8), Se1-Ag-Se5 122.34(8), Se1-Ag-Se4' 110.62(8), Se1-Ag-Se5' 109.49(8), Se4-Ag-Se5 94.03(7), Ag-Se1-Ag' 91.11(7). Unten: Struktur von [Ag₄(Se₄)₃²⁻] im Kristall. Abstände [Å] (Standardabweichung 0.001 Å): Ag1-Ag2 3.005, Ag1-Ag3 3.074, Ag2-Ag3 3.022, Ag2-Ag4 3.193, Ag3-Ag4 2.990, Ag4-Ag1 3.017, Ag1-Se1 2.621, Ag1-Se4 2.614, Ag1-Se9 2.554, Ag2-Se1 2.588, Ag2-Se5 2.552, Ag2-Se12 2.710, Ag3-Se4 2.545, Ag3-Se5 2.680, Ag3-Se8 2.589, Ag4-Se8 2.567, Ag4-Se9 2.634, Ag4-Se12 2.592, Se1-Se2 2.371, Se2-Se3 2.311, Se3-Se4 2.357, Se5-Se6 2.352, Se6-Se7 2.306, Se7-Se8 2.366, Se9-Se10 2.367, Se10-Se11 2.316, Se11-Se12 2.361. Winkel [°] (Standardabweichung 0.02°): Se1-Ag1-Se4 104.52, Se1-Ag1-Se9 122.47, Se4-Ag1-Se9 132.97, Se1-Ag2-Se5 146.58, Se1-Ag2-Se12 101.15, Se5-Ag2-Se12 112.03, Se5-Ag3-Se4 119.72, Se5-Ag3-Se8 105.79, Se4-Ag3-Se8 134.14, Se8-Ag4-Se9 117.59, Se8-Ag4-Se12 136.83, Se9-Ag4-Se12 105.40. Mittelwert Ag-Se-Ag: 72(2).

Die Winkel an Ag1 weichen von den idealen Tetraederwinkeln stark ab, so daß sich die Geometrie an Ag1 am ehesten als zwischen trigonal-planar und tetraedrisch liegend beschreiben läßt. Die Ag ... Ag-Abstände betragen: Ag1-Ag1' 2.917(1) Å, Ag1-Ag2 3.178(1) Å, Ag1-Ag2' 3.482(1) Å. Der chelatbildende Se₄²⁻-Ligand an Ag1 weist eine Twist-Boot-Konformation auf, der an Ag2 „Briefumschlag“-Konformation.

Im Gegensatz zum Aufbau von 1 (diskrete Anionen) setzt sich 2 aus Me₄N⁶⁺-Kationen ohne Wechselwirkung untereinander und aus eindimensionalen, nicht zentrosymmetrischen [Ag(Se₅)_nⁿ⁻-Makroanionen zusammen (Abb. 1 Mitte). Die Struktur von [Ag(Se₅)_nⁿ⁻] weicht in doppelter Hinsicht von der des vor kurzem beschriebenen [Ag(Se₄)_nⁿ⁻]⁴^[6] ab. Zum einen finden sich in 2 Se₅²⁻- anstelle von Se₄²⁻-

Liganden mit einer im Vergleich zu **4** andersartigen Bindungsweise; zum anderen ist das Ag-Atom in **2** tetraedrisch koordiniert gegenüber trigonal-planar in **4**. Die Se_5^{2-} -Liganden verbrücken drei Ag-Atome auf völlig neue Art. Dabei erfolgt die Chelatbindung des Se_5^{2-} -Liganden über das erste und das vierte Se-Atom unter Bildung eines fünfgliedrigen Ringes. Das fünfte, endständige Se-Atom ist an ein benachbartes Ag-Atom gebunden. Die gesamte $[\text{Ag}(\text{Se}_5)]_n^{n-}$ -Kette kann als das Ergebnis einer Verknüpfung fünfgliedriger AgSe_4 - und Ag_2Se_3 -Ringe betrachtet werden. Die Struktur von $[\text{Ag}(\text{Se}_5)]_n^{n-}$ unterscheidet sich auch von der des kürzlich beschriebenen α - und β - $[\text{Cu}(\text{S}_4)]_n^{n-}$ ^[5] und repräsentiert ein neues eindimensionales Strukturmuster.

Der Übergang zu $n\text{Pr}_4\text{N}^+$ als Gegenion führte interessanterweise zu einem Komplexanion völlig anderer Zusammensetzung: $[\text{Ag}_4(\text{Se}_4)_3]^{2-}$. In diesem Anion bilden Silberatome ein Tetraeder, das durch drei Se_4^{2-} -Liganden zusammengehalten wird, wodurch ein stark verzerrtes zentrales adamantanartiges Ag_4Se_6 -Gerüst gebildet wird, in dem alle Ag^+ -Ionen trigonal-planar koordiniert sind (Abb. 1 unten). Die Chelatbildungsweise der Se_4^{2-} -Liganden ähnelt der in der isostrukturellen Reihe $[\text{M}_4(\text{Q}_4)_x(\text{Q}_5)_{3-x}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cu}$, $\text{Q} = \text{S}^{[9]}$, $\text{Se}^{[10]}$; $\text{M} = \text{Ag}$, $\text{Q} = \text{Se}^{[10]}$). Im Gegensatz zur Fehlordnung, die man bei den Polyselenid-Liganden in $[\text{Ag}_4(\text{Se}_4)_x(\text{Se}_5)_{3-x}]^{2-}$ ^[10] (das mit Ph_4P^+ kristallisiert) findet, kristallisiert **3** nur mit Se_4^{2-} -Liganden und ohne Fehlordnung.

Nach den hier beschriebenen Ergebnissen scheint die Ag^+ -Koordinationssphäre von der Größe des Gegenions abzuhängen. Große Kationen wie Ph_4P^+ und $n\text{Pr}_4\text{N}^+$ bewirken eine niedrigere Ag^+ -Koordinationszahl (d. h. trigonal-planar bei **3** und **4**), während kleine wie Me_4N^+ höhere Koordinationszahlen begünstigen (d. h. tetraedrisch bei **1**). Offensichtlich stabilisieren Gegenionen mittlerer Größe wie Et_4N^+ die dazwischenliegende durchschnittliche Koordinationszahl 3.5 (sowohl trigonal-planar als auch tetraedrisch). Eine solche systematische Korrelation der Größe des Gegenions mit der Koordinationszahl der Münzmetalle ist bereits bei den $\text{R}_4\text{N}^+/\text{M}^+$ /Halogenid-Systemen ($\text{M} = \text{Cu}^+$, Ag^+) beobachtet worden^[11] und wurde jüngst auch bei anderen Metall/Ligand-Systemen gefunden^[12].

Es ist zu erwarten, daß diese Effekte nicht auf die $\text{Ag}^+/\text{Se}_x^{2-}$ -Systeme beschränkt sind; ähnliche, allerdings nicht unbedingt analoge Ergebnisse dürften bei verwandten Spezies in diesem System (Cu^+ , Au^+ und S_x^{2-} , Te_x^{2-} resultieren; jedenfalls sind die Metall-Koordinationszahlen (KZ), die man in α - und β - KCuS_4 ^[5] (KZ = 4), $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\cdot[\text{NH}_4][\text{Cu}_3(\text{S}_4)_3]$ ^[13a] (KZ = 3), $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\cdot[\text{Au}_2\text{S}_8]$ ^[9] (KZ = 2), $[\text{Ph}_4\text{P}]_4\cdot[\text{M}_2\text{S}_{20}]$ ($\text{M} = \text{Cu}^{[13b]}$, $\text{Ag}^{[14a]}$) (KZ = 3), $[\text{Ph}_4\text{P}]_2\cdot[\text{Ag}_2(\text{S}_6)_2]$ ^[14b] (KZ = 2), $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{Ag}(\text{S}_9)]\cdot\text{S}_8$ ^[14c] (KZ = 2) und $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{S}_9)]$ ^[15] (KZ = 2) findet, hiermit in Einklang.

Arbeitsvorschriften

Die Versuche wurden in einer Handschuhbox unter Inertgas durchgeführt. Na_2Se wurde durch Auflösen der Elemente (in stöchiometrischem Verhältnis) in flüssigem Ammoniak hergestellt. Alle Verbindungen ergaben zufriedenstellende Elementaranalysen.

1 und **2**: Die Reaktion von 0.30 mmol AgNO_3 mit 2 Äquiv. Na_2Se , in 50 mL DMF in Gegenwart von 1 Äquiv. Et_4NCl bzw. Me_4NCl ergibt eine dunkelbraune Lösung, die nach Filtration und Verdünnen mit Ether rote Nadeln von **1** bzw. **2** in 96 bzw. 93% Ausbeute liefert.

3: Die Reaktion von 0.60 mmol AgNO_3 mit 1 Äquiv. Na_2Se , in 50 mL DMF in Gegenwart von 1 Äquiv. $n\text{Pr}_4\text{NCl}$ ergibt eine dunkelbraune Lösung, die nach Filtration und Verdünnen mit Ether rote Nadeln von **3** in 75% Ausbeute liefert.

Eingegangen am 15. Juni 1989 [Z 3396]

- [1] a) R. W. M. Wardle, S. Bhaduri, C.-N. Chau, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 1747–1755; b) W. A. Flomer, S. C. O’Neal, A. W. Cordes, D. Jeter, J. W. Kolis, *ibid.* **27** (1988) 969–971; c) W. A. Flomer, S. C. O’Neal, W. T. Pennington, D. Jeter, A. W. Cordes, J. W. Kolis, *Angew. Chem. 100* (1988) 1768–1769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1702–1703; d) R. W. M. Wardle, C. H. Mahler, C.-N. Chau, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2790–2795; e) S. C. O’Neal, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1971–1973; f) W. A. Flomer, J. W. Kolis, *197th ACS Natl. Mtg.*, Dallas TX, USA 1989, Abstr. INOR 327; g) J. Adel, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **43** (1988) 1094–1100; h) B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, F. A. Cotton, B. Wilson, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 4085–4094; i) H. Straskeit, B. Krebs, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **89** (1984) L11–L13.
- [2] a) M. L. Steigerwald, *Chem. Mater.* **1** (1989) 52–57; b) M. L. Steigerwald, C. E. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4228–4231; c) M. L. Steigerwald, C. R. Sprinkle, *Organometallics* **7** (1988) 245–246; d) *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7200–7201.
- [3] a) R. C. Haushalter, D. P. Goshorn, M. G. Sewchok, C. B. Roxlo, *Mater. Res. Bull.* **22** (1987) 761–768; b) R. C. Haushalter, C. M. O’Connor, J. P. Haushalter, A. M. Umarji, G. K. Shenoy, *Angew. Chem.* **96** (1984) 147–148; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 169–170; c) R. C. Haushalter, C. M. O’Connor, A. M. Umarji, G. K. Shenoy, C. K. Saw, *Solid State Commun.* **49** (1984) 929–933.
- [4] a) A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **31** (1987) 89–122; b) M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **97** (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 742–757; c) A. Müller, *Polyhedron* **5** (1986) 323–340.
- [5] M. G. Kanatzidis, Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3767–3769.
- [6] M. G. Kanatzidis, S.-P. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 760–761.
- [7] Von diesen Verbindungen in DMF-Lösung erhaltenen Daten wie UV/VIS- und ^{77}Se -NMR-Spektren stimmen mit den entsprechenden Daten von Se_4^{2-} -Lösungen überein; dies weist auf eine vollständige Dissoziation in Ag^+ und Se_x^{2-} hin.
- [8] a) Kristalldaten für $[\text{Et}_4\text{N}]_4[\text{Ag}(\text{Se}_5)]$: 1: monoklin, $P2_1/n$, $Z = 2$, $a = 16.229(3)$, $b = 11.480(5)$, $c = 17.171(3)$ Å, $\beta = 106.06(1)$, $V = 3074$ Å 3 bei 25°C . $2\theta_{\text{max}}(\text{Mo}_\text{K}) = 45^\circ$. Zahl der gemessenen Reflexe: 8020. Zahl der unabhängigen Reflexe: 4260. Zahl der Reflexe mit $F_0^2 > 3\sigma(F_0^2)$: 2510. Zahl der Variablen: 253. Zahl der Atome: 68. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. $\mu = 106.5$ cm $^{-1}$. Die Minimum- und Maximumkorrektur betrug 0.40 bzw. 0.99. $R = 0.028$ und $R_w = 0.030$. b) Kristalldaten für $[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{Ag}(\text{Se}_5)]$: 2: monoklin, Cc , $Z = 4$, $a = 11.350(2)$, $b = 18.764(3)$, $c = 7.434(1)$ Å, $\beta = 124.59(1)$, $V = 1303.4$ Å 3 bei 25°C . $2\theta_{\text{max}}(\text{Mo}_\text{K}) = 44^\circ$. Zahl der gemessenen Reflexe: 1935. Zahl der Reflexe mit $F_0^2 > 3\sigma(F_0^2)$: 1397. Zahl der Variablen: 98. Zahl der Atome: 23. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. $\mu = 90.4$ cm $^{-1}$. Die Minimum- und Maximumkorrektur betrug 0.66 bzw. 0.99. $R = 0.052$ und $R_w = 0.057$. c) Kristalldaten für $[n\text{Pr}_4\text{N}]_2[\text{Ag}_4(\text{Se}_5)]$: 3: monoklin, $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 10.493(2)$, $b = 24.573(3)$, $c = 17.499(1)$ Å, $\beta = 93.84(1)$, $V = 4502$ Å 3 bei -125°C . $2\theta_{\text{max}}(\text{Mo}_\text{K}) = 46^\circ$. Zahl der gemessenen Reflexe: 6829. Zahl der unabhängigen Reflexe: 6428. Zahl der Reflexe mit $F_0^2 > 3\sigma(F_0^2)$: 4255. Zahl der Variablen: 387. Zahl der Atome: 98. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. $\mu = 113.3$ cm $^{-1}$. Die Minimum- und Maximumkorrektur betrug 0.83 bzw. 0.99. $R = 0.033$ und $R_w = 0.040$. – Alle Strukturen wurden mit SHELXS-86 gelöst und mit dem SDP-Kristallographieprogrammpaket verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, K. Schmitz, *Inorg. Chim. Acta* **85** (1984) L39–L41.
- [10] J. Cusick, M. L. Scudder, D. C. Craig, I. G. Dance, *Polyhedron* **8** (1989) 1139–1141.
- [11] a) S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **42** (1988) 691–697; b) *ibid.* **A 41** (1987) 230–236; c) *ibid.* **A 40** (1986) 52–57; d) S. Jagner, S. Olson, R. Stomberg, *ibid.* **A 40** (1986) 230–232; e) S. Andersson, S. Jagner, *ibid.* **A 40** (1986) 210–217; f) *ibid.* **A 39** (1985) 423–428; g) *ibid.* **A 39** (1985) 799–812; h) *ibid.* **A 39** (1985) 515–521; i) M. Asplund, S. Jagner, M. Nilsson, *ibid.* **A 39** (1985) 447–451; j) S. Andersson, S. Jagner, *ibid.* **A 39** (1985) 181–186; k) M. Asplund, S. Jagner, *ibid.* **A 39** (1985) 47–51; l) S. Andersson, S. Jagner, *ibid.* **A 39** (1985) 177–181.
- [12] S. Pohl, R. Lotz, W. Saak, D. Haase, *Angew. Chem.* **101** (1989) 355–356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 344–345.
- [13] a) A. Müller, F.-W. Baumann, H. Bögge, M. Römer, E. Krickemeyer, K. Schmitz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 607–608; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 632–633; b) A. Müller, F.-W. Baumann, H. Bögge, K. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **521** (1985) 89–96.
- [14] a) A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, F.-W. Baumann, K. Schmitz, *Inorg. Chim. Acta* **89** (1984) L7–L8; b) A. Müller, E. Krickemeyer, M. Zimmermann, M. Römer, H. Bögge, M. Penk, K. Schmitz, *ibid.* **90** (1984) L69–L71; c) A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, M. Zimmermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **534** (1986) 69–76.
- [15] G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* **96** (1984) 229–230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 246–247.