

Das Phosphorselenid **3** (P und Se im stöchiometrischen Verhältnis 2:5) weist keine P_4X_{10} -Struktur auf. Es unterscheidet sich in den Bauprinzipien von anderen Phosphor-Chalcogen-Systemen. Ein größerer Chalcogengehalt führt im System Phosphor-Selen nicht zu einer Erhöhung der Koordinationszahl des Phosphors durch exocyclische Selenatome, sondern die Dreifachkoordination des Phosphors bleibt erhalten. Das erhöhte Selenangebot wird stattdessen zur Bildung von zwei Diselenidbrücken verwendet.

Experimentelles

3: Roter Phosphor (0.762 g; 24.6 mmol; Knapsack, Reinheit 99.9999%) und Selen (4.858; 61.5 mmol; Retorte, Reinheit 99.9999%) wurden in einer evakuierten Quarzanpulle abgeschmolzen. Eine Homogenisierung erfolgte durch zehntägiges Erhitzen auf 400 °C. Die Ampulle wurde in Eiswasser abgeschreckt, das Produkt pulverisiert, wieder eingeschmolzen und für vier Monate oberhalb der Glasatemperatur bei 100 °C getempert. Die anschließende CS_2 -Extraktion erfolgte durch mehrtägiges Rühren des gemörsterten Produktes mit 200 mL CS_2 bei Raumtemperatur. Abfiltrieren der strohfarbenen Lösung und Kühlen auf -50 °C lieferte die erste Kristallfraktion. Die überstehende Lösung wurde wieder mit dem Rohprodukt vereinigt und der gesamte Vorgang fünfmal wiederholt. Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas durchgeführt. Ausbeute: 0.32 g (5.62% der Theorie).

Eingegangen am 1. Oktober 1990 [Z 4220]

- [1] Y. C. Leung, J. Waser, S. van Houten, A. Vos, G. A. Wiegers, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 574.
- [2] E. Keulen, A. Vos, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 323.
- [3] G. W. Hunt, A. W. Cordes, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1935.
- [4] G. J. Penney, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B26* (1970) 2092.
- [5] R. Blachnik, G. Kurz, U. Wickel, *Z. Naturforsch. B39* (1984) 778.
- [6] B. W. Tattershall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1515.
- [7] R. Blachnik, W. Buchmeier, C. Schneider, U. Wickel, *Z. Naturforsch. B42* (1987) 47.
- [8] **3:** IR(CsI): $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 500$ m, 389 s, 358 vs, 322 w, 310 s, 245 w, 220 w. ^{31}P -NMR (121.5 MHz, 85% H_3PO_4 , CS_2 , 25 °C): $\delta = 104.95$; ^{77}Se -NMR (57.3 MHz, H_2SeO_3 gesättigt, CS_2 , 25 °C): $\delta = -408.24$ (Se(a)), -388.28 (Se(c)). $^1J(P(A)Se(a)) = -243.49(6)$ Hz, $^1J(P(C)Se(c)) = -283.6(3)$ Hz, $^2J(P(A)Se(c)) = 14.7(7)$ Hz, $^2J(P(A)P(C)) = 181.0(2)$ Hz; sekundäre Isotopenverschiebungen der ^{77}Se enthaltenden Isotopomere, relativ zum ^{31}P -Haupt-NMR-Spektrum: $^1\Delta(P(A)Se(a)) = +0.0046$, $^1\Delta(P(C)Se(c)) = +0.0044$ und $^2\Delta(P(A)Se(c)) = +0.0013$ ppm. MS (EI, 70 eV): m/z 458 ($P_2Se_5^{+}$, 13%), 300 ($P_2Se_4^{+}$, 24), 222 ($P_2Se_3^{+}$, 5), 191 (PSe_2^{+} , 9), 160 (Se_2^{+} , 20), 142 ($P_2Se_2^{+}$, 13), 111 (PSe^{+} , 100).
- [9] Programm NUMARIT, S. E. R. C. NMR Program Library, Daresbury.
- [10] B. W. Tattershall, R. Blachnik, H. P. Baldus, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, 977.
- [11] J. J. Berzelius in *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, System Nr. 9 12, Verlag Chemie, Leipzig 1942, S. 244.
- [12] M. V. Kudchadker, R. A. Zingaro, K. J. Irgolic, *Can. J. Chem.* **46** (1968) 1415.
- [13] Y. Monteil, H. Vincent, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428** (1977) 259.
- [14] D. L. Price, M. Misawa, S. Susman, T. I. Morrison, G. K. Shenoy, M. Grimsditch, *J. Non-Cryst. Solids* **66** (1983) 443.

Ab-initio-Rechnungen am Dimer $(ClAuPH_3)_2$ mit relativistischem Pseudopotential: Ist die „aurophile Attraktion“ ein Korrelationseffekt?

Von Pekka Pyykkö* und Yongfang Zhao

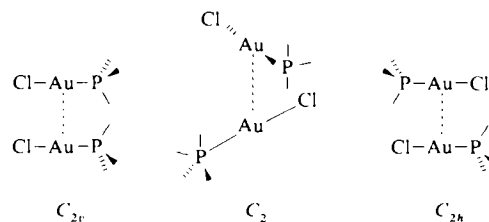
Schmidbaur et al. und Jansen^[1,2] haben kürzlich empirische Beweise für eine anziehende „aurophile“ $Au^I \cdots Au^I$ -Wechselwirkung (Attraktion) zwischen zwei Goldatomen gefunden, die eine Stärke von etwa -30 kJ mol⁻¹ (-0.011 Hartree) hat und zu Metall-Metall-Abständen von etwa 300–340 pm führt. Eine 5d6s6p-Hybridisierung^[3], analog

* Prof. Dr. P. Pyykkö, Ass. Prof. Y.-F. Zhao [*]
Chemisches Institut der Universität Helsinki, Et
Hesperiankatu 4, SF-00100 Helsinki (Finnland)

[*] Ständige Adresse: Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, 130023 Changchun (China)

der für eine $Cu \cdots Cu$ -Attraktion angenommen^[3a], wurde als Erklärung vorgeschlagen. Keine früheren ab-initio-Rechnungen zu diesem Problem sind uns bekannt.

Wir führten deshalb am Dimer $(ClAuPH_3)_2$ in einer parallelen (C_{2v}), senkrechten (C_2) und antiparallelen Anordnung (C_{2h}) (Schema 1) Rechnungen mit GAUSSIAN 90 durch^[11]. Dabei wurde für Au das quasirelativistische 11-Valenzelektronen-„LANL1DZ“-Pseudopotential von Hay und Wadt^[4]



Schema 1. Berechnete Anordnungen von $(ClAuPH_3)_2$.

mit einer 5d6s6p-DZ(Double Zeta)-Basis verwendet. Für Au_2 ergibt dieses Potential Atomabstände von 267.1, 264.9 und 265.9 pm auf dem Hartree-Fock(HF)-, MP2- bzw. MP3-Niveau (Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter bzw. dritter Ordnung). Der experimentelle Wert ist 247.2 pm^[5].

Die C_{2v} - und C_{2h} -HF-Kurven in Abbildung 1a werden von richtungsabhängigen elektrostatischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen dominiert. Im senkrechten Fall (C_2) finden wir eine schwache Attraktion von etwa -0.02 Hartree. Die Au-Au-Überlappungspopulationen sind klein und für

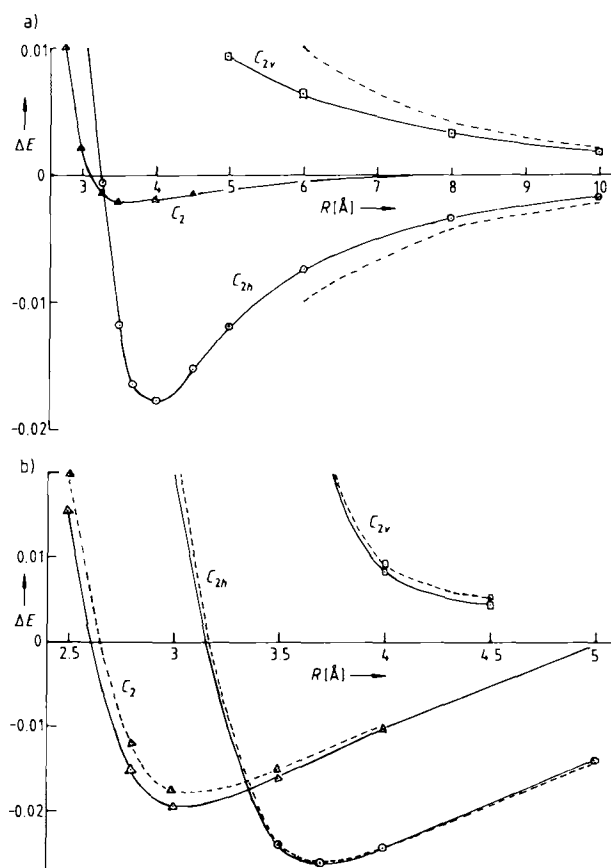
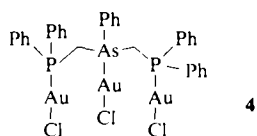
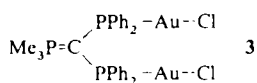
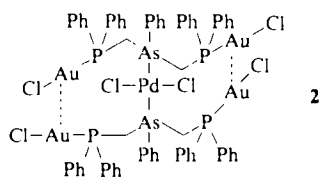
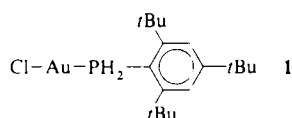


Abb. 1. Berechnete Wechselwirkungsenergien ΔE [Hartree] für das Dimer $(ClAuPH_3)_2$ in paralleler (C_{2v}), senkrechter (C_2) und antiparalleler Anordnung (C_{2h}). Die beiden Cl-Au-P-„H“-Ebenen sind im C_2 -Fall parallel (siehe Schema 1). R = Au-Au-Abstand. a) — HF-Rechnung; --- klassische Dipol-Dipol-Wechselwirkung entsprechend dem HF-Dipolmoment μ des Monomers ($\pm \mu^2/R^3$). b) — MP2; --- MP3.

alle Anordnungen negativ (-0.026 für C_2 -Symmetrie und $R = 350$ pm). Folglich wird die experimentell nachgewiesene Attraktion auf dem HF-Niveau nicht reproduziert. Man beachte, daß diese Attraktion bei planaren wie auch verdrehten symmetrischen $(LAuL)_2$ -Systemen auftritt^[2], bei denen keine Dipol-Dipol-Wechselwirkungen möglich sind. Der erste nichtverschwindende elektrostatische Term ist hier die Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung.

Die MP2- und MP3-Kurven in Abbildung 1 b sind sehr ähnlich, was für eine rasche Konvergenz der Møller-Plesset-Störungsentwicklung spricht. Die Korrelationseffekte sind bei allen drei Anordnungen attraktiv und führen zu ähnlichen Potentialminima der C_2 - und C_{2h} -Anordnungen, wogegen die C_{2v} -Kurve repulsiv bleibt. Das C_2 -Minimum von -0.019 Hartree bei $R = 300$ pm (MP2) ist mit der von Schmidbaur et al. angenommenen Wechselwirkung vergleichbar. Im antiparallelen Fall (C_{2h}) liegt das Minimum bei -0.026 Hartree und $R = 370$ pm (MP2).

Einige experimentell bestimmte Au-Au-Abstände seien als Vergleichswerte genannt: 344.0(1) pm im antiparallelen Dimer von **1**^[6], 336 pm in **2** mit annähernd senkrechten P-Au-Cl-Einheiten^[7a], 300 pm in **3**, in dem die Phosphinogruppen über nur ein C-Atom kovalent verknüpft sind^[1], und 313 pm als Mittelwert in **4**^[7b]. Die beiden Verbindungen **3** und **4** mit parallelen P-Au-Cl-Einheiten geben einen Eindruck von der Dipol-Abstoßung und der Gold-Gold-Attraktion.



Um die Natur der für die Au-Au-Attraktion wesentlichen Korrelationseffekte zu analysieren, berechneten wir den C_{2h} -Fall auch unter Ausschluß der Au-6p-Funktionen für $R = 370$ pm (Tabelle 1). Dadurch nahm der Korrelationsbeitrag zur Wechselwirkungsenergie, ΔE_{corr} , von -0.0097 auf

Tabelle 1. Die Wechselwirkungsenergien ΔE und Korrelationsbeiträge ΔE_{corr} [Hartree] für zwei Monomere in der C_{2h} -Anordnung bei $R = 370$ pm, berechnet mit und ohne Au-6p-Funktionen in der Basis.

	ΔE (HF)	ΔE (MP2)	ΔE_{corr}
mit 6p	-0.0165	-0.0261	-0.0097
ohne 6p	-0.0199	-0.0232	-0.0033

-0.0033 Hartree ab; dies deutet auf eine 5d-6p-Korrelation hin.

Wenn man Au durch Ag ersetzt, nimmt die Potentialtiefe von -0.0194 Hartree ($R = 300$ pm) auf -0.0115 Hartree ($R' = 320$ pm) ab. Da die chemischen und physikalischen Unterschiede der beiden Metalle vorwiegend auf relativistischen Effekten beruhen^[8], zeigt dieser Befund, daß relativistische Effekte auch, wie ursprünglich angenommen^[1], für die aurophile Attraktion wichtig sind.

Wir ziehen aus unseren Ergebnissen den Schluß, daß die vorgeschlagene Attraktion wirklich existiert, daß sie aber durch Korrelationseffekte, verstärkt durch relativistische Effekte, und nicht durch Hybridisierung verursacht ist. Kölmel und Ahlrichs^[9] haben auch beim analogen $Cu \cdots Cu$ -Abstand eine erhebliche Verkürzung gefunden, als sie Korrelationseffekte in der Rechnung berücksichtigten. Ein Extended-Hückel-Hybridisierungsmodell^[3] ist nur in dem allegorischen Sinn gültig, daß darin auch Korrelationseffekte enthalten sind. Die mögliche Rolle dieser Effekte bei den $(XAu_n)^{m+}$ -Clustern, die auf HF-Niveau bereits berechnet wurden^[10], systematische Trends in den Au-Au-Abständen und die genaue Natur der Korrelation müssen noch untersucht werden.

Eingegangen am 27. November 1990 [Z 4296]

CAS-Registry-Nummern:

$ClAuPH_3$, 132912-07-3; Au, 7440-57-5.

- [1] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem.* 100 (1988) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 417.
- [2] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* 23 (1990) 11; M. Jansen, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1098.
- [3] a) P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2187; b) Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *ibid.* 24 (1985) 749; c) K. M. Merz, Jr., R. Hoffmann, *ibid.* 27 (1988) 2120; d) A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2074.
- [4] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270.
- [5] K. P. Huber, G. Herzberg: *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York 1979.
- [6] H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, G. Müller, *Chem. Ber.* 123 (1990) 285.
- [7] a) A. L. Balch, E. Y. Fung, M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 3203; b) *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5181.
- [8] J. P. Desclaux, P. Pykkö, *Chem. Phys. Lett.* 39 (1976) 300; P. Pykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 276.
- [9] C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5536.
- [10] P. Pykkö, Y.-F. Zhao, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck.
- [11] In den Rechnungen an der Cray X-MP EA/432 des Center for Scientific Computing, Espoo, Finnland, wurden folgende Parameter für das Monomer $ClAuPH_3$ verwendet: Cl-Au 229, Au-P 224, P-H 136 pm, Au-P-H 122.53°.