

und Lit. [27]. Jüngste Studien stellen die Ergebnisse in Frage.^[28] Unsere eigenen Ergebnisse zeigen, dass bei Bestrahlungen von DNA-Strängen, die das nicht reduzierte Flavin enthalten, welches auch ein Elektron vom DNA-Strang abstrahiert, keine detektierbare Reparatur ergibt.

- [27] P. J. Dandliker, M. E. Núñez, J. K. Barton, *Biochemistry* **1998**, *37*, 6491–6502.
- [28] A. K. Dotse, E. K. Boone, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6825–6833.
- [29] Radiolysestudien ergaben, dass nach Elektroneninjektion T- und C-Radikalanionen gebildet werden, da diese Nucleobasen das positivste Reduktionspotential haben. Die Protonierung des C-Radikalanions ($pK_a > 13$) ist sehr schnell und sollte effizient mit einem möglichen Elektronenhipprozess konkurrieren. Siehe zum Beispiel Lit. [22] und S. Steenken, J. P. Telo, H. M. Novais, L. P. Candeias, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4701–4709. Elektronentransfer vom T- oder C-Radikalanion zum Dimer sollte darüber hinaus ein endergonischer Prozess sein, da das Dimer das negativere Reduktionspotential aufweist: S.-R. Yeh, D. E. Falvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7313–7314. Weitere Studien sind nun nötig, um die Grundlage der Selbstreparatur zu erforschen.

**$[\{Ag(tBuNH_2)_2\}_4][\{Ag(tBuNH_2)(tBuN=CHCH_3)\}_2][Ag_{12}(CF_3CO_2)_{14}]$
– eine Verbindung mit einem Ag_{12}^{8+} -Clusterkern****

Peter Reiß, Florian Weigend,
Reinhart Ahlrichs und
Dieter Fenske*

Professor Herbert W. Roesky
zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Tendenz des Metalls Silber zur Bildung subvalenter Verbindungen wurde z. B. in den Strukturen von Ag_3O ,^[1] Ag_5GeO_4 ,^[2] Ag_5SiO_4 ,^[3] und $Ag_6Ge_{10}P_{12}$,^[4] beobachtet. In diesen Verbindungen liegen oktaedrische Ag_6^{4+} -Clustereinheiten vor, in denen zwei Elektronen unter Bildung von 6c2e-Bindungen das niedrigste bindende Molekülorbital (a_{1g}) besetzen. Auch der Einfluss von d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen wird für das Zustandekommen dieser Silbercluster diskutiert.^[2, 3, 5]

Zwei ähnliche Einheiten – verknüpft zu einem Ag_{12}^{8+} -Cluster – enthält die molekulare Verbindung **1**, welche durch Reaktion von Silbertrifluoracetat mit $LiNHtBu$ zugänglich ist. Neben dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[6] stellen wir in diesem Artikel quantenchemische Rechnungen vor,

die Aufschluss über die elektronische Situation im Metallcluster geben.



1 besteht aus einem zwölfkernigen Silbercluster mit μ_2 -verbrückenden Trifluoracetatliganden, der von sechs Silberdiamineinheiten umgeben ist (Abbildung 1). Bei letzteren handelt es sich einerseits um vier Kationen, in denen die Silberatome $Ag(13)$ bis $Ag(16)$ jeweils etwa linear von zwei $tBuNH_2$ -Liganden koordiniert werden, die durch Protonierung der Amidoliganden entstanden sind. Andererseits liegen zwei $[Ag(tBuNH_2)(tBuN=CHCH_3)]^+$ -Ionen vor ($Ag(17)$ bzw. $Ag(18)$), deren Aufbau in Abbildung 2 für $Ag(17)$ wiedergegeben ist. An das Silberatom koordiniert hier neben einem *tert*-Butylaminliganden etwa linear ein *tert*-Butylacetatiminli-

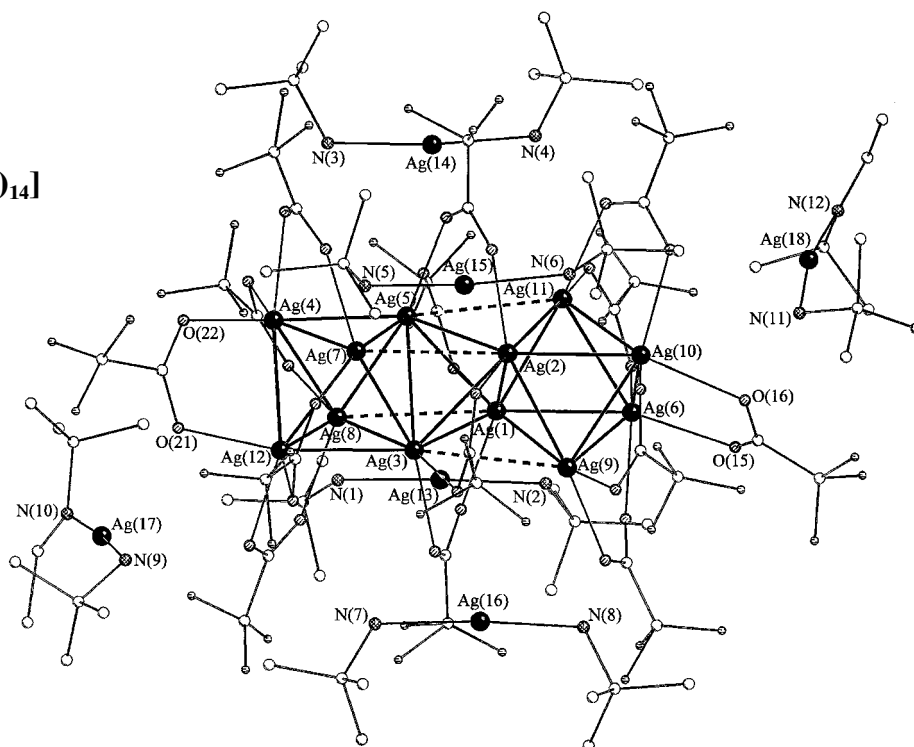


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall (ohne Wasserstoffatome).

gand. In diesem ist $N(10)$ trigonal-planar umgeben, wobei ein N-C-Abstand mit 128(3) pm gegenüber dem einer N-C-Einfachbindung deutlich verkürzt ist.

Die Existenz der $[Ag(tBuNH_2)(tBuN=CHCH_3)]^+$ -Ionen konnte zweifelsfrei anhand eines Elektrospray-Ionisations-Massenspektrums nachgewiesen werden. Dagegen ließ sich der Reaktionsverlauf, welcher zu der unerwarteten Bildung dieser Gruppierung führt, bisher nicht aufklären. Der C_2H_4 -Rest an $N(10)$ ist wahrscheinlich das Folgeprodukt einer Etherspaltung. In diesem Fall hätte das entstehende Ethanal mit den in Lösung befindlichen Amido- oder Aminliganden in einer Kondensationsreaktion zum Imin reagiert, welches sich anschließend an ein Ag^+ -Ion oder eine $[Ag(tBuNH_2)]^+$ -Einheit anlagerte.

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dr. P. Reiß, Dr. F. Weigend, Prof. Dr. R. Ahlrichs
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-661-921
E-mail: dieter.fenske@chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Herrn Dr. Oliver Hampe für die Aufnahme eines Elektrospray-Ionisations-Massenspektrums.

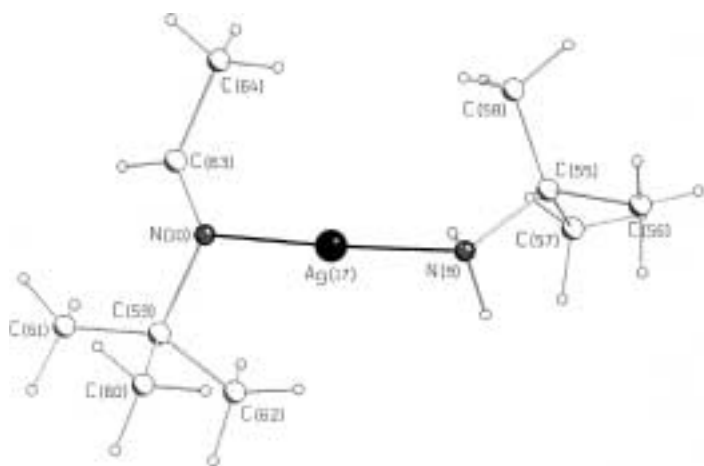


Abbildung 2. Aufbau der $[\text{Ag}(\text{rBuNH}_2)(\text{rBuN}=\text{CHCH}_3)]^+$ -Ionen in **1**.

Die Ag-N-Abstände in den sechs Komplexliganden liegen mit durchschnittlich 214 pm im Bereich der Werte für bekannte, linear aufgebaute Silberdiamin- bzw. Silberdiiminikationen.^[7] Sowohl die $[\text{Ag}(\text{rBuNH}_2)_2]^+$ -Liganden als auch die $[\text{Ag}(\text{rBuNH}_2)(\text{rBuN}=\text{CHCH}_3)]^+$ -Gruppen sind mit dem Clusterkern über Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ bzw. darüber hinaus auch $\text{C}-\text{H} \cdots \text{F}$) verknüpft.

Unter Berücksichtigung der Ladung der komplexen äußeren Ligandenhülle ($6+$) sowie der Ladung der Trifluoracetatliganden ($14-$) ergibt sich für den Ag_{12} -Cluster eine Gesamtladung von $8+$. Dessen Polyedergerüst mit 20 Dreiecksflächen und einer Gesamtlänge von etwa 760 pm lässt sich durch zwei um ca. 90° gegeneinander verdrehte

Oktaeder beschreiben, die sich *trans*-ständig je eine Kante mit einem zentralen Tetraeder teilen. Dabei stellen die beiden gemeinsamen Kanten von Tetraeder und Oktaedern gleichzeitig die längsten Ag-Ag-Abstände im Polyeder dar; alle anderen Werte sind gegenüber denen in Silbermetall (Ag-Ag 289 pm) deutlich verkürzt.

Auffällig ist, dass sich die kurzen Metall-Metall-Abstände nicht allein auf die Klammerung durch die Chelatliganden zurückführen lassen. In Abbildung 3 wird deutlich, dass in den beiden oktaedrischen Einheiten jeweils sechs der zwölf Kanten nicht überbrückt sind. Trotzdem weisen diese Kanten mit durchschnittlich 275.9(3) pm die kürzesten Ag-Ag-Abstände auf, was auf zusätzliche attraktive Wechselwirkungen hindeutet. Letztere können für das Metallgerüst als 12c4e-Bindung beschrieben werden, wobei den Silberatomen eine mittlere Oxidationsstufe von $2/3$ zukommt.

Die topologische Übereinstimmung der Ag_6^{4+} -Einheiten in den Silbersuboxiden^[1-3] und in **1** bleibt auch bei Berücksichtigung der Sauerstoff-Koordinationssphäre erhalten (dies gilt naturgemäß nicht für die beiden Tetraederkanten Ag(1)-Ag(2) und Ag(3)-Ag(5)). So sind die Zentren Ag(6), Ag(10),

Ag(4) und Ag(12) trigonal-pyramidal umgeben, während die restlichen Silberatome eine gewinkelte Koordination aufweisen. In den Silbersuboxiden liegen ebenfalls diese beiden Koordinationstypen vor, wobei die O-Ag-O-Winkel weniger von 90° abweichen als in **1**. Hier beobachtet man eine Abwinkelung der Trifluoracetatgruppen an Ag(4)/Ag(12) und Ag(6)/Ag(10) um durchschnittlich $8.0(7)^\circ$ in Bezug auf die entsprechende Oktaedergrundfläche. Das hat zur Folge, dass die nahezu ideale D_{2d} -Symmetrie des Ag_{12} -Clusterkerns aufgehoben wird und das Clusteranion als Ganzes mit näherungsweise erfüllter D_2 -Symmetrie chiral ist.

Das Ag_{12} -Gerüst in **1** hat eine auffällige Ähnlichkeit mit dem In_{12} -Gerüst in $[\text{In}_{12}(\text{rBu}_3\text{Si})_8]^{[8]}$ sowie dem Al_{12} -Gerüst in $[\text{Al}_{12}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_8]^-$.^[9] Alle drei Polyeder können als Ausschnitte einer kubisch dichtesten Packung von Metallatomen aufgefasst werden. Ein weiteres Beispiel für einen sub-

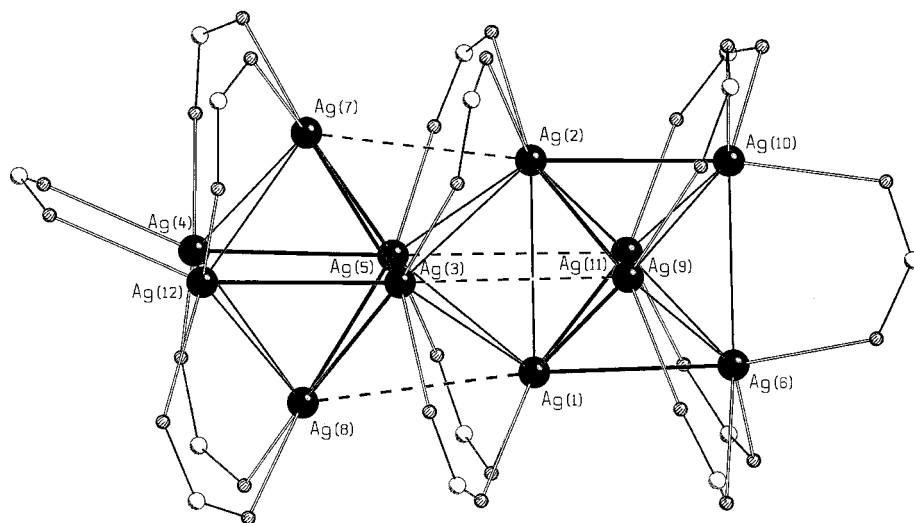


Abbildung 3. Ansicht des Ag_{12}^{8+} -Clusters in **1** mit verbrückenden Liganden (die CF_3 -Gruppen sind aus Übersichtsgründen nicht dargestellt).

valenten Münzmetallcluster ist die Verbindung $[\text{Ag}_{13}\text{Fe}_8(\text{CO})_{32}]^{4-}$,^[10] auch die von Teo et al. synthetisierten Ag/Au-Dimetallcluster^[11] können dieser Substanzklasse zugerechnet werden.

Zur Überprüfung der geometrischen und zur Aufklärung der elektronischen Struktur wurden Ab-initio-Rechnungen an zwei Modellverbindungen durchgeführt. Um die für die Struktur relevanten physikalischen Effekte zu erfassen, wurden die Resultate verschiedener Ab-initio-Verfahren miteinander verglichen. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE durchgeführt.^[12] Die Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen^[13] erfolgten mit dem Becke-Perdew(BP)-Funktional^[14, 15] unter Verwendung von SV(P)-(Auxiliar-)Basissätzen für alle Elemente.^[16] Die inneren 28 Elektronen der Silberatome wurden durch effektive Kernpotentiale (ECPs) erfasst, die auch skalare relativistische Korrekturen einschließen.^[17] Für die Berechnung der Coulomb-Anteile wurde die RI-Näherung (RI = resolution of the identity) verwendet.^[16c] Die Rechnungen auf dem MP2-Niveau wurden mit der RI-MP2-Methode durchgeführt.^[18] Hierfür und für die HF-Rechnungen wurden folgende Basis-

sätze (und entsprechende Auxiliarsätze) verwendet.^[16] TZVPP-Basis für Ag, TZVP-Basis (triple zeta valence mit einer Polarisationsfunktion) für N und O, SV(P)-Basis (split-valence plus polarization) für C und H. Die 1s(C,N,O)- sowie die 4s(Ag)-Orbitale wurden in allen MP2-Rechnungen nicht berücksichtigt („Froze-core“-Näherung).

Zum einen wurde die Modellverbindung **A** betrachtet. Sie resultiert aus **1** durch Ersetzen der CF₃-Gruppen durch



H-Atome und der *t*Bu-Gruppen durch Me-Gruppen. Zum anderen wurde die kleinere Modellverbindung **B** untersucht.



Im Unterschied zu **A** fehlen hierin die [Ag(MeNH₂)(MeN=CHCH₃)]⁺-Einheiten, und die Ag-Atome Ag(6) und Ag(10) sowie Ag(4) und Ag(12) sind nicht überbrückt; dadurch bleibt die Ladungsneutralität gewahrt und man erhält D_{2d}-Symmetrie für **B**.

B wurde auf DFT-, HF- und MP2-Niveau berechnet, **A** nur mit der (effizienten) RI-DFT-Methode.^[16c] Die relevanten Parameter der optimierten geometrischen Strukturen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Parameter für DFT(**A**),

Tabelle 1. Ausgewählte Atomabstände [pm] in den berechneten Strukturen sowie in der experimentell gefundenen Struktur.

		B		A	1
	DFT	MP2	HF	DFT	Exp.
Ag-Ag ^[a]	1	320	309	306–307	297–305
	2	285	296	278–281	273–279
	3	279	330	284–289	275–278
	4	278	338	278–283	277–282
	5	281	338	286–295	282–287
	6	320	546	293–296	284–285
Ag-O	230–234	225–227	224–242	231–246	229–241
Ag-N	216–217	211	234–239	215–218	208–216

[a] Für die Ag-Ag-Abstände wurde folgende Nummerierung festgelegt: 1) gemeinsame Kante von Oktaeder und Tetraeder (1–2 bzw. 3–5); 2) unverbrückte Oktaederkante (1–9, 1–11, 2–9, 2–11, 3–7, 3–8, 5–7, 5–8); 3) unverbrückte Oktaederkante (1–6, 2–10, 3–12, 4–5); 4) verbrückte Oktaederkante (4–7, 4–8, 12–7, 12–8, 6–9, 6–11, 10–9, 10–11); 5) verbrückte Tetraederkante (1–3, 1–5, 2–3, 2–5); 6) Oktaederkante, verbrückt in **A**, nicht verbrückt in **B** (4–12 bzw. 6–10).

DFT(**B**) und MP2(**B**) stimmen gut mit den entsprechenden experimentell bestimmten Werten überein. Dies rechtfertigt die Wahl dieser Methoden sowie des Modellsystems **B**; die Abweichungen sind meist geringer als 15 pm. Eine Ausnahme stellt die in **A** (nicht jedoch in **B**) überbrückte Kante Ag(4)-Ag(12) dar, welche für DFT(**B**) 35 pm zu lang ist.

Der Vergleich von MP2(**B**) und HF(**B**) erlaubt es, die für die geometrische Struktur relevanten physikalischen Effekte zu untersuchen. In der HF-Struktur zeigt sich gegenüber der MP2-Struktur eine überaus deutliche Aufweitung der überbrückten Ag-Ag-Bindungen im Tetraeder und im Oktaeder ($d_{\text{HF}} - d_{\text{MP2}} \approx +65$ pm), kaum weniger deutlich für die nicht überbrückten Oktaederkanten (+20 bis +50 pm). Die in **B** unverbrückte Oktaederkante Ag(4)-Ag(12) öffnet sich voll-

ständig. Offenbar handelt es sich um „weiche“ Bindungen, kleinere Änderungen in der Potentialhyperfläche haben sehr große Auswirkungen auf die Bindungslängen.

Der Vergleich von HF- und MP2-Gleichgewichtsstruktur zeigt, dass die Geometrie des Clusterkerns vorwiegend durch Effekte der Elektronenkorrelation bestimmt wird (das HF-Verfahren vernachlässigt die dynamische Elektronenkorrelation vollständig, beim MP2-Verfahren wird sie störungstheoretisch erfasst). Im Folgenden wird untersucht, ob bestimmte Elektronen in besonderer Weise zu Korrelationseffekten beitragen, indem jeweils nur eine energetisch vom Rest hinreichend separierte Teilmenge von Orbitalen bei der Berechnung der Korrelationsenergie berücksichtigt wird. In Abbildung 4 ist die aus der HF-Wellenfunktion^[19] in der DFT-Geometrie resultierende Zustandsdichte $D(\epsilon)$ dargestellt. Ihr

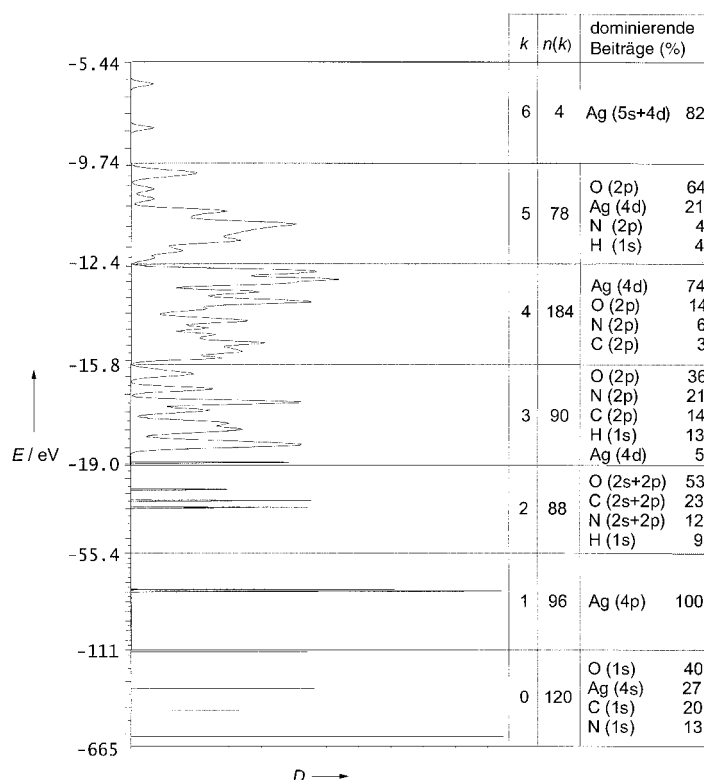


Abbildung 4. Zustandsdichte D (in relativen Einheiten) aus der HF-Wellenfunktion in der DFT-Gleichgewichtsgeometrie für Modell **B** und Einteilung in verschiedene Energiebereiche k . Rechts sind für jeden Energiebereich die Beiträge zur Mulliken-Elektronen-Bruttopopulation $n(k)$, getrennt nach Atomsorten und Schalen, aufgelistet. Die HF-Orbitalenergien wurden als Gauß-Kurven mit einer Breite von 0.2 eV überlagert, um dem Auge zu helfen und die Situation an den Festkörper anzupassen.

Verlauf legt die ebenfalls in Abbildung 4 gezeigte Einteilung der MOs nahe. Zusätzlich sind die Beiträge zur Mulliken-Elektronen-Bruttopopulation aufgelistet (getrennt nach Anteilen der verschiedenen Atomsorten), welche aus den jeweiligen Gruppen von MOs herrühren.

Des Weiteren wurden durch den Parameter I charakterisierte linear interpolierte Strukturen zwischen der DFT-Gleichgewichtsgeometrie ($I=0$) und der HF-Geometrie

($I=1$) ermittelt. Für verschiedene Werte von I wurden folgende Energien berechnet:

- $E_0 = E_{\text{HF}}$
- $E_1 = E_{\text{HF}} + E_{\text{MP2}}$ (Bereiche 1–6, „volle“ MP2-Energie)
- $E_2 = E_{\text{HF}} + E_{\text{MP2}}$ (Bereich 4, vorwiegend 4d-Elektronen der Ag-Atome, „4d(Ag)“)
- $E_3 = E_{\text{HF}} + E_{\text{MP2}}$ (Bereiche 1–3, 5, 6)
- $E_4 = E_{\text{DFT}}$

In Abbildung 5 sind die Differenzen der Energien zum jeweiligen Wert für $I=0$ (DFT-Gleichgewichtsgeometrie) dargestellt. Erwartungsgemäß steigen die DFT- und die „volle“ MP2-Energie (Bereiche 1–6) von der DFT-Gleichgewichtsgeometrie zur HF-Gleichgewichtsgeometrie an, während die HF-Energie zur HF-Geometrie hin abnimmt. Bemerkenswerterweise verlaufen aber sowohl E_3 ($E_{\text{HF}} +$ Korrelationsbeiträge vorwiegend aus 4d(Ag)) als auch E_4 ($E_{\text{HF}} +$ Korrelationsbeiträge aller Elektronen außer 4d(Ag)) ähnlich wie die HF-Energie. Die geometrische Gestalt des

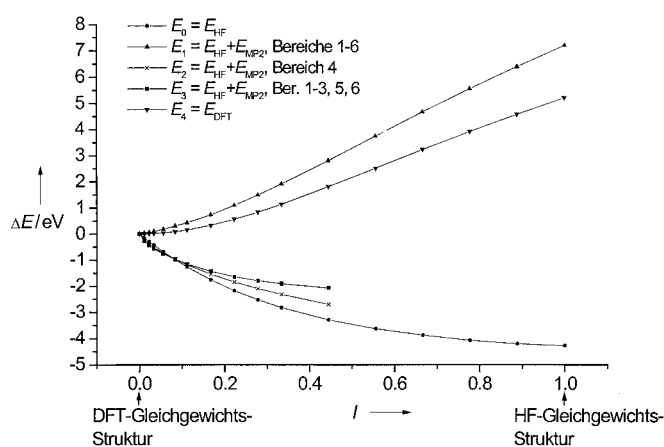


Abbildung 5. Abhängigkeit berechneter Gesamtenergien von der geometrischen Struktur (Interpolationsparameter I , siehe Text). Aufgetragen sind für DFT, HF und ($\text{HF} + \text{MP2}$) die Änderungen ΔE gegenüber der entsprechenden Energie in der DFT-Gleichgewichtsstruktur. In den MP2-Rechnungen sind jeweils die Elektronen aus verschiedenen Gruppen von Orbitalen korreliert. E_1 berücksichtigt die Korrelation aller (relevanten) Elektronen, E_2 enthält hauptsächlich Korrelationsbeiträge der 4d(Ag)-Elektronen, E_3 Beiträge aller übrigen Elektronen.

Clusters wird demnach entscheidend von Effekten der Elektronenkorrelation zwischen den 4d(Ag)- und den übrigen Elektronen geprägt, nicht jedoch von Korrelationseffekten der 4d(Ag)-Elektronen untereinander, d. h. nicht von $d^{10}\text{-}d^{10}$ -Wechselwirkungen zwischen den Silberatomen.

Zu einer detaillierteren Aufschlüsselung wurden bei $I=0.11$ verschiedene MP2-Rechnungen durchgeführt, bei denen jeweils nur die Elektronen aus Bereich 4 (4d(Ag)) sowie aus einem oder mehreren weiteren Bereichen berücksichtigt wurden (Tabelle 2). Es zeigt sich, dass vor allem Elektronen aus Orbitalen mit einer ähnlichen Energie wie derjenigen der 4d(Ag)-Elektronen für die Korrelationseffekte von Bedeutung sind. Nur wenn man alle Elektronen der Valenzschale berücksichtigt, erhält man (ebenso wie für die „volle“ MP2- und die DFT-Rechnung) eine höhere Energie für $I=0.11$ als für $I=0$. Demnach wird die Clusterstruktur von Korrelationseffekten zwischen den 4d(Ag)-Elektronen und einem Großteil der Valenzelektronen der meisten anderen Atome bestimmt.

Eine weitere Klärung der elektronischen Struktur bringt die Betrachtung der energetischen und räumlichen Lage der Grenzorbitale der HF-Wellenfunktion in der DFT-Gleichgewichtsstruktur für **A** und **B**. In Abbildung 6 sind für die 20 höchsten besetzten MOs $|i\rangle$ die energetische Lage und der Anteil des Ag_{12} -Clusterkerns an der Mulliken-Bruttopopulation, $n_i(\text{Ag}_{12})$, dargestellt. Zum einen sind die beiden höchstliegenden besetzten MOs energetisch deutlich von den übrigen separiert, zum anderen sind sie vorwiegend im Ag_{12} -Kern lokalisiert: $n_i(\text{Ag}_{12})=1.5$ bzw. 1.7 (für eine vollständige Lokalisierung im Clusterkern wäre $n_i(\text{Ag}_{12})=2$). Die darunter liegenden MOs ($n_i(\text{Ag}_{12})=0\text{--}0.9$) sind entweder stärker delocalisiert ($n_i \approx 1$) oder eher außerhalb des Clusterkerns lokalisiert ($n_i \approx 0$).

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Stickstoff unter Anwendung der Schlenk-Technik und Lichtausschluss durchgeführt.

0.38 g (1,72 mmol) AgCF_3CO_2 werden mit 0.13 g (1,72 mmol) LiNHtBu in 25 mL absolutem Diethylether umgesetzt (Reaktionszeit 5 min). Die dunkle Lösung wird zunächst bei 0°C aufbewahrt und nach 5 d von

Tabelle 2. Energieunterschiede ΔE_i einer zwischen der DFT- und der HF-Gleichgewichtsgeometrie interpolierten Struktur (Interpolationsparameter $I=0.11$, siehe Text) und der DFT-Gleichgewichtsstruktur ($I=0$) für HF- und DFT-Energie sowie für verschiedene MP2-Energien, bei denen jeweils Elektronen aus unterschiedlichen Energiebereichen k (vgl. Abbildung 4) berücksichtigt wurden.

i	korrelierter Energiebereich k							Zahl der korrelierten Elektronen	$\Delta E_i = E_i(I=0.11) - E_i(I=0)$ [eV]
	0	1	2	3	4	5	6		
0	HF							0	−1.2662
1	−	×	×	×	×	×	×	540	+0.4325
2	−	−	−	−	×	−	−	184	−1.1793
3	−	×	×	×	−	×	×	356	−1.1501
4	−	×	−	−	×	−	−	280	−1.1643
5	−	−	×	−	×	−	−	272	−0.9099
6	−	−	−	×	×	−	−	274	−0.5173
7	−	−	−	−	×	×	−	262	−0.7887
8	−	−	−	−	×	−	×	188	−1.1165
9	−	−	−	−	×	×	×	266	−0.6738
10	−	−	−	×	×	×	−	352	−0.1591
11	−	−	−	×	×	×	×	356	+0.0009
12	−	−	×	×	×	×	×	444	+0.2658
13	DFT							(660)	+0.1548

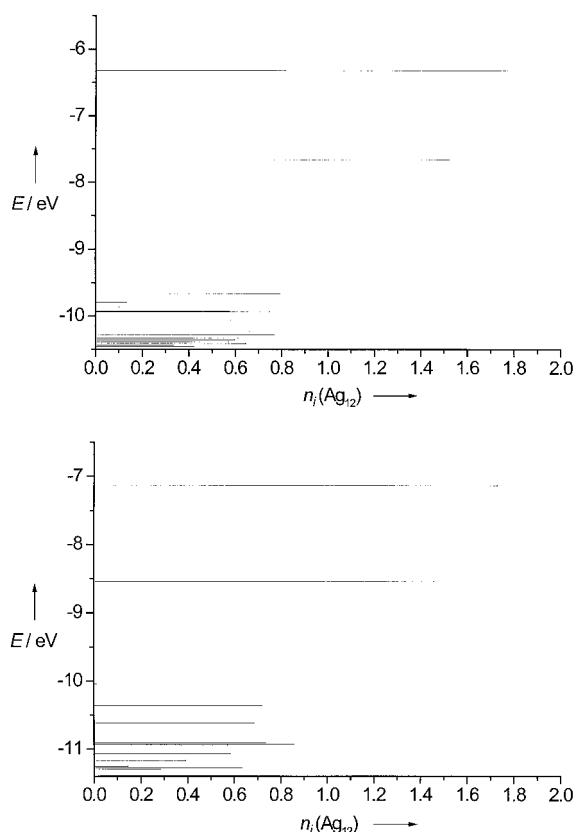


Abbildung 6. Orbitalenergie und Anteil des Clusterkerns an der Mulliken-Population $n_i(\text{Ag}_{12})$ der 20 höchstliegenden Molekülorbitale für **A** (oben) und **B** (unten). Den Daten liegt die HF-Wellenfunktion in der DFT-Gleichgewichtsgeometrie zugrunde.

braunem Niederschlag abgetrennt. Nach Lagern der resultierenden gelben Lösung bei -40°C bilden sich im Verlauf von vier Wochen gelbe, verwachsene Kristalle von **1** in 35 % Ausbeute. Die C,H,N-Analyse von **1** entspricht der angegebenen Formel.

Eingegangen am 15. Mai 2000 [Z15121]

- [1] W. Beesk, P. G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmann, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 664–665.
- [2] C. Linke, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 618–619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 653–654.
- [3] C. Linke, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2614–2616.
- [4] H. G. von Schnering, K. G. Häusler, *Rev. Chim. Miner.* **1976**, 13, 71–81.
- [5] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1136–1149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1098–1111.
- [6] Röntgenstrukturanalyse von **1**: STOE-IPDS ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung), Datensammlung und Verfeinerung (SHELXS-86, SHELXL-93). Monoklin, Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4), $Z = 2$. Gitterkonstanten (190 K): $a = 1539.5(4)$, $b = 3180.0(6)$, $c = 1553.7(4)$ pm, $\beta = 105.23(2)^\circ$, $V = 7339(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 24.55 \text{ cm}^{-1}$; $2\theta_{\text{max}} = 50.2^\circ$; 26208 Reflexe, davon 20871 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.104$), 14349 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 1637 Parameter; max./min. Restelektronendichte $1.46 / -1.13 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$; $R_1 = 0.061$; $wR_2 = 0.157$. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet, die Koordinaten aller anderen Atome mit Ausnahme der zweifach fehlgeordneten Fluor-Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-44150“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union

Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [7] a) H. M. Mauer, A. Weiss, *Z. Kristallogr.* **1977**, 146, 227–240; b) A. Pajunen, S. Pajunen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 1884–1885; c) E. Bang, *Acta Chem. Scand. Sect. B* **1978**, 32, 555–557; d) P. J. Bailey, K. J. Grant, S. Pace, S. Parsons, L. J. Stewart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4263–4266; e) W. Schneider, A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 415–420; f) J. F. Modder, J.-M. Ernsting, K. Vrieze, M. de Wit, C. H. Stam, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1208–1214.
- [8] N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikvar, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 887–890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 839–842.
- [9] A. Purath, R. Köppe, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1999**, 1933–1934.
- [10] V. G. Albano, L. Großi, G. Longoni, M. Monari, S. Mullay, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5708–5713.
- [11] B. K. Teo, H. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 611–636.
- [12] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165–169.
- [13] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346–354.
- [14] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [15] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Sect. B* **1986**, 33, 8822–8824.
- [16] Die TURBOMOLE-(Auxiliar-)Basissätze sind im Internet zu finden unter <http://www.chemie.uni-karlsruhe.de/PC/TheoChem/turbomole/index.html>, wie spezifiziert in a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577; b) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829–5835; c) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283–290; d) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acc.* **1997**, 97, 119–124; e) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 143–152.
- [17] D. Andrae, U. Häußermann, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123–141.
- [18] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chim. Acc.* **1997**, 97, 331–340.
- [19] Es wurde die HF-Wellenfunktion verwendet, da diese die Referenz für die MP2-Rechnungen darstellt.

Herstellung, Struktur und Bindungsverhältnisse in den gemischtvalenten Clustern $[\text{Cu}_{32}\text{As}_{10}(\text{dppm})_8]$ und $[\text{Cu}_{26}\text{Te}_{12}(\text{PEt}_2\text{Ph})_{12}]^{**}$

Reinhart Ahlrichs, Jörn Besinger, Andreas Eichhöfer, Dieter Fenske* und Axel Gbureck

Professor Dieter Sellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Eine Möglichkeit zur Herstellung hauptgruppenelement-verbrückter Übergangsmetallcluster ist die Umsetzung eines

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. J. Besinger
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-661-921
E-mail: dieter.fenske@chemie.uni-karlsruhe.de

Prof. Dr. R. Ahlrichs
Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
Dr. A. Eichhöfer, Dr. A. Gbureck
Institut für Nanotechnologie (INT)
Forschungszentrum Karlsruhe
76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. dppm = Bis(diphenylphosphanyl)methan.