

## Hyperhalogene: eine neue Klasse stark elektronegativer Verbindungen\*\*

Mary Willis, Matthias Götz, Anil K. Kandalam,\* Gerd F. Ganteför\* und Puru Jena\*

Die Reaktivität chemischer Stoffe wird entscheidend von der Elektronenaffinität (EA) bestimmt, also der Energie, die benötigt wird, um ein Elektron von einem Anion abzuspalten. Das zeigt sich an den Halogenen, die unter den Elementen des Periodensystems die höchsten Elektronenaffinitäten aufweisen. Übertragen werden sie aber noch von einer Klasse von Molekülen, die unter anderem von Bartlett und Lohmann vor fast einem halben Jahrhundert untersucht wurden. Die Forscher wiesen nach, dass  $\text{PtF}_6^-$  in der Lage ist, sogar das  $\text{O}_2$ -Molekül<sup>[1]</sup> und das Xe-Atom<sup>[2]</sup> zu oxidieren. Für diese stark elektronegativen Verbindungen schufen Gutsev und Boldyrev einige Jahre später die Bezeichnung „Superhalogene“.<sup>[3]</sup> Diesen Autoren zufolge besteht ein Superhalogen aus einem zentralen Metallatom umgeben von Halogenatomen. Übersteigt die Zahl der Halogenatome die maximale Valenz des Metallatoms, hat das Molekül eine deutlich größere Elektronenaffinität als die einzelnen Halogenatome. In mehreren anschließenden theoretischen Studien zeigten Boldyrev und Mitarbeiter, dass es eine große Vielfalt von Superhalogenen – mit typischerweise einem sp-Element als zentralem Metallatom – gibt.<sup>[4–8]</sup> Das erste Photoelektronenspektrum eines  $\text{MX}_2^-$ -Anions ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  und  $\text{I}$ ) wurde von Wang et al. aufgenommen.<sup>[9]</sup> In nachfolgenden photoelektronenspektroskopischen und theoretischen Studien konnten weitere Superhalogene in der Gasphase nachgewiesen werden.<sup>[10–14]</sup> Kürzlich wurde vorgeschlagen, dass auch ein Wasserstoffatom die Rolle des „Zentralatoms“ in einem Superhalogen übernehmen kann. Es wurde gezeigt, dass die vertikale Elektronenabköhlungsenergie (vertical electron detachment energy, VDE) von  $[\text{H}_n\text{F}_{n+1}]^-$ -Anionen bis zu 13.87 eV betragen kann.<sup>[15]</sup> Zahlreiche weitere Superhalogenionen wurden entdeckt, darunter Permanganat ( $\text{MnO}_4^-$ ),<sup>[16]</sup> Perchlorat ( $\text{ClO}_4^-$ ), Hexafluoride ( $\text{AuF}_6^-$  und  $\text{PtF}_6^-$ ),<sup>[17,18]</sup>

$\text{BO}_2^-$ <sup>[19]</sup> und  $\text{Mg}_x\text{Cl}_y^-$ .<sup>[20]</sup> Die Autoren der vorliegenden Arbeit beschrieben in einer gemeinsamen experimentellen und theoretischen Untersuchung ungewöhnlich stabile  $\text{Au}_n(\text{BO}_2)$ -Cluster ( $n = 1–5$ ), die Eigenschaften von Superhalogenen aufweisen.<sup>[18]</sup> Wegen ihrer hohen EA liegen Superhalogene fast ausschließlich als negative Ionen vor, meist als Anionen eines Salzes. Salze mit Superhalogenionen sind stark oxidierend, und entsprechend hoch ist das Interesse an ihrer Synthese.

Hier zeigen wir, dass eine neue Klasse stark elektronegativer Verbindungen synthetisiert werden kann, indem die peripheren Halogenatome durch Superhalogene ersetzt werden. Wir bezeichnen diese neue Klasse elektronegativer Verbindungen als „Hyperhalogene“, da ihre EA nochmals höher sein kann als diejenige ihrer Superhalogenbausteine. Sie könnten daher als Ausgangsstoff für die Herstellung neuer, hoch effizienter Oxidationsmittel fungieren.

Wir belegen die Existenz der Hyperhalogene in einer kombinierten Studie aus Dichtefunktionaltheorie (DFT) und Photoelektronenspektroskopie (PES) an einem Clusterstrahl, wobei wir uns auf Systeme aus einem zentralen Au-Atom oder Au-Cluster mit  $\text{BO}_2$ -Superhalogen-Liganden konzentrieren. Das  $\text{BO}_2$ -Molekül hat, ähnlich dem  $\text{MnO}_4^-$ , eine hohe Elektronenaffinität von 4.32 eV.<sup>[19,21]</sup> Weiterhin ist das zu  $\text{CO}_2$  isoelektronische Anion  $\text{BO}_2^-$  sehr stabil.

Kürzlich wurde gezeigt, dass sich die EA von  $\text{MF}_n$ -Clustern ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}; n = 1–6$ ) erhöht, wenn nach und nach mehr F-Atome an das zentrale Metallatom gebunden werden,<sup>[22,23]</sup> weil das zusätzliche Elektron über mehrere Halogenatome delokalisiert ist. Nun stellt sich uns die Frage, ob sich die EA weiter erhöht, wenn das Metallatom stattdessen von Superhalogenen umgeben ist. In diesem Falle ist das Elektron vermutlich über mehrere Superhalogene delokalisiert. Und was passiert, wenn nur einige der Halogenatome durch Superhalogenmoleküle ersetzt werden? Liegt dann der Wert der Elektronenaffinität zwischen den beiden anderen Werten? Ist beispielsweise die Elektronenaffinität von  $\text{Au}(\text{BO}_2)_2$  deutlich höher als die von  $\text{AuO}_2$ ? Liegt die Elektronenaffinität von  $\text{AuO}(\text{BO}_2)$  zwischen der von  $\text{AuO}_2$  und  $\text{Au}(\text{BO}_2)_2$ ?

Die Elektronenaffinität von  $\text{Au}(\text{BO}_2)_2$  bestimmten wir mithilfe von Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen (Tabelle 1) zu 5.54 eV, was dem 1.6-Fachen des Werts von  $\text{AuO}_2$  entspricht.<sup>[24]</sup> Darüber hinaus beträgt die Elektronenaffinität von  $\text{AuO}(\text{BO}_2)$  4.21 eV, ein Wert, der zwischen denjenigen für  $\text{AuO}_2$  und  $\text{Au}(\text{BO}_2)_2$  liegt. Diese Ergebnisse der Theorie wurden vom Experiment bestätigt.

Die Elektronenaffinität der Superhalogene kann also durch das Modifizieren ihrer Bausteine weiter erhöht werden – eine Tatsache, die neue Möglichkeiten zur Herstellung stark

[\*] M. Willis, Prof. Dr. P. Jena

Department of Physics, Virginia Commonwealth University  
Richmond, VA 23284 (USA)  
Fax: (+1) 804-828-7073  
E-Mail: pjena@vcu.edu

M. Götz, Prof. Dr. G. F. Ganteför

Fachbereich Physik, Universität Konstanz, 78457 Konstanz  
(Deutschland)  
Fax: (+49) 7531-88-5133  
E-Mail: gerd.gantefoer@uni-konstanz.de

Prof. Dr. A. K. Kandalam

Department of Physics, McNeese State University  
Lake Charles, LA 70609 (USA)  
E-Mail: akandalam@mcneese.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde aus Fördermitteln der Defense Threat Reduction Agency des Department of Energy und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 767) finanziert.

**Tabelle 1:** Experimentell bestimmte Schwellenenergie (ADE) und vertikale Ablöseenergie (VDE) im Vergleich zur berechneten ADE und VDE für  $[Au_n(BO_2)]^-$ ,  $[Au_nO(BO_2)]^-$  und  $[Au(BO_2)_2]^-$ .<sup>[a]</sup>

Cluster	ADE [eV] Exp.	VDE [eV] Theo.	Exp.	Theo.
$AuO^{[24]}$	2.378		2.378	2.31
$AuO_2^{[24]}$	3.40		3.40	3.47
$Au(BO_2)$	2.8	3.06	3.0	3.34
$AuO(BO_2)$	4.0	4.21	4.4	4.42
$Au(BO_2)_2$	5.7	5.54	5.9	5.66
$Au_3(BO_2)$	3.1	3.00	3.2	3.36
$Au_3O(BO_2)$	4.9	4.86	5.2	5.01

[a] Die experimentelle Unsicherheit beträgt  $\pm 0.1$  eV.

elektronegativer Verbindungen eröffnet. Indem man die Zusammensetzung der Hyperhalogene und der entsprechenden Kationen geeignet wählt, lassen sich neue Materialien mit einzigartigen Eigenschaften synthetisieren. Nachfolgend stellen wir die Details unserer theoretischen und experimentellen Arbeiten vor.

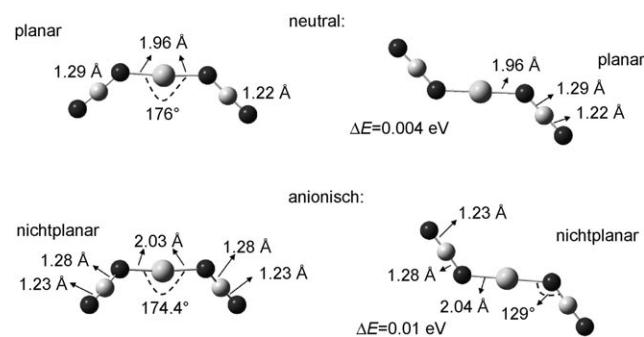
Die Elektronenaffinitäten und die VDE-Werte von  $AuO$  und  $AuO_2$  wurden bereits früher theoretisch und experimentell ermittelt.<sup>[24–27]</sup> Der aktuellsten Arbeit zufolge hat  $AuO$  eine EA von 2.378 eV, die VDE von  $(AuO)^-$  wurde ebenfalls zu 2.378 eV bestimmt. Dagegen ergaben Rechnungen auf CCSD(T)-Niveau eine VDE von 2.312 eV.<sup>[24]</sup> Die Daten aus diesen Arbeiten dienen in Tabelle 1 als Vergleichswerte für  $Au(BO_2)_n$  ( $n = 1–2$ ) und  $AuO(BO_2)$ .

Wir diskutieren zunächst die Elektronenaffinität von  $AuO$  und  $Au(BO_2)$ . Wird das O-Atom in  $AuO$  durch  $BO_2$  ersetzt, erhöht sich die Elektronenaffinität des daraus resultierenden  $Au(BO_2)$  auf 2.8 eV (Tabelle 1). Des Weiteren zeigt ein Vergleich von  $(AuO)^-$  und  $[Au(BO_2)]^-$ , dass das Ersetzen von O durch  $BO_2$  die VDE um 0.6 eV erhöht (von 2.378 eV auf 3.0 eV), obwohl es sich bei  $Au(BO_2)$  um ein System mit abgeschlossener und bei  $AuO$  um eines mit offener Elektronenschale handelt. Obwohl weder  $AuO$  noch  $Au(BO_2)$  Superhalogene sind, wird die Elektronenaffinität signifikant erhöht, wenn ein elektronegatives Atom (O) durch ein Superhalogen ( $BO_2$ ) ersetzt wird. In der folgenden Diskussion wird dies eine wichtige Rolle spielen.

Im Folgenden vergleichen wir  $AuO_2$  und  $Au(BO_2)_2$ . Das letztere entsteht, wenn die beiden O-Atome durch zwei  $BO_2$ -Superhalogen-Liganden ersetzt werden. Die Elektronenaffinität von  $AuO_2$  wurde mit 3.40 eV angegeben, was wie erwartet über dem Wert für  $AuO$  liegt.<sup>[24]</sup> Auffallend ist, dass die Elektronenaffinität von  $Au(BO_2)_2$  mit 5.7 eV deutlich höher ist als diejenige von  $AuO_2$  und  $Au(BO_2)$  (Tabelle 1). Auch die VDE von  $[Au(BO_2)_2]^-$  liegt mit 5.9 eV weit über derjenigen von  $[AuO_2]^-$ , die mit 3.40 eV angegeben wurde. Es könnten Zweifel auftreten, ob es sinnvoll ist, die EA-Werte von  $AuO_2$  und  $Au(BO_2)_2$  miteinander zu vergleichen, da sich  $BO_2$  wie eine einwertige Verbindung verhält, während O zweiwertig ist. Um diesem Punkt Rechnung zu tragen und einen aussagekräftigeren Vergleich anstellen zu können, betrachteten wir andere einwertige Spezies als Liganden, insbesondere die Halogene. Wir berechneten die EA-Werte von  $AuX_2$ , ( $X = F, Cl, Br$  und I) und verglichen sie mit denen von  $Au(BO_2)_2$ . Die Oxidationszahl des Au-Atoms ist in beiden

Fällen, sowohl für  $AuX_2$  als auch für  $Au(BO_2)_2$ , dieselbe. Für die EA-Werte von  $AuF_2$ ,  $AuCl_2$ ,  $AuBr_2$  und  $AuI_2$  erhielten wir Werte von 4.84, 4.63, 4.46 bzw. 4.38 eV, was gut mit den Ergebnissen früherer experimenteller und theoretischer Studien übereinstimmt.<sup>[28,29]</sup> Es zeigte sich, dass die EA-Werte der  $AuX_2$ -Moleküle signifikant kleiner sind als der entsprechende theoretische Wert von  $Au(BO_2)_2$  (5.54 eV). Da sich die Elektronenaffinität erheblich erhöht, wenn die peripheren O-Atome ( $AuO_2$ ) oder Halogenatome ( $AuX_2$ ) durch  $BO_2$  ersetzt werden, bezeichnen wir  $Au(BO_2)_2$  als „Hyperhalogen“.

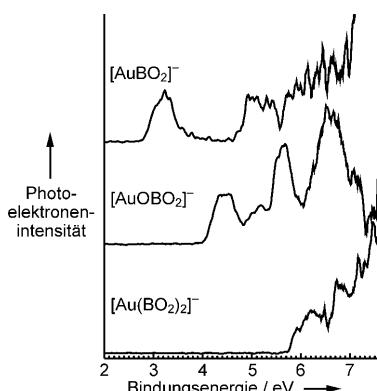
Um einen tieferen Einblick in die Eigenschaften des  $Au(BO_2)_2$ -Hyperhalogens zu erhalten, gehen wir nun auf die Grundzustandsgeometrien der neutralen und der anionischen Konfiguration ein (Abbildung 1). Wir fanden sowohl für die



**Abbildung 1.** Die Geometrien des Grundzustands und des energetisch nächsthöheren Isomers von neutralem und negativ geladenem  $Au(BO_2)_2$ . ●: Au, ●: B, ●: O.

neutrale als auch für die anionische Form je zwei energetisch entartete Isomere der Form *cis* und *trans*. Die Struktur der  $BO_2$ -Liganden ändert sich gegenüber jener des ungebundenen Zustands nicht.<sup>[19,21]</sup> Der neutrale  $Au(BO_2)_2$ -Cluster ist ein System mit offener Elektronenschale und einem Dublett-Grundzustand ( $2S+1=2$ ). Die Analyse der „natural bond orbital“ (NBO)-Ladung des neutralen Clusters ergibt einen Ladungstransfer vom Au-Atom zu den beiden  $BO_2$ -Liganden, was zu einer Ladung von +0.92 e auf dem Au-Atom und von -0.46 e auf jedem der  $BO_2$ -Liganden führt. Jeder  $BO_2$ -Ligand benötigt jedoch ein Elektron zur Stabilisierung, weshalb dem neutralen  $Au(BO_2)_2$  ein Elektron fehlt. Damit ähnelt der Cluster einem Halogenatom.

$[Au(BO_2)_2]^-$  ist ein Anion mit abgeschlossener Elektronenschale und einer HOMO-LUMO-Energielücke von 5.68 eV. Diese ungewöhnlich große HOMO-LUMO-Lücke, die abgeschlossene Elektronenschale und die hohe Bindungsenergie des zusätzlichen Elektrons [EBE (Bindungsenergie der Elektronen im Cluster) oder VDE] machen  $[Au(BO_2)_2]^-$  zu einem sehr stabilen Anion, das sich gut für die Bildung von Salzen eignet. Die Analyse der NBO-Ladung zeigt, dass das zusätzliche Elektron über den gesamten Cluster delokalisiert ist. Dadurch werden sowohl die  $BO_2$ -Liganden als auch der gesamte  $[Au(BO_2)_2]^-$ -Cluster stabilisiert. Die VDE-Werte der beiden Isomere wurden zu 5.66 und 5.62 eV berechnet. Abbildung 2 zeigt das gemessene Photoelektronenspektrum (PES) von  $[Au(BO_2)_2]^-$  im Vergleich mit den Spektren von  $[Au(BO_2)]^-$  und  $[AuO(BO_2)]^-$ . Der expe-

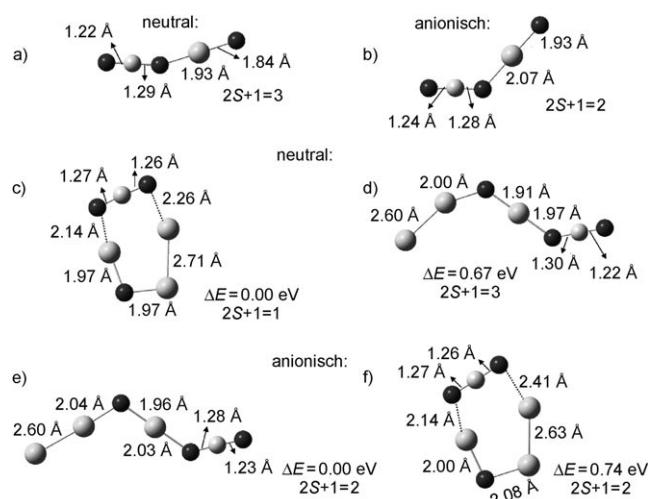


**Abbildung 2.** Vergleich der Photoelektronenspektren der Cluster  $[\text{Au}(\text{BO}_2)]^-$ ,  $[\text{AuO}(\text{BO}_2)]^-$  und  $[\text{Au}(\text{BO}_2)_2]^-$ .

perimentelle Wert der Elektronenaffinität von  $[\text{Au}(\text{BO}_2)_2]^-$  ist 5.7 eV, und der gemessene VDE-Wert beträgt 5.9 eV. Die für beide Isomere berechneten VDE-Werte stimmen gut mit dem experimentellen Wert von  $(5.9 \pm 0.1)$  eV in Tabelle 1 überein. Daher ist nicht auszuschließen, dass beide Isomere im Clusterstrahl vorhanden sind. An den hohen Werten von VDE und EA zeigt sich die hohe Stabilität von  $[\text{Au}(\text{BO}_2)_2]^-$ . Die Untersuchung der thermodynamischen Stabilität des  $\text{Au}(\text{BO}_2)_2$ -Clusters liefert einen weiteren Beleg dafür. Die Dissoziationsenergie von  $\text{Au}(\text{BO}_2)_2$  bezüglich der Bruchstücke  $\text{Au}(\text{BO}_2)$  und  $\text{BO}_2$  beträgt 2.09 eV; die Bindungsenergie von  $[\text{Au}(\text{BO}_2)_2]^-$  bezüglich der Dissoziation in  $\text{Au}(\text{BO}_2)$  und  $\text{BO}_2^-$  beträgt 3.31 eV und bezüglich  $[\text{Au}(\text{BO}_2)]^-$  und  $\text{BO}_2$  4.57 eV. Das Hyperhalogen  $\text{Au}(\text{BO}_2)_2$  hat daher nicht nur eine ungewöhnlich hohe Elektronenaffinität, sondern ist auch als Anion sehr stabil.

Da Au in der Oxidationsstufe +3 auftreten kann, würde man für  $\text{Au}(\text{BO}_2)_4$  eine noch höhere Elektronenaffinität erwarten als beispielsweise für  $\text{AuF}_4$ . Um diese Vermutung zu untersuchen, berechneten wir die Gleichgewichtsgeometrien von neutralem und anionischem  $\text{Au}(\text{BO}_2)_4$ . Wir fanden zwei nahezu entartete Strukturen für  $[\text{Au}(\text{BO}_2)_4]^-$ , darunter eine kreuzförmige Struktur und eine weitere, in der ein O-Au-O-Fragment an eine  $\text{B}_4\text{O}_6$ -Einheit gebunden ist. Die vertikale und die adiabatische Ablöseenergien (ADE) dieser Isomeren betragen 7.13 bzw. 7.10 eV. Die für  $\text{AuF}_4$  berechnete Elektronenaffinität beträgt 6.84 eV.<sup>[23]</sup> Die kreuzförmige Struktur ähnelt einer in früheren Studien<sup>[30]</sup> nachgewiesenen  $\text{Au}(\text{N}_3)_4$ -Einheit im Ammonium-Tetraazidoaurat(III). Leider ermöglichen es unsere experimentellen Bedingungen nicht, diese Cluster zu synthetisieren, da die Borkonzentration in der Clusterquelle zu gering ist. Wir versuchen zurzeit, die Konzentration an  $\text{BO}_2$  zu erhöhen. Die Ergebnisse dieser Versuche sollen zusammen mit den Rechnungen zu einem späteren Zeitpunkt veröffentlicht werden.

Wir widmen uns nun der Struktur und Elektronenaffinität von  $\text{AuO}(\text{BO}_2)$ , das entsteht, wenn in  $\text{AuO}_2$  nur ein O-Atom durch  $\text{BO}_2$  ersetzt wird. Das O- kann entweder an das Au-Atom binden, was zur Bildung eines  $\text{AuO}(\text{BO}_2)$ -Clusters führt, oder an das  $\text{BO}_2$  unter Bildung von  $\text{Au}(\text{BO}_3)$ . Die Grundzustandsgeometrien von neutralem und anionischem  $\text{AuO}(\text{BO}_2)$  sind in Abbildung 3a,b dargestellt. In beiden



**Abbildung 3.** Die Geometrien der neutralen und negativ geladenen  $\text{AuO}(\text{BO}_2)$ - und  $\text{Au}_3\text{O}(\text{BO}_2)$ -Cluster. ●: Au, ○: B, ●: O.

Fällen bleibt wieder die Struktur der  $\text{BO}_2$ -Liganden unverändert, und das O-Atom bindet an das Au-Atom. Allerdings erhöht sich der B-O-Au-Bindungswinkel von  $128^\circ$  im Anion auf  $160^\circ$  in der neutralen Verbindung. Das neutrale  $\text{AuO}(\text{BO}_2)$  hat einen Triplett-Grundzustand ( $2S+1=3$ ), wogegen das Anion als Doublett ( $2S+1=2$ ) vorliegt. Der Singulett-Zustand ( $2S+1=1$ ) von neutralem  $\text{AuO}(\text{BO}_2)$  hat eine um 1.34 eV höhere Energie als der Triplett-Zustand.

Das PES von  $[\text{AuO}(\text{BO}_2)]^-$  ist in Abbildung 2 gezeigt. Die berechnete Elektronenaffinität (4.21 eV) stimmt gut mit dem experimentellen Wert (4.0 eV) überein. Auffällig ist die Breite des ersten Maximums im Spektrum von  $[\text{AuO}(\text{BO}_2)]^-$ . Sie kann durch den großen Strukturunterschied gegenüber dem neutralen Cluster erklärt werden (vgl. Abbildung 3a,b). Die berechnete VDE, die einem Übergang vom anionischen Doublett- zum neutralen Triplett-Zustand entspricht, beträgt 4.42 eV. Dabei wird ein  $\beta$ -Elektron (Spin down) aus dem Doublett-Zustand des Anions herausgelöst, wodurch ein Triplett-Zustand entsteht. Der von uns berechnete VDE-Wert stimmt hervorragend mit dem gemessenen von 4.4 eV überein. Das nächsthöhere Maximum im experimentellen Spektrum (5–5.4 eV Bindungsenergie) kann ebenfalls der Ablösung eines Spin-down-Elektrons zugeordnet werden. Darüber hinaus kann die Linie bei ca. 5.6 eV in Abbildung 2 als Übergang vom Doublett-Grundzustand des Anions in einen angeregten Singulett-Zustand des neutralen Clusters gedeutet werden. Der berechnete Wert für diesen Übergang ist 5.98 eV. Das Maximum bei einer Bindungsenergie zwischen 6 und 7 eV kann einer Kombination von Übergängen in angeregte Triplett- und Singulett-Zustände des neutralen Clusters zugeordnet werden. Wie erwartet liegt die Elektronenaffinität von  $\text{AuO}(\text{BO}_2)$  zwischen denen von  $\text{AuO}_2$  und  $\text{Au}(\text{BO}_2)_2$ .

Abschließend untersuchten wir, ob ein Hyperhalogen auch gebildet werden kann, indem nicht, wie vorher beschrieben, die peripheren Halogenatome durch Superhalogen-Liganden ersetzt werden, sondern indem der zentrale Metallkern verändert wird. Zu diesem Zweck verglichen wir die Struktur und Eigenschaften von  $\text{AuO}(\text{BO}_2)$  und  $\text{Au}_3\text{O}(\text{BO}_2)$ . Abbildung 3c–f zeigt die stabilsten Geometrien von

neutralem und anionischem  $\text{Au}_3\text{O}(\text{BO}_2)$ . Im neutralen  $\text{Au}_3\text{O}(\text{BO}_2)$  ist das O-Atom in den  $\text{Au}_3$ -Cluster eingelagert, wodurch sich eine  $\text{Au}_2\text{O}\text{Au}$ -Einheit bildet. Diese ist schwach an die beiden O-Atome des  $\text{BO}_2$ -Liganden gebunden (Abbildung 3c). Im höherenergetischen Isomer (Abbildung 3d;  $\Delta E = 0.67 \text{ eV}$ ) bildet sich eine Au-Au-O-Kette mit einer Sauerstoffbrücke zum dritten Au-Atom, das seinerseits an den  $\text{BO}_2$ -Liganden gebunden ist. Interessanterweise ist der Grundzustand des stabilsten Isomers ein Singulett-Zustand ( $2S + 1 = 1$ ), wogegen das höherenergetische Isomer einen Triplet-Zustand ( $2S + 1 = 3$ ) bevorzugt. Zu bemerken ist, dass sich die Struktur von  $\text{Au}_3\text{O}(\text{BO}_2)$  völlig von derjenigen der isoelektronischen Borsäure ( $\text{BO}_3\text{H}_3$ ) unterscheidet. Bei der Borsäure ist das Borzentrum an drei Sauerstoffatome gebunden, die durch je drei H-Atome abgesättigt werden. Die Grundzustandsgeometrie des  $[\text{Au}_3\text{O}(\text{BO}_2)]^-$ -Anions (Abbildung 3e) ist mit der Geometrie des höherenergetischen neutralen Isomers (Abbildung 3d) identisch. Umgekehrt ist die Geometrie des höherenergetischen Isomers ( $\Delta E = 0.74 \text{ eV}$ ) des  $[\text{Au}_3\text{O}(\text{BO}_2)]^-$ -Anions (Abbildung 3f) mit der Grundzustandsgeometrie des neutralen Clusters (Abbildung 3c) identisch. Beide anionischen Isomere liegen in einem Dublett-Zustand ( $2S + 1 = 2$ ) vor. Die  $\text{BO}_2$ -Einheit behält in beiden Clustern –  $\text{AuO}(\text{BO}_2)$  und  $\text{Au}_3\text{O}(\text{BO}_2)$  – ihre strukturelle Identität. Darüber hinaus kann  $[\text{Au}_3\text{O}(\text{BO}_2)]^-$  in seinem Grundzustand als ein  $[\text{AuO}(\text{BO}_2)]^-$ -Cluster angesehen werden, der an ein  $\text{Au}_2$ -Fragment gebunden ist.

Abbildung 4 zeigt das Photoelektronenspektrum von  $[\text{Au}_3\text{O}(\text{BO}_2)]^-$  im Vergleich mit dem Spektrum von  $[\text{Au}_3(\text{BO}_2)]^-$ . Das Einfügen eines Sauerstoffatoms in den  $[\text{Au}_3(\text{BO}_2)]^-$ -Cluster erhöht die Bindungsenergie drastisch auf den ungewöhnlich hohen Wert von 5 eV. Dieser Anstieg ist umso erstaunlicher, als es sich bei  $[\text{Au}_3\text{O}(\text{BO}_2)]^-$  um ein System mit offener Elektronenschale handelt (Dublett). Interessant ist, dass die Modifikation des zentralen Metallkerns im Übergang vom  $\text{AuO}(\text{BO}_2)$  zu  $\text{Au}_3\text{O}(\text{BO}_2)$  zu einer starken Erhöhung der ADE- und VDE-Werte führt. Die großen Unterschiede zwischen den Grundzustandsgeometrien von neutralem und anionischem  $\text{Au}_3\text{O}(\text{BO}_2)$  zeigen sich auch in den PES-Daten. Der berechnete VDE-Wert von 5.01 eV für den Übergang vom Dublett-Grundzustand des Anions in den neutralen Triplet-Zustand stimmt mit dem experimentellen Wert von

5.2 eV sehr gut überein. Unsere berechnete Elektronenaffinität von 4.19 eV passt jedoch nicht zum gemessenen ADE-Wert von 4.9 eV. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Ablösung des Elektrons nicht in die neutrale Grundzustandsgeometrie führt, sondern zu einem höherenergetischen Isomer. Dieses hat die gleiche geometrische Struktur wie das Anion im Grundzustand. Die Elektronenablösung führt also zur Potentialfläche eines metastabilen Isomers des neutralen Clusters mit der Geometrie des anionischen Grundzustands. Um diese Annahme zu überprüfen, berechneten wir den theoretische ADE-Wert als Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand des Anions (Abbildung 3e) und dem Grundzustand des höherenergetischen neutralen Isomers mit gleicher Struktur (Abbildung 3d). Das Ergebnis ist 4.86 eV, in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert (ca. 4.9 eV). Die zweite Linie im Spektrum (vgl. Abbildung 4) röhrt vom Übergang des Dublett-Grundzustands des Anions in den Singulett-Zustand des neutralen Clusters in der Geometrie des Anions her. Diese Energie wurde zu 5.72 eV berechnet, was ebenfalls sehr gut zur Position des zweiten Maximums im Spektrum passt.

Eine Erklärung für die ungewöhnlich hohen VDE- und ADE-Werte des  $[\text{Au}_3\text{O}(\text{BO}_2)]^-$ -Clusters liefert eine Analyse der NBO-Ladungen. Im Falle des neutralen Clusters (Abbildung 3c) verlieren alle drei Au-Atome Ladung an das O-Atom und den  $\text{BO}_2$ -Liganden. Dabei verliert das Au-Atom, das sowohl an das O-Atom als auch an das  $\text{BO}_2$  gebunden ist, die meiste Ladung ( $-0.881 \text{ e}$ ). Dieser Ladungstransfer von den Au-Atomen zu zwei stark elektronegativen Partnern (O und  $\text{BO}_2$ ) führt zu einer positiven Ladung der Au-Atome von insgesamt  $+1.396 \text{ e}$ . Es ist bemerkenswert, dass bei  $\text{Au}_3(\text{BO}_2)$  die gesamte NBO-Ladung auf allen drei Au-Atomen nur  $+0.791 \text{ e}$ <sup>[21]</sup> beträgt, während die Gesamtladung beim  $\text{AuO}(\text{BO}_2)$  auf dem einen Au-Atom  $+0.952 \text{ e}$  ist. Wie erwartet ist das zusätzliche Elektron des Anions überwiegend über die positiv geladenen Au-Atome verteilt, und nur ein geringer Anteil der Ladung findet sich bei dem O-Atom und dem  $\text{BO}_2$ -Liganden.

Die Delokalisierung des zusätzlichen Elektrons ( $-0.762 \text{ e}$ ) über alle drei Au-Atome in  $[\text{Au}_3\text{O}(\text{BO}_2)]^-$  führt zu einer hohen Bindungsenergie, was die hohen VDE- und ADE-Werte erklärt. Andererseits ist das zusätzliche Elektron in  $[\text{AuO}(\text{BO}_2)]^-$  hauptsächlich am Au-Atom ( $-0.392 \text{ e}$ ) und dem terminalen O-Atom ( $-0.41 \text{ e}$ ) lokalisiert, das an das Au-Atom gebunden ist. Dies führt zu kleineren ADE- und VDE-Werten. Die Elektronenaffinitäten von  $\text{Au}(\text{BO}_2)$  und  $\text{Au}_3(\text{BO}_2)$  sind also nahezu gleich (Tabelle 1), während die Elektronenaffinität von  $\text{Au}_3\text{O}(\text{BO}_2)$  um fast 1 eV höher ist als jene von  $\text{AuO}(\text{BO}_2)$ . Dies lässt den Schluss zu, dass der zentrale Metallkern bei den Hyperhalogenen zwar einen Einfluss auf die Elektronenaffinität hat, aber nicht von fundamentaler Bedeutung ist.

Fassen wir zusammen: Die Elektronenaffinität wird durch die Liganden bestimmt, von denen der zentrale Metallkern umgeben ist. In einem Superhalogen ist das Metallatom von Halogen- oder Sauerstoffatomen umgeben, wobei die Elektronenaffinität des Superhalogens höher ist als diejenige der beteiligten Halogenatome. Dagegen ist in einem Hyperhalogen das Metallatom von Superhalogenen umgeben, und die

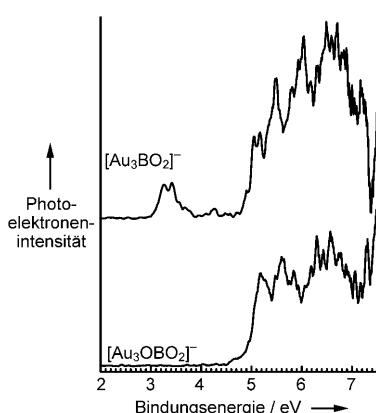


Abbildung 4. Vergleich der Photoelektronenspektren der Cluster  $[\text{Au}_3\text{BO}_2]^-$  und  $[\text{Au}_3\text{OBO}_2]^-$ .

Elektronenaffinität des Hyperhalogens ist höher als die der beteiligten Superhalogene. Ersetzt man das zentrale Metallatom durch einen Metallcluster, erhöht dies in einigen Fällen ebenfalls die Elektronenaffinität. Wählt man Superhalogenbausteine mit höherer Elektronenaffinität als  $\text{BO}_2$ , können Hyperhalogene mit noch höheren Elektronenaffinitäten gebildet werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, ein magnetisches Hyperhalogen zu synthetisieren, wenn das zentrale Atom ein Übergangsmetallatom ist. Sollten sich die magnetischen Momente parallel ausrichten, könnte aus solchen Hyperhalogenen ein ferromagnetischer Isolator aufgebaut werden. Die vorliegende Arbeit legt dar, wie eine neue Klasse von stark elektronegativen Verbindungen durch die Auswahl von Superhalogenbausteinen und einem zentralen Metallkern „maßgeschneidert“ werden kann.

## Experimentelles und Methoden

Im Experiment trifft ein Laserpuls mit einer festen Frequenz auf ein Paket massenselektierter negativer Ionen in der Gasphase. Die kinetische Energie der erzeugten Photoelektronen wird mit einem Flugzeitspektrometer gemessen. Es gilt der Energieerhaltungssatz  $h\nu = \text{EBE} + \text{EKE}$ , worin  $h\nu$  die Photonenergie, EBE die Bindungsenergie der Elektronen im Cluster und EKE die gemessene kinetische Energie der Photoelektronen ist. Unser an anderer Stelle<sup>[31]</sup> detailliert beschriebener experimenteller Aufbau besteht aus einer Clusterionenquelle vom Typ PACIS (Pulsed Arc Cluster Ion Source), einem Flugzeitmassenspektrometer, einem  $\text{F}_2$ -Excimer-Laser mit einer Photonenergie von 7.9 eV für die Photoablösung und einem Flugzeit-Photoelektronenspektrometer vom Typ „magnetische Flasche“. Die Bogenentladung in der PACIS findet innerhalb eines Bornitridwürfels statt. Wird dem Trägergas Helium zusätzlich Sauerstoff zugeführt, beobachten wir außer den erwarteten Gold-Sauerstoff-Clustern auch einen hohen Anteil an borhaltigen  $\text{Au}_n\text{B}_x\text{O}_m$ -Clustern. Das sauerstoffhaltige Plasma erodiert offenbar das Bornitrid des Würfels, denn ohne Sauerstoffzugabe bilden sich keine borhaltigen Verbindungen. Unsere Massenauflösung von  $m/\Delta m \approx 1000$  reicht aus, um N- und O-Verbindungen zu trennen. Es wurden keine Stickstoffverbindungen nachgewiesen.

Anhand der gemessenen Photoelektronenspektren werden die Schwellenenergie und die vertikale Ablöseenergie ermittelt. Die Schwellenenergie wird bestimmt, indem an den Anstieg des Elektronensignals an der Schwelle eine Gerade angepasst wird. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Abszisse liefert dann die Schwellenenergie. Ist der Unterschied zwischen den Grundzustandsgeometrien von Anion und neutralem Cluster nicht zu groß, entspricht die Schwellenenergie in etwa der berechneten Elektronenaffinität (EA). Das ist die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand des Anions und dem Grundzustand des neutralen Clusters. Unterscheiden sich die Geometrien von Anion und neutralem Cluster deutlich, entspricht die gemessene Schwellenenergie in etwa der berechneten adiabatischen Ablöseenergie (ADE). Als vertikale Ablöseenergie (VDE) wird die Bindungsenergie des ersten Maximums mit der niedrigsten Bindungsenergie genommen.

Die Rechnungen wurden mithilfe der Dichtefunktionaltheorie und der generalisierten Gradientenapproximation (GGA) für das Funktional der Austauschkorrelationsenergie durchgeführt. Wir verwendeten das B3LYP-Funktional und den 6-311++G(3df)-Basisatz für B- und O-Atome sowie die SDD-Basis für Au-Atome, wie sie im Gaussian-03-Code implementiert ist.<sup>[32]</sup> Die letztgenannten Basisfunktionen enthalten skalare relativistische Korrekturen. Die Gleichgewichtsgeometrien der neutralen und anionischen  $\text{Au}(\text{BO}_2)_2^-$ ,  $\text{AuO}(\text{BO}_2)^-$  und  $\text{Au}_3\text{O}(\text{BO}_2)$ -Cluster wurden berechnet, indem verschiedene Ausgangsgeometrien ohne Symmetriebeschränkungen optimiert wurden. Die Stabilität dieser Cluster wurde durch eine

Analyse ihrer Normalmodenfrequenzen überprüft. Die Frequenzen sind alle positiv.

Eingegangen am 14. April 2010,  
veränderte Fassung am 18. Juni 2010  
Online veröffentlicht am 6. Oktober 2010

**Stichwörter:** Borate · Dichtefunktionalrechnungen · Goldcluster · Photoelektronenspektroskopie · Superhalogene

- [1] N. Bartlett, D. H. Lohmann, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 115–116.
- [2] N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218.
- [3] G. L. Gutsev, A. I. Boldyrev, *Chem. Phys.* **1981**, 56, 277–283.
- [4] G. L. Gutsev, A. I. Boldyrev, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 108, 250–254.
- [5] G. L. Gutsev, A. I. Boldyrev, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 2256–2259.
- [6] A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2826–2827.
- [7] A. I. Boldyrev, W. Von Niessen, *Chem. Phys.* **1991**, 155, 71–78.
- [8] A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4628–4637.
- [9] X.-B. Wang, C.-F. Ding, L.-S. Wang, A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 4763–4771.
- [10] A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, Y.-J. Fu, X. Yang, X.-B. Wang, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 5709–5719.
- [11] B. M. Elliott, E. Koyle, E., A. I. Boldyrev, X.-B. Wang, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 11560–11567.
- [12] J. Yang, X.-B. Wang, X.-P. Xing, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 201102.
- [13] J. V. Ortiz, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 214, 467.
- [14] M. Sobczyk, A. Sawicka, P. Skurski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3790–3797.
- [15] S. Freza, P. Skurski, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 487, 19–23.
- [16] G. L. Gutsev, B. K. Rao, P. Jena, X. B. Wang, L.-S. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 312, 598–605.
- [17] O. Graudejus, S. H. Elder, G. M. Lucier, C. Shen, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2503–2509.
- [18] M. K. Scheller, R. N. Compton, L. S. Cederbaum, *Science* **1995**, 270, 1160–1166.
- [19] H. J. Zhai, L. M. Wang, S. D. Li, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 1030–1035.
- [20] I. Anusiewicz, *Aust. J. Chem.* **2008**, 61, 712–717.
- [21] M. Götz, M. Willis, A. K. Kandalam, G. F. Ganteför, P. Jena, *ChemPhysChem* **2010**, 11, 853–858.
- [22] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 124301–1/6.
- [23] P. Koirala, M. Willis, B. Kiran, A. K. Kandalam, P. Jena, *J. Phys. Chem. C* **2010**, DOI: 10.1021/jp101807s.
- [24] H. J. Zhai, C. Burgel, V. Bonacic-Koutecky, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9156–9167.
- [25] D. Stolicic, M. Fischer, G. Ganteför, Y. D. Kim, Q. Sun, P. Jena, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2848–2849.
- [26] Q. Sun, P. Jena, Y. D. Kim, M. Fischer, G. F. Ganteför, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 6510–6515.
- [27] T. Ichino, A. J. Gianola, D. H. Andrews, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 11307–11313.
- [28] D. Schröder, R. Brown, P. Schwerdtfeger, X.-B. Wang, X. Yang, L.-S. Wang, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 323–327; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 311–314.
- [29] B. Dai, J. Yang, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 379, 512–516.
- [30] T. M. Klapötke, B. Krumm, J.-C. Galvez-Ruiz, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9625–9627.
- [31] S. Burkart, N. Blessing, B. Klipp, J. Müller, G. Ganteför, G. Seifert, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 301, 546–550.
- [32] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.