

Zwischen Komplex und Cluster: Ein 14-eckiger Käfig in  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$ \*\*

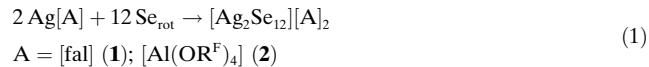
Tobias Köchner, Nils Trapp, Tobias A. Engesser, Anna J. Lehner, Caroline Röhr, Sebastian Riedel, Carsten Knapp, Harald Scherer und Ingo Krossing\*

Zahlreiche cyclische Schwefel- und Selenallotrope  $E_n$  ( $E = S$ :  $n = 6-15, 18, 20$  usw.;  $E = Se$ :  $n = 6, 7, 8$ ) sind bekannt, wobei das hexagonale  $Te_\infty$  das einzige zugängliche Allotrop des Tellurs ist.<sup>[1]</sup> Die Stabilität der Selenallotrope steigt von  $Se_7 < Se_6 < Se_8 < Se_\infty$  an. Obwohl diese strukturell mit Kronenethern verwandt sind, gibt es nur wenige Beispiele, in denen ein Chalkogenring an ein Metallzentrum koordiniert ist, so z.B.  $[\text{Ag}_n(\text{Se}_6)]^{n+}$  ( $n = 1, 2$ ),<sup>[2,3]</sup>  $[\text{M}(\text{S}_8)_n]^+$  ( $\text{M} = \text{Cu}$ ,<sup>[4]</sup>  $\text{Ag}$ ,<sup>[5]</sup>  $[\text{Cu}(\text{S}_{12})]^+$  und  $[\text{Cu}(\text{S}_{12})(\text{S}_8)]^+$ .<sup>[6]</sup> All diese Kationen liegen gepaart mit schwach koordinierenden Anionen (WCA) vor.<sup>[7]</sup> Verwandte Salze, die fast wechselwirkungsfreie kationische Ketten enthalten, sind  $[\text{Rb}(\text{Se}_8)^+_\infty]$ <sup>[8]</sup> und  $[\text{Rb}(\text{Se}_6)^+_\infty]$ .<sup>[9]</sup> Vervollständigt wird die Reihe mit neutralen Selenkomplexen wie  $[\text{PdX}_2(\text{Se}_6)]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ),<sup>[10]</sup>  $[(\text{AgI})_2\text{Se}_6]$ ,<sup>[11]</sup>  $[\text{Re}_2\text{I}_2(\text{CO})_6(\text{Se}_7)]$ ,<sup>[12]</sup> und  $[\text{Rh}_2(\text{Se}_9)\text{Cl}_6]$ .<sup>[13]</sup>

Im hier vorgestellten Beitrag lag unser Augenmerk darauf, ob zusätzlich zu bekannten metastabilen Allotropen wie  $Se_6$ , auch unbekannte Allotrope des Selens durch Koordination an ein Silberion zugänglich seien. Kernpunkt unserer Überlegungen war, dass frisch bereitetes rotes amorphes Selen (aus metastabilen  $Se_6$ -,  $Se_7$ - und  $Se_8$ -Ringen) eine erhöhte Reaktivität gegenüber  $\text{Ag}[\text{WCA}]$ -Salzen zeigen sollte als graues Selen, welches zu  $Se_6$ -Komplexen führt. Graues Selen und die glasartige rote Modifikation unterscheiden sich um  $\Delta H = 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , und die Aktivierungsenergie für die Umwandlung liegt bei  $115 \text{ kJ mol}^{-1}$  (beides pro Selen-atom).<sup>[14,15]</sup>

Sowohl die Reaktion von  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]$  ( $\text{R}^F = \text{C}(\text{CF}_3)_3$ )<sup>[16]</sup> als auch die mit dem neuen Salz  $\text{Ag}[\text{fal}]$  ( $[\text{fal}] = [\text{FAI}(\text{OC}(\text{C}_5\text{F}_{10})(\text{C}_6\text{F}_5))_3]$ ; siehe Hintergrundinformationen)<sup>[17]</sup> mit rotem Selen führte zu dem  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$ -Dikation. Durch Röhren oder Ultraschallbehandlung eines Äquivalents des Silbersalzes mit sechs Äquivalenten roten Selens über mehrere Stunden in 1,2-Difluorbenzol oder  $\text{SO}_2$  färbten sich die Lösungen dunkelorange. Aufkonzentrieren und Aufbewahrung bei  $2^\circ\text{C}$  führten zu orangefarbenen Kristallen von

$[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$ · $6\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ , deren Stabilität nur in einer 1,2-Difluorbenzolatmosphäre gewährleistet war. Aus  $\text{SO}_2$  konnten kleine orangefarbene kubische Kristalle von  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}][\text{Al}(\text{OR}^F)_4]$  in 81 % Ausbeute erhalten werden [Gl. (1)].



Mittels eines Born-Fajans-Haber-Zyklus wurde die Standardreaktionsenthalpie im Festkörper für die Bildung von **2** aus 12 Äquivalenten  $\text{Se}_{\text{rot}}$  und 2 Äquivalenten  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]$  zu  $-417 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt. Damit sollte die Bildung von  $\text{Se}_{12}$  im Festkörper thermodynamisch begünstigt sein. Die Signale in aufgenommenen  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren der Lösungen konnten nicht eindeutigen Verbindungen zugeordnet werden, sprechen jedoch für ein dynamisches System, in dem Gleichgewichte und/oder chemischer Austausch vorliegen (siehe Hintergrundinformationen). Wurden Lösungen von **2** mit Acetonitril versetzt, fiel sofort ein roter Niederschlag aus, welcher größere Mengen an  $Se_7$  sowie  $Se_6$  und  $Se_8$  enthielt.  $Se_{12}$  konnte nur indirekt nachgewiesen werden, Oligoselen-Silberkationen  $[\text{Ag}_x\text{Se}_y]^{x+}$  sind allerdings als die dominierenden Spezies in Lösung anzusehen.

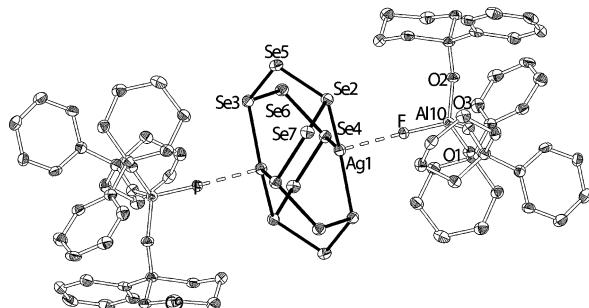
Im Unterschied dazu ist die Situation im Festkörper eindeutig: Beide voneinander unabhängigen Strukturen enthalten das  $D_{3d}$ -symmetrische  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$ -Dikation. Dieses besteht aus einem Dodecaselering, der formal durch zwei Silberkationen komplexiert ist, die wiederum trigonal-planar von Selen umgeben sind. In **1** hat  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$  kristallographische  $C_7$ -Symmetrie, und die Silberatome haben jeweils einen primären Kontakt zu den (Al-)Fluoratomen des  $[\text{fal}]^-$ , welches das Dikation umgibt (Abbildung 1).

$[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}][\text{Al}(\text{OR}^F)_4]$  (**2**), dessen Anion höhere Symmetrie besitzt, kristallisiert trigonal in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  und besteht aus dem kristallographisch  $D_{3d}$ -symmetrischen  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$ -Kation, welches von fehlgeordneten  $[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$ -Anionen umgeben ist (siehe Hintergrundinformationen für eine detaillierte Diskussion). Die gesamte Struktur des geschlossenen 14-eckigen  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$ -Käfigs, der aus sechs sechsgliedrigen Ringen in Bootkonformation gebildet wird, ist neuartig, und eine geometrische Beschreibung durch platonische oder archimedische Körper ist nicht möglich. Innerhalb des  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$ -Dikations (Abbildung 2) hat der gefaltete  $Se_{12}$ -Ring die gleiche Konformation wie  $S_{12}$ ,<sup>[18]</sup> und die beiden Silberkationen sind näherungsweise trigonal-planar umgeben ( $\Sigma(\text{Se}-\text{Ag}-\text{Se}) = 358.7^\circ$  (**1**) und  $359.5^\circ$  (**2**)). Die Ag-Ag-Abstände von  $297.10(1)$  (**1**) und  $285.7(2)$  pm (**2**) deuten auf eine argentophile Wechselwirkung hin ( $\Sigma(\text{Van-der-Waals-Radien (vdW) Ag}) = 344$  pm).<sup>[14,19]</sup> In **1** ist jedes Silberatom von einem (Al-)Fluoratom koordiniert, mit einem Abstand von

[\*] Dr. T. Köchner, Dr. N. Trapp, Dipl.-Chem. T. A. Engesser, Dipl.-Chem. A. J. Lehner, Prof. Dr.-Ing. C. Röhr, Dr. S. Riedel, Dr. C. Knapp, Dr. H. Scherer, Prof. Dr. I. Krossing  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) und Freiburg Institute of Advanced Studies (FRIAS)  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)  
E-Mail: krossing@uni-freiburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg und dem Freiburg Institute of Advanced Studies, Section Soft Matter Sciences ermöglicht.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201104666> zu finden.

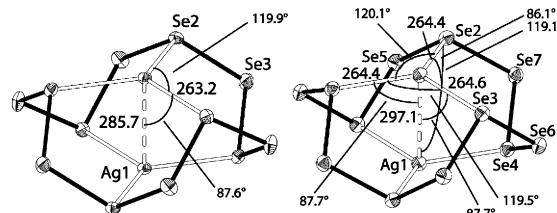


**Abbildung 1.** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}][\text{fal}]_2$ . Die Lösungsmittelmoleküle und die Fluoratome der Perfluorphenyl- und Perfluorhexylliganden sind nicht abgebildet. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Ausgewählte Abstände [pm]: Se2–Se7 233.53(8), Se2–Se5 234.17(8), Se2–Ag1 264.4(1), Se3–Se5 233.86(7), Se3–Se6 234.42(7), Se3–Ag1 264.6(1), Se4–Se6 233.6(1), Se4–Se7 234.14(7), Se4–Ag1 264.42(7), Ag1–F 242.0(2), Ag1–Ag1 297.1(1), Al10–F 169.2(2), Al10–O1 173.7(2), Al10–O2 174.0(2), Al10–O3 173.1(3).

241.98(2) pm. Diese direkte Koordination des  $[\text{fal}]^-$ -Anions scheint für die 11.4 pm messende Verlängerung des Ag–Ag-Abstandes gegenüber dem der isolierten  $[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$ -Struktur verantwortlich zu sein. Die mittleren Se–Se-Abstände von 233–234 pm sind in beiden Strukturen nahezu gleich und ähnlich mit denjenigen in  $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{11.72}\text{Se}_{1.28}]\cdot[\text{Se}_{12}]$  ( $d_{\text{Se}-\text{Se}} = 232.7(2)$ –233.5(2) pm), das das einzige andere Beispiel eines  $\text{Se}_{12}$ -Ringes enthält.<sup>[20]</sup> Die mittleren Ag–Se-Abstände nehmen von  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}][\text{fal}]_2$  (Mittelwert: 264.4 pm) nach  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}][\text{Al}(\text{OR}^F)_4]_2$  (263.2 pm) ab. Dies kann mit einer stärkeren innerkationischen Bindung im nicht koordinierten Kation begründet werden, welche insgesamt zu einer Kontraktion führt. Die Anordnung der Ionen in dem Salz **2** entspricht einer verzerrten Variante des  $\text{CaF}_2$ -Typs (Radiusquotientenregel:  $r_{\text{M}}/r_{\text{X}} = 0.86$ ; siehe Hintergrundinformationen). Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen, dass der Hauptanteil der isolierten Substanz aus **2** besteht (siehe Hintergrundinformationen). Das  $^{77}\text{Se}$ -MAS-NMR-Spektrum zeigt, übereinstimmend mit den  $2 \times 6$  äquivalenten Selenkernen in der Struktur, zwei dominierende Signale bei  $\delta = 1129$  und 756 ppm. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung ist größer für das Signal bei höherer Frequenz, daher ordnen wir das Signal bei  $\delta = 1129$  ppm den Selenatomen zu, die dem Silber benachbart sind. Diese Zuordnung ist im Einklang mit einer signifikanten Entschirmung an den durch Silberkoordination positiv polarisierten Selenatomen. Das Signal bei  $\delta = 756$  ppm ist dann den verbleibenden, zweiwertigen Selenatomen zuzuordnen.

Da alle Schwingungsmoden des  $[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$ -Anions bekannt sind,<sup>[21]</sup> gestaltete sich die Zuordnung einer grundlegenden Se–Se-Mode recht einfach. Das Diamant-ATR-In-

frarotspektrum (ATR = abgeschwächte Totalreflexion) zeigt



**Abbildung 2.** Molekulare Struktur des  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$ -Dikations in den Festkörperstrukturen von  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}][\text{Al}(\text{OR}^F)_4]_2$  (**2**, links) und  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}][\text{fal}]_2$  (**1**, rechts). Bindungsabstände sind in pm und Bindungswinkel in ° angegeben. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkungsparameter sind mit 50% Wahrscheinlichkeit abgebildet. **1**:  $d_{\text{Se}-\text{Se}} = 233.53(8)$ –234.42(7) pm; **2**:  $d_{\text{Se}-\text{Se}} = 233.5(1)$ –233.6(1) pm.

eine Bande mittlerer Intensität bei  $202 \text{ cm}^{-1}$ , die der entarteten  $E_u$ -Deformationsschwingung von  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$  zugeordnet werden konnte (berechnet mit BP86/SVP:  $200 \text{ cm}^{-1}$ ). Banden unter  $200 \text{ cm}^{-1}$  konnten nicht mit Sicherheit zugeordnet werden.<sup>[\*]</sup>

Basierend auf einem PBE0/TZVPP-Modell wurde die Thermochemie der Bildung von  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$  in der Gasphase, in Lösung (COSMO-Modell<sup>[22]</sup>) und im Festkörper untersucht (Tabelle 1). So wurden beispielsweise die energetischen Unterschiede zwischen  $\text{Se}_6$ ,  $\text{Se}_8$  und  $\text{Se}_{12}$  zusätzlich noch mit

**Tabelle 1:** Berechnete Reaktionsenthalpien und Gibbs-Energien: PBE0/TZVPP, BP86/SV(P), M052X/aug-cc-pVTZ-PP. Korrekturwerte in Lösung wurden mit dem COSMO-Modell berechnet. ( $\varepsilon_r = 16.3$ , 298 K,  $\text{SO}_2$ ;  $\varepsilon_r = 8.93$ , 298 K,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\varepsilon_r = 13.59$ , 298 K,  $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ ).

Reaktion	$\Delta_r H^{298}$	$\Delta_r G^{298}$	$\Delta_r G^{298}(\text{SO}_2)$	$\Delta_r G^{298}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
a) $\text{Se}_{12} \rightarrow 2 \text{Se}_6$	45/54/43	10/18/8		
b) $\text{Se}_{12} \rightarrow 1.5 \text{Se}_8$	-4/-14/6	-18/-27/-9		
c) $2 \text{Ag}^+ + \text{Se}_{12} \rightarrow [\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$	-324/-379	-239/-296	-240/-294	-240
d) $\text{Ag}^+ + [\text{AgSe}_{12}]^+ \rightarrow [\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$	17/-3	61/39	-77/-98	-66
Reaktion			$\Delta_r G^{298}(\text{BFHZ})^{[b]}$	
	LM: <sup>[a]</sup>	$\text{o-C}_6\text{H}_4\text{F}_2$	$\text{SO}_2$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
e) $8 \text{Se}_{(\text{rot})}(\text{s}) + 2 \text{Ag}(\text{LM})_3^+(\text{solv}) \rightarrow \text{Se}_8^{2+}(\text{solv}) + 2 \text{Ag}^0(\text{s}) + 6 \text{LM}$		+89	+104	+125

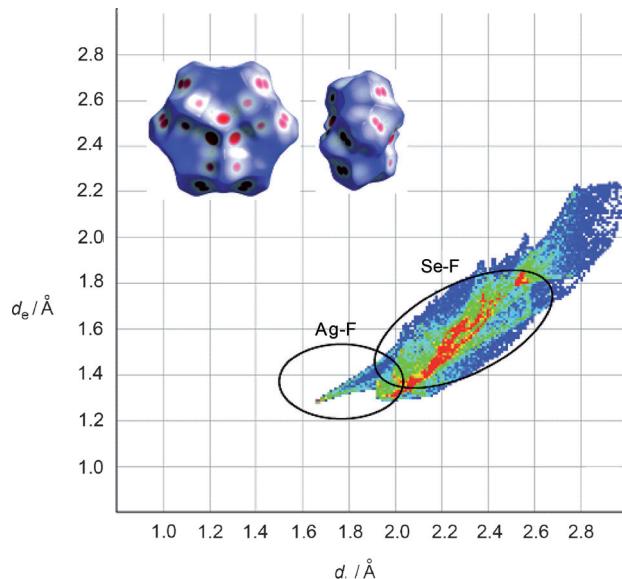
[a] LM: Lösungsmittelmolekül. [b] BFHZ = Born-Fajans-Haber-Kreisprozess.

M052X/aug-cc-pVTZ-PP (Tabelle 1a,b) berechnet, das für seine zuverlässigen thermodynamischen Größen bekannt ist.<sup>[23]</sup> Der berechnete Unterschied in der Gibbs-Energie zwischen den Ringen  $\text{Se}_6$ ,  $\text{Se}_8$  und  $\text{Se}_{12}$  ist nicht von der Methode abhängig und beträgt weniger als  $3 \text{ kJ mol}^{-1}$  pro Selenatom in der Gasphase, wobei der stabilste Ring bei Raumtemperatur  $\text{Se}_8$  ist.

[\*] In einem Raman-Spektrum sollten mehr Banden, z. B. die intensive  $A_{1g}$ -symmetrische Strettschwingung ( $244 \text{ cm}^{-1}$ , BP86/SVP), sichtbar sein. Leider konnte trotz vielfacher Versuche kein Raman-Spektrum erhalten werden, da die Substanz äußerst starke Fluoreszenz zeigt. Zahlreiche unabhängige Messungen zwischen Raumtemperatur und  $-160^\circ\text{C}$  ergaben keine verwertbaren Spektren.

Die Bildung von gelöstem  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$  (Tabelle 1c,d) ist klar bevorzugt, und eine alternative Oxidation zum  $\text{Se}_8^{2+}$ -Dikation in Tabelle 1e ist endergon zwischen 89 und 125  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Diese Untersuchungen zeigen, dass die Bildung des ansonsten nur metastabilen  $\text{Se}_{12}$ -Ringes in **2** durch Komplexierung durch die  $\text{Ag}^+$ -Ionen thermodynamisch begünstigt wird.

In welchem Maße ist die Ladung in  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$  delokalisiert? Ist die Struktur eine Koordinationsverbindung oder ein Cluster? Um eine Antwort zu finden, werfen wir zunächst einen Blick auf die beiden experimentellen Kristallstrukturen. Es gibt zahlreiche Se-F- und Ag-F-Kontakte unterhalb der Summe der vdW-Radien, was für eine erkennbare Ladungsdelokalisation über die Se- und Ag-Atome spricht (siehe Hirshfeld-Analyse in Abbildung 3 und Hintergrundinformationen).



**Abbildung 3:** Abbildung von  $d_{\text{norm}}$  auf der Hirshfeld-Oberfläche des  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$ -Dikations in **2**, berechnet aus der experimentellen Elektronendichte: Rote Bereiche zeigen Abstände, die kleiner als die Summe der vdW-Radien sind, blaue Bereiche solche, die größer als die Summe der vdW-Radien sind. Fingerabdruck der  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$ -Einheit:  $d_e$ : Abstand von einem Punkt auf der Oberfläche zum nächsten Kern außerhalb der Oberfläche;  $d_i$ : Abstand von einem Punkt auf der Oberfläche zum nächsten Kern innerhalb der Oberfläche. Rot: viele Punkte mit einem  $d_e, d_i$ -Paar; blau: wenige Punkte mit einem  $d_e, d_i$ -Paar. Einige charakteristische Bereiche sind eingekreist.

**Tabelle 2:** Ergebnisse der AIM-Analyse,<sup>[a]</sup> der Populationsanalysen und der Wiberg-Bindungsindizes (WBI).

Werte für den Käfig $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$							
BCP	Bindung	$\rho(r)$ [e $\text{\AA}^{-3}$ ] <sup>[b]</sup>	$\varepsilon(r)$ <sup>[b]</sup>	WBI	Atome	PABOON	NPA
(3, -1)	Ag-Se	0.33	0.01	0.29	Ag	0.35	0.64
	Ag-Ag	0.16	0.00	0.15	Se <sub>trikoord.</sub>	0.11	0.15
	Se-Se	0.67	0.05	0.99	Se <sub>dikoord.</sub>	0.11	-0.03
(3, +1)	-	0.06	-1.20				
Werte für freies $\text{Se}_{12}$ :		BCP	Bindung	$\rho(r)$ [e $\text{\AA}^{-3}$ ]	$\varepsilon(r)$		
		(3, -1)	Se-Se	0.72	0.01		

[a] (PBE0/def2-TZVPP(Se)/TZVPPall2(Ag) // PBE0/def2-TZVPP(Se,Ag)). [b] (PBE0/def2-TZVPP(Se,Ag)).  $\rho(r)$  = Elektronendichte,  $\varepsilon(r)$  = Elliptizität.

Dies stimmt mit einer PABOON-Populationsanalyse überein: PABOON zeigt eine gleichmäßige Ladungsverteilung über den Selenring ( $\text{Ag} + 0.35$ ;  $\text{Se} + 0.11/+0.11$ ; Tabelle 2). Im Gegensatz dazu lokalisiert eine NPA (natural population analysis) die Ladung in der Nachbarschaft zum Silberatom ( $\text{Ag} + 0.64$ ;  $\text{Se} + 0.11/-0.03$ ). Wird die Verteilung der Kontakte im Festkörper zugrunde gelegt, so ist die Beschreibung gemäß PABOON näher an der experimentellen Ladungsverteilung (Abbildung 3).

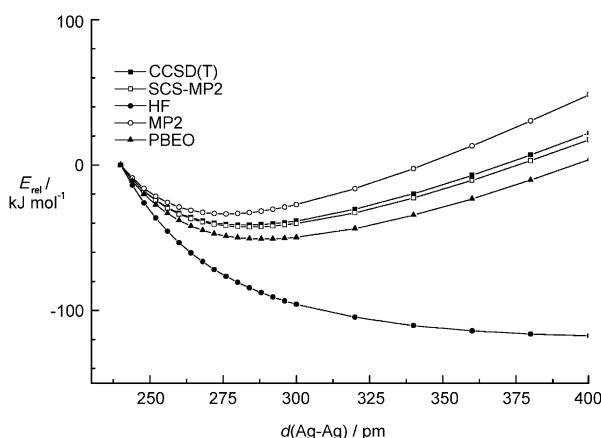
Wie jedoch kommen die Bindungen im  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$ -Käfigzustand? Eine NBO-Analyse (NBO = natural bond orbital) des Dikations zeigt, dass die Se-Se-Bindungen Einfachbindungen sind (WBI 0.99), während der WBI für die Ag-Se zu 0.29 und für die Ag-Ag-Wechselwirkung zu 0.15 berechnet wurde. Die stärkste Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, die durch NBO-Analyse zugeordnet wurde, ist ein Transfer der Elektronendichte der drei freien Elektronenpaare ( $4p^2$ -Charakter) des Selens in die nichtbindenden Orbitale des benachbarten Silberkations ( $5s^0$ ). Diese übertragene Elektronendichte wiederum führt zu einem signifikanten Transfer in die Rydberg-Orbitale des benachbarten, schwach gebundenen Silberatoms. Die natürliche Elektronenkonfiguration der Silberatome in  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$  ( $5s^{0.37}4d^{9.94}5p^{0.03}6p^{0.01}$ ) verweist auf eine erhebliche Beteiligung der  $5s^0$ -Orbitale an der Ag-Ag-Bindung.

Die Betrachtung nach dem „Atoms-in-Molecules“ (AIM)-Ansatz stützt die Zuordnung einer Ag-Ag-Bindung: Ein (3, -1)-bindungskritischer Punkt (BCP) mit einer Elliptizität von null befindet sich zwischen den zwei Silberatomen. Die Elektronendichte auf dem BCP ist mit  $0.16 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$  klein, jedoch nicht vernachlässigbar. Auf dem BCP der Ag-Se-Bindung beträgt die Elektronendichte  $0.33 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$ , auf dem Se-Se-BCP  $0.67 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$ . Zum Vergleich: Die Elektronendichte auf dem BCP in einem freien  $\text{Se}_{12}$ -Ring ist  $0.72 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$ . Dieses Verhalten entspricht dem Transfer von Elektronendichte in Richtung des Silbers. Darüber hinaus existieren sechs (3, +1)-ringkritische Punkte, die den Ag-Ag-BCP hexagonal umgeben (Abbildungen siehe Hintergrundinformationen).

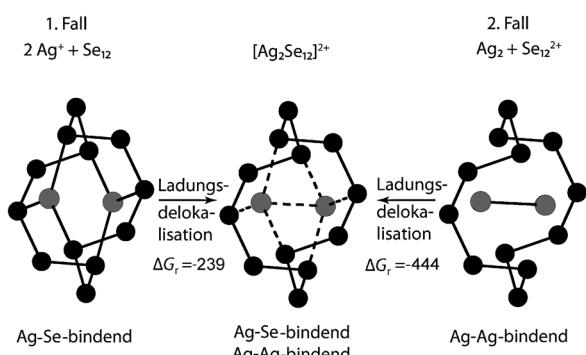
Für weitere Beweise einer argentophilen Wechselwirkung im  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$ -Dikation wurde auf Basis einer optimierten PBE0/aug-cc-pVTZ-Struktur die Potentialenergiefläche, eingeschränkt auf den Ag-Ag-Abstand zwischen 240 und 400 pm, auf HF-, PBE0-, MP2-, SCS-MP2- und CCSD(T)-Niveau abgetastet. Auf HF-Niveau ist die Ag-Ag-Wechselwirkung repulsiv; alle anderen Methoden zeigen ein flaches

Minimum in der Energie (Abbildung 4).

Die MP2-Methode überschätzt<sup>[24]</sup> die Wechselwirkungsenergie, mit einem Minimum bei einem Ag-Ag-Abstand von 276 pm (siehe auch Festkörperstruktur von **2** mit 285 pm). Andere Methoden haben Minima in der Wechselwirkungsenergie bei 284 pm (SCS-MP2, CCSD(T)) und 288 pm (PBE0), die hervorragend mit dem experimentellen Wert übereinstimmen. Hier erweist sich auch, dass SCS-MP2 ein ausgeglichenes Verhalten, vergleichbar mit dem von CCSD(T), zeigt. Daher können wir davon ausgehen, dass die Begründung für die ca.  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  anziehende Ag-Ag-Wechselwirkung (CCSD(T)) in Elektronenkorrelationseffekten zu



**Abbildung 4.** Eingeschränkter Scan der Potentialenergiefläche entlang der Ag-Ag-Achse in  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$  zwischen 240 und 400 pm auf unterschiedlichen Niveaus mit den Basissätzen cc-pVTZ-PP (Ag) und aug-cc-pVQZ-PP (Se).



**Abbildung 5.** Vorschlag eines einfachen Bindungsmodells für das  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$ -Dikation. Gibbs-Energien sind in  $\text{kJ mol}^{-1}$  angegeben.

suchen ist. Detaillierte Studien sollen in einem weiteren Artikel folgen.

Insgesamt kann das Bindungsverhalten in  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$  durch zwei einfache Grenzfälle beschrieben werden (Abbildung 5): 1) Komplexierung: Das  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$ -Dikation wird durch die Koordination zweier Silberkationen gebildet, was zu einer signifikanten Ag-Se Bindung führt. Oder 2) Clusterbindung: Die Wechselwirkung eines hypothetischen  $[\text{Se}_{12}]^{2+}$ -Clusters mit einem neutralen  $\text{Ag}_2$ -Molekül unterstützt die Ag-Ag-Bindung.

Daraus erfolgt eine weitere Ladungsdelokalisation, die letztendlich zur Bildung des  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$ -Dikations, mit mittleren Ag-Se- und schwachen Ag-Ag-Wechselwirkungen, führt. Die Entstehung des  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$ -Dikations aus den beiden Grenzfällen heraus ist exergon (PBE0/TZVPP), jedoch ist die Bildung des zweiten Falles aus dem ersten endergon mit 205  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Daher kann die bindende Wechselwirkung innerhalb der  $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$ -Strukturen als Übergang vom klassischen Komplex zum völlig delokalisierten Cluster verstanden werden, wobei die Beschreibung als Komplex immer noch leicht bevorzugt ist.

Eingegangen am 6. Juli 2011

Online veröffentlicht am 28. September 2011

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen ·

Dichtefunktionalrechnungen · Metallophile Wechselwirkungen · Schwach koordinierende Anionen · Selen

- [1] I. Krossing in *Handbook of Chalcogen Chemistry* (Hrsg.: F. Devillanova), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2006**.
- [2] D. Aris, J. Beck, A. Decken, I. Dionne, I. Krossing, J. Passmore, E. Rivard, F. Steden, X. Wang, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2004**, *179*, 859–863.
- [3] D. Aris, J. Beck, A. Decken, I. Dionne, J. Schmedt auf der Günne, W. Hoffbauer, T. Köchner, I. Krossing, J. Passmore, E. Rivard, F. Steden, X. Wang, *Dalton Trans.* **2011**, 5865–5880.
- [4] G. Santiso-Quiñones, A. Higelin, J. Schaefer, R. Brückner, C. Knapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6663–6677.
- [5] H. W. Roesky, M. Thomas, J. Schimlowiak, P. G. Jones, W. Pirkert, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 895–896; T. S. Cameron, A. Decken, I. Dionne, M. Fang, I. Krossing, J. Passmore, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3386–3401.
- [6] G. Santiso-Quiñones, R. Brückner, C. Knapp, I. Dionne, J. Passmore, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1153–1157; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1133–1137.
- [7] a) I. Krossing, A. Reisinger, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2721–2744; b) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.
- [8] M. Wachhold, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4189–4195.
- [9] M. Wachhold, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 169–175.
- [10] K. Neininger, H. W. Rotter, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1814–1818.
- [11] H.-J. Deiseroth, M. Wagener, E. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *4755*–4758.
- [12] a) A. Bacchi, W. Baratta, F. Calderazzo, F. Marchetti, G. Pelizzi, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 206–207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 193–195; b) A. Bacchi, W. Baratta, F. Calderazzo, F. Marchetti, G. Pelizzi, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3894–3900.
- [13] P. Y. Demchenko, R. E. Gladyshevskii, S. V. Volkov, O. G. Yanko, L. B. Kharkova, Z. A. Fokina, A. A. Fokin, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4520–4522.
- [14] N. Wiberg, *Holleman Wiberg Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 Aufl., Walther de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [15] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83. Aufl., CRC, Boca Raton, **2002**.
- [16] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502.
- [17] N. Trapp, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2008**.
- [18] J. Steidel, R. Steudel, A. Kutoglu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *476*, 171–178.
- [19] M. Risto, T. T. Takaluoma, T. Bajorek, R. Oilunkaniemi, R. S. Laitinen, T. Chivers, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6271–6279.
- [20] R. A. Stevens, C. C. Raymond, P. K. Dorhout, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2737–2739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2509–2511.
- [21] I. Raabe, K. Wagner, K. Guttsche, M. Wang, M. Grätzel, G. Santiso-Quiñones, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1966–1976.
- [22] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, *799*–805.
- [23] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 157–167.
- [24] P. Pyykkö, S. Riedel, R. A. Mata, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *405*, 148–152; N. Kaltsoyannis, E. O’Grady, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 680–687.