



μ -PbSe: ein schweres CO-Homolog als ungewöhnlicher Ligand

Günther Thiele, Yannick Franzke, Florian Weigend und Stefanie Dehnen*

Professor Manfred Scheer zum 60. Geburtstag gewidmet

Abstract: Aus Reaktionen von $[K(18\text{-Krone}\text{-}6)]_2[Pb_2Se_3]$ oder $[K([2.2.2]\text{crypt})]_2[Pb_2Se_3]$ mit $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ in en (Ethan-1,2-diamin) gingen ionische Verbindungen mit den Anionen $[Rh_3(PPh_3)_6(\mu_3\text{-Se})_2]^-$ bzw. $[Rh_3(CN)_2(PPh_3)_4(\mu_3\text{-Se})_2(\mu\text{-PbSe})]^{3-}$ hervor. Letzteres enthält einen PbSe-Liganden, ein sehr ungewöhnliches Homolog von CO, das als μ -Brückenligand zwischen zwei Rh-Atomen fungiert. Quantenchemische Rechnungen zeigen eine deutlich größere Bindungsenergie für PbSe als für CO, was auf die besser passende Größe der Ligandenorbitale, die recht starren Rh-Se-Rh-Winkel und den daraus resultierenden Rh \cdots Rh-Abstand zurückgeführt wird. Um die abgewinkelte Koordination des Liganden nachzuvollziehen, wurden Orbitale mit signifikanten Ligandenbeiträgen und deren Abhängigkeit vom Bindungswinkel einer genauen Studie unterzogen.

Die Bedeutung von CO als Ligand oder Reaktand kann man kaum überschätzen. Die Veröffentlichung von insgesamt 43 Übersichtsartikeln in der *Angewandten Chemie*, 41 in *Chemical Reviews* und mehr als 50 in *Coordination Chemistry Reviews* alleine in den letzten zehn Jahren belegen die Vielfalt an Synthesen und Anwendungsbezügen von Kohlenstoffmonoxid und dessen Verbindungen.

Dagegen ist die Molekül- und Koordinationschemie der schweren Homologen des CO, also den neutralen, molekularen Tetrelmonochalkogeniden E¹⁴E¹⁶ (E¹⁴=C...Pb; E¹⁶=O...Te) mit (formal) zweiwertigen E¹⁴(II)-Atomen – abge-

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201504863
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201504863

sehen von Matrixisolationsexperimenten^[1] – auf Komplexe mit Kohlenstoffmonochalkogeniden CS, CSe und CTe beschränkt.^[2a] Darüber hinaus gibt es Pinzettenskomplexe, in denen SnO- oder PbO-Einheiten mithilfe von benzanellierten Bisstannylenliganden stabilisiert werden.^[2b] Alle anderen Vertreter traten entweder im Verlauf von spektroskopischen Experimenten als Intermediate auf^[3–6] und/oder wurden in theoretischen Studien behandelt.^[4–16] Molekulares PbO beispielsweise konnte in Einzelatomkollisionsexperimenten aus Pb-Atomen und O₃ erhalten werden.^[17]

Der Grund für diesen offensichtlichen Unterschied zwischen der Chemie von CO und seinen schwereren Homologen wird auf die deutlich geringere Bindungsenergie der „Dreifachbindung“ mit steigender Ordnungszahl und der daraus resultierenden größeren Aggregationsneigung zurückgeführt, die letztendlich zur Bildung der entsprechenden Mineralien wie Lithargit oder Massicotit im Falle des PbO führt.^[18] Rechnungen an PbO- und PbS-Mineralien zeigten, dass die Art und die Rolle des freien Elektronenpaares am Pb-Atom stark vom jeweiligen Chalkogenidion abhängt; in PbO führen Mischungen von Zuständen zu einem nur geringen Beitrag des 6s-Atomorbitals, während der 6s-Beitrag im Grenzorbitalbereich von PbS relativ hoch ist.^[19] Diesem Trend folgend erwartet man bei den schwereren Homologen der PbE¹⁶-Serie eine höhere Elektronendichte am Pb-Atom. Mit E¹⁶=Se oder Te sollte eine Ligandtätigkeit demnach möglich sein, worüber wir hier berichten.

Bei der Synthese der gemischtvalenten Verbindung $[(RhPPh_3)_6(\mu_3\text{-Se})_8]\cdot0.5en$ ^[20] aus Lösungen von $[K(18\text{-Krone}\text{-}6)]_2[Pb_2Se_3]$ ^[21] und $[Rh(PPh_3)_3Cl]$ ^[22] in en (Ethan-1,2-diamin) entstanden kleine Mengen der Verbindung $\{[K(18\text{-Krone}\text{-}6)]_2K[en]\}_2K[Rh_3(CN)_2(PPh_3)_4(\mu_3\text{-Se})_2(\mu\text{-PbSe})]\}\cdot1.3en$ (**1**, Abbildung 1) als gut reproduzierbares Nebenprodukt.

Das Anion in **1** (Abbildung 1, oben) basiert auf einer trigonalen $[Rh_3Se_2]$ -Bipyramide mit zwei μ_3 -Se-Liganden (Se1, Se2) in axialer und drei Rh-Atomen (Rh1–Rh3) in äquatorialer Position. Auf den ersten Blick scheinen sich die Rh-Atome in einer nahezu quadratisch planaren Koordinationsumgebung zu befinden, die von zwei Se-Atomen (*cis*) und zwei weiteren Liganden gebildet wird (zwei PPh₃-Gruppen an Rh1 oder je ein PPh₃- und ein CN[−]-Ligand an Rh2 und Rh3). Die Koordinationsphäre von Rh2 und Rh3 wird jedoch tatsächlich von einem μ -verbrückenden Pb-Atom (Pb1), das an ein Se-Atom (Se3) bindet, in Richtung einer (verzerrten) quadratischen Pyramide erweitert. Umgekehrt bildet Pb1 drei Bindungen aus (Pb1-Rh2, Pb1-Rh3 und Pb1-Se3) und ist – wie für ein Pb-Atom der formalen Oxidationsstufe + II zu erwarten – selbst trigonal pyramidal umgeben.

* Dr. G. Thiele, Prof. Dr. S. Dehnen

Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg (Deutschland)
E-Mail: dehnen@chemie.uni-marburg.de

Y. Franzke, Priv.-Doz. Dr. F. Weigend
Institut für Physikalische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Fritz-Haber-Weg 2, 76131 Karlsruhe (Deutschland)

Priv.-Doz. Dr. F. Weigend
Institut für Nanotechnologie
Karlsruher Institut für Technologie
Hermann-von-Helmholtz Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201504863> zu finden.

© 2015 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

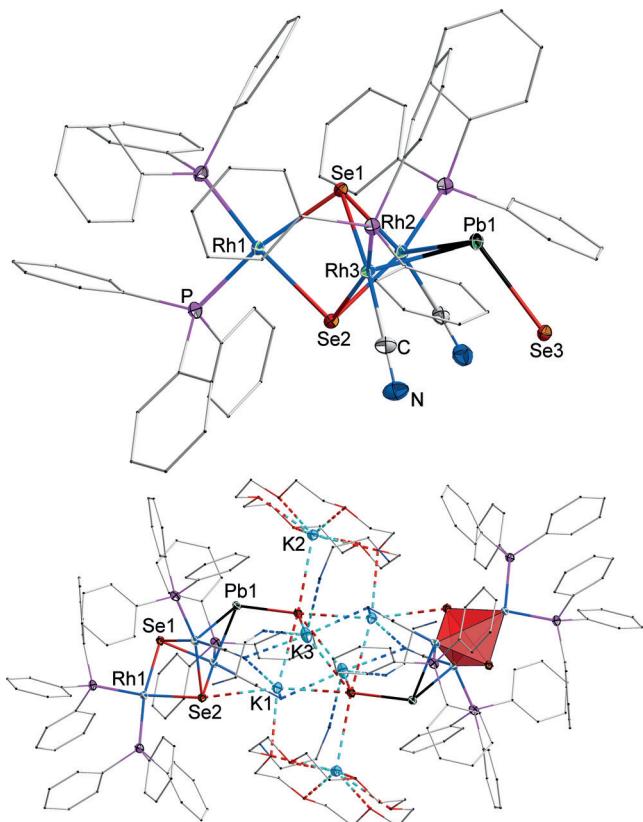


Abbildung 1. Oben: Molekülstruktur des Anions in **1**. Ellipsoide sind mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet. Fehlordnungen von Se3 (siehe Abbildung S4) und H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht gezeichnet. Phenylgruppen werden in Stabdarstellung wiedergegeben. Ausgewählte Strukturparameter [\AA / \AA^2]: Rh-Se 2.4563(4)–2.4868-(5), Rh-Pb 2.7542(3)–2.7576(3), Pb-Se 2.647(4) und 2.7105(6) (fehlgeordnet), Rh(2,3)…Rh1 3.3217(7)–3.4982(6), Rh2…Rh3 2.9604(4), K…Se2 3.2331(9) \AA , K…Se3 3.165(5)–3.593(2); Rh-Pb-Rh 64.972(9), Se-Pb-Rh 106.54(10)–119.09(8), Se-Rh-Pb 83.691(12)–83.773(12) und 103.701(13)–103.959(13), Se-Rh-Se 79.333(14)–80.273(14), Pb-Rh-P 92.34(3)–94.06(3). Unten: Dimere Einheit in **1** mit Hervorhebung eines $[\text{Rh}_3\text{Se}_2]$ -Polyeders. Organische Gruppen sind in Stabdarstellung gezeichnet. Nicht-koordinierende Lösungsmittelmoleküle und Fehlordnungen sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Zwei solcher Cluster sind durch insgesamt sechs K^+ -Ionen um ein kristallographisches Inversionszentrum herum verknüpft (Abbildung 1, unten). Während Se1 nicht merklich mit den K^+ -Gegenionen in Wechselwirkung tritt, und Se2 nur einen erwähnenswerten Se… K^+ -Kontakt ausbildet (3.2331(9) \AA), koordiniert Se3 an fünf K^+ -Ionen und fungiert so insgesamt als verzerrt oktaedrische μ_6 -Brücke. Eines der K^+ -Ionen (K2) wird zusätzlich von einem 18-Krone-6-Molekül koordiniert, die anderen haben eine sehr variantenreiche Ligandenumgebung, die die Koordination durch ein weiteres O-Atom des Kronenethermoleküls, beide N-Atome der CN^- -Liganden und N-Atome von *en*-Molekülen neben einem (K2, K3) oder zwei (K1) Se-Nachbarn einschließt.

Die Liste kristallographisch charakterisierter Verbindungen mit einer wie auch immer gearteten Pb-Se-Bindung lässt sich in drei Gruppen einteilen: a) anorganische Festkörperphasen – binäres PbSe (Clausthalit^[23] sowie zwei Hochdruckmodifikationen^[24]) und $\text{Pb}(\text{Se}_2)^{[25]}$ sowie multinäre

Phasen wie $\text{Cd}(\text{In}_{0.4}\text{Bi}_{0.6})\text{PbBi}_3(\text{Se}_{0.05}\text{S}_{0.95})_8$,^[26] b) (element-)organische Verbindungen ohne weitere Pb-M- oder Se-M-Bindungen ($M \neq \text{Pb}$), beispielsweise $\text{Ph}_3\text{Pb}(\mu\text{-Se})\text{P}(\text{OEt})_2\text{Se}$,^[27] oder $(\text{AsPh}_4)[\text{Pb}(\text{SePh})_3]$,^[28] und c) insgesamt drei Komplexe mit weiteren Se-M-Bindungen (nicht Pb-M-Bindungen), namentlich $[(\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2)(\text{PbSe}_2)]\text{NO}_3\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$,^[29] $(\text{PPh}_4)_4[\text{Pb}_2\text{W}_4\text{Se}_{16}]$,^[30] und $[\text{Eu}[\text{Pb}(\text{SePh})_3](\text{thf})]$.^[31] In den drei letztgenannten Fällen erfolgt die Koordination an die anderen Metallionen stets über Se-Liganden, und die Pb-Atome sind mindestens an zwei Se-Atome gebunden. Demnach existiert außer **1** bisher keine Verbindung, die ein PbSe-Fragment enthält, dessen Anbindung über das Pb-Atom an das Koordinationsverhalten von CO erinnert. Weiterhin wurde unseres Wissens bisher keine andere molekulare Verbindung mit einer Rh-Pb-Bindung isoliert und/oder abschließend charakterisiert. Der einzige Hinweis auf die Bildung einer entsprechenden Verbindung stammt aus IR-Spektren und Massenspektren einer Reaktionsmischung, die offenbar einen Rh¹-Komplex der Art $[\text{CpRh}(\text{CO})(\text{PbMe}_3)_2]$ mit terminalen Trimethylplumbyl-Liganden enthielt.^[32]

Die Herkunft der CN^- -Ionen lässt sich als Resultat einer C-C-Bindungsspaltung und Dehydrierung von *en*-Molekülen des Lösungsmittels erklären, welches die einzige mögliche C/N-Quelle im Reaktionsgemisch darstellt. Die Zersetzung von *en* in Gegenwart von K/Pb/Se-Spezies wurde schon anderweitig beobachtet,^[33a] dort jedoch unter Bildung von NH_3 ; die Bildung von CN^- könnte hier daher unter (katalytischer) Beteiligung des $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ -Komplexes abgelaufen sein [siehe Gl. (1)]. Durch gezielte Zugabe von KCN zur Reaktionsmischung lässt sich die Ausbeute von Einkristallen der Verbindung **1** um den Faktor drei steigern.



Versuche zur Ausbeutesteigerung von **1** durch Variation des Lösungsmittels führten zur Bildung von Pseudopolymeren von **1**.^[33b] Durch Ersatz von 18-Krone-6 durch [2.2.2]crypt beim Einsatz von $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})_2][\text{Pb}_2\text{Se}_3]$ ^[34] als Startverbindung entsteht die Verbindung $[\text{K}([\text{2.2.2}]\text{crypt})-\text{[Rh}_3(\text{PPh}_3)_6(\mu_3\text{-Se})_2]\cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ (**2**). Auch hier bildet eine trigonale $[\text{Rh}_3\text{Se}_2]$ -Bipyramide das Grundgerüst, im Unterschied zu **1** besitzen hier aber alle Rh-Atome eine nahezu quadratisch planare Koordination durch zwei Se-Atome und zwei PPh_3 -Liganden (Abbildung 2).

Um die Eigenschaften des höchst ungewöhnlichen und unerwarteten PbSe-Liganden, dessen Ähnlichkeiten und Unterschiede zum homologen CO und seine μ -verbrückende Wechselwirkung mit dem Rh/Se-Cluster eingehender zu untersuchen, wurden umfassende quantenchemische Studien durchgeführt. Die Rechnungen sollten folgende Fragen klären: 1) Kann sich das Anion in **1** aus dem in **2** bilden, und wie verhalten sich entsprechende hypothetische CO-verbrückte Homologe energetisch? 2) Welche Unterschiede bestehen zwischen molekularem PbSe und CO, und wie beeinflusst dies die Bindung im Anion von **1** und dem hypothetischen Homologen mit CO?

Um die erste Frage zu beantworten wurden die Strukturparameter der Anionen in **1** und **2** und die aller weiteren Reaktanden entlang eines formalen Reaktionswegs von

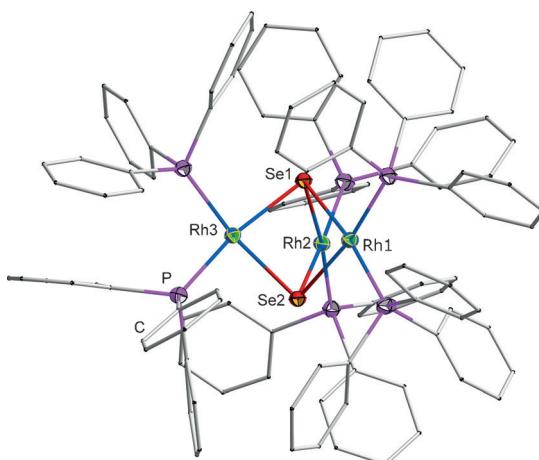


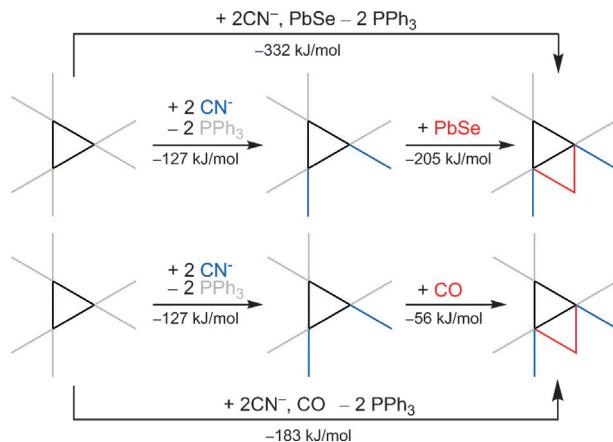
Abbildung 2. Molekülstruktur des $\{[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}]_3(\mu_3\text{-Se})_2\}^-$ -Anions in **2**. Ellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet, H-Atome nicht gezeichnet, C-Atome in Stabdarstellung. Ausgewählte Strukturparameter [\AA]: Rh-P 2.2307(7)–2.2372(7), Rh-Se 2.4619(3)–2.4701(3), Rh···Rh 3.2263(9)–3.3534(5); Se-Rh-Se 79.493(10)–79.598(10), Rh-Se-Rh 81.802(10)–85.775(10), P-Rh-P 98.89(3)–101.18(3), P-Rh-Se 88.76(2)–91.743(19).

letzterem zu ersterem, d.h. PPh_3 , $(\text{CN})^-$ und PbSe , optimiert (TPSS/dhf-TZVP, siehe Experimenteller Teil, Quantenchemische Methoden). Zum Vergleich wurden das CO-Analogon des Anions in **1** und CO selbst mit denselben Methoden berechnet. In Schema 1 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Mit einer Reaktionsenergie von ca. -330 kJ mol^{-1} ist die Bildung des Anions in **1** aus dem in **2** exoenergetisch; das gilt auch für die entsprechende Reaktion mit CO, allerdings beträgt die Reaktionsenergie hier nur ca. -180 kJ mol^{-1} , was auf die viel geringere Bindungsenergie mit der Clustereinheit zurückzuführen ist ($\text{CO}: -56 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\text{PbSe}: -205 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die Gründe für diese Unterschiede wurden, wie nachfolgend erläutert, eingehend untersucht. Als erstes erfolgte eine Analyse der lokalen Koordinationsgeometrie (Tabelle 1).

Der Winkel ϕ , den die Pb-Se-Bindung mit der Rh-Pb-Rh-Ebene einschließt, beträgt in der Rechnung 59.3° (Experiment: 59.4°), der berechnete (nicht-bindende) Abstand der beiden Rh-Atome, die von PbSe verbrückt werden, beträgt 3.058 \AA (Experiment: 2.960 \AA), 0.313 \AA weniger als im unverbrückten Fall. Im Unterschied dazu koordiniert CO (nahezu) ungewinkelt an den Cluster ($\phi = 3.3^\circ$). Zudem ist hier der Rh···Rh-Abstand (2.681 \AA) viel kleiner als im PbSe-überbrückten Fall; auch für μ -CO ist dieser Wert viel kleiner als der ohne Verbrückung, aber immer noch deutlich größer als der Rh-Rh-Abstand in einer kürzlich beschriebenen, CO- μ -verbrückten Rh-Rh-Bindung (2.437 \AA).^[35]

Um den Ursachen für die unterschiedlichen Bindungsenergien und Koordinationsmoden von CO und PbSe auf den Grund zu gehen, wurde ein vereinfachtes Modell herangezogen. Hier wurden



Schema 1. Berechneter Reaktionspfad vom Anion in **2** (links) zum Anion in **1** (rechts oben) bzw. einem hypothetischen Homologen mit CO (rechts unten). Die schwarzen Dreiecke stellen das $[\text{Rh}_3\text{Se}_2]$ -Grundgerüst dar, graue Striche repräsentieren terminale PPh_3 -Liganden, blaue Linien repräsentieren $(\text{CN})^-$ -Liganden, rote Linien repräsentieren die Anbindung von PbSe oder CO.

Phenylliganden durch Wasserstoffatome ersetzt, wodurch C_s -symmetrische Moleküle resultierten. Dies ermöglichte, zwischen Molekülorbitalen (MOs) senkrecht zur Spiegelebene und solchen, die in der Spiegelebene liegen, zu unterscheiden, was für die nachfolgende Diskussion hilfreich war. Energien und Strukturparameter, speziell die der gewinkelten Koordination, werden auch in diesem Modell gut reproduziert (siehe Tabelle 1). Dies gilt selbst für die BP86/SV(P)-Me-

Tabelle 1: Berechnete Strukturparameter und Bindungsenergien der Anionen $[\text{Rh}_3(\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_4(\mu_3\text{-Se})_2(\mu\text{-L})]^{3-}$ mit L = PbSe bzw. CO (berechnet auf TPSS/dhf-TZVP-Niveau; „voll“) und eines vereinfachten C_s -symmetrischen Modells $[\text{Rh}_3(\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_4(\mu_3\text{-Se})_2(\mu\text{-L})]^{3-}$ (berechnet auf dem genannten Niveau oder auf BP86/dhf-SV(P)-Niveau; „vereinfacht“).^[a]

Niveau L	Exp.	Voll TPSS/dhf-TZVP	Vereinfacht TPSS/dhf-TZVP	Vereinfacht BP86/dhf-SV(P)		
	$d_{\text{Pb/C-Se/O}} [\text{\AA}]$	PbSe	PbSe	CO	PbSe	CO
$d_{\text{Pb/C-Se/O}} [\text{\AA}]$	2.719	2.699	1.200	2.642	1.197	2.635
$d_{\text{Pb/C-Rh}} [\text{\AA}]$	2.804, 2.798	2.797, 2.788	2.053, 2.033	2.861	2.058	2.888
$d_{\text{Rh···Rh}} [\text{\AA}]$	2.960	3.058	2.681	3.039	2.680	3.049
$\phi [^\circ]$	59.4	59.3	3.3	61.0	0.7	57.8
BE [kJ mol^{-1}]	–	205	56	164	39	145
BE _{unr} [kJ mol^{-1}]	–	–	–	180	203	175
RE [kJ mol^{-1}]	–	–	–	16	164	30
						168

[a] ϕ bezeichnet den Winkel, den die Pb-Se/C-O-Bindung mit der Rh-Pb/C-Rh-Ebene einschließt. Die Bindungsenergie BE bezieht sich auf das vollständig optimierte System, BE_{unr} ist die Energiedifferenz zwischen dem strukturoptimierten Gesamt-System und dessen Fragmenten ohne weitere Strukturoptimierung. Der energetische Effekt der Verzerrung, den Cluster und Ligand nach der Bindungsbildung erfahren, wird durch die Differenz BE_{unr} – BE = RE („Relaxationsenergie“) wiedergegeben.

thode, deren Ergebnisse der folgenden Diskussion zugrunde liegen.

Die vergleichsweise niedrige Bindungsenergie bei hypothetischer μ -Verbrückung durch CO geht mit signifikanten Änderungen der Strukturparameter im Vergleich zum unverbrückten Cluster einher; dies wird besonders anhand der Änderung des Rh \cdots Rh-Abstandes sichtbar (im vereinfachten Modell: 3.288 Å für das unverbrückte System, 3.049 Å mit PbSe und 2.727 Å mit CO als Brücke, siehe Tabelle 1). Dies lässt sich auf die viel kleinere Atomgröße von C gegenüber Pb zurückführen. Die hieraus resultierenden strukturellen Spannungen stellen den Hauptgrund für die Benachteiligung der CO-Brücke dar, was sich wie folgt quantifizieren lässt: Zunächst wurde die Energie des Gesamtsystems (mit optimierten Strukturparametern, Zeile „BE“ in Tabelle 1) und die der Fragmente ohne weitere Strukturoptimierung (Zeile „BE_{unr}“ in Tabelle 1) bestimmt. Den energetischen Effekt der Clusterverzerrung (und der des Liganden) erhält man anschließend aus der Differenz BE_{unr}–BE, der in Tabelle 1 als Relaxationsenergie „RE“ angegeben ist. Da für BE_{unr} mit PbSe und CO ähnliche Werte erhalten werden (175 kJ mol⁻¹ bzw. 204 kJ mol⁻¹), ergeben sich für RE nur 30 kJ mol⁻¹ im Falle des PbSe-verbrückten Clusters, aber ca. 170 kJ mol⁻¹ für das CO-verbrückte Analogon, was den „Mismatch“ von CO als verbrückenden Liganden am Rh₃Se₂-Cluster belegt.

Bleiben noch die unterschiedlichen Koordinationsmodi zu klären, die durch den Winkel ϕ wiedergegeben werden. Die MOs der isolierten Moleküle CO und PbSe sind in Abbildung 3 dargestellt, woraus eine inverse Energieabfolge der MOs σ_{pz} und π (HOMO–1 und HOMO) in PbSe und CO, eine deutlich geringere Energiedifferenz der genannten MOs in PbSe und unterschiedliche atomare Beiträge zu den MOs der beiden homologen Spezies ersichtlich sind.

MOs des Gesamtsystems mit signifikantem Beitrag der verbrückenden Liganden wurden durch Projektion der konvergierten Orbitale auf die (orthogonalisierten) Orbitale der nicht-wechselwirkenden Fragmente (verbrückender Ligand, Cluster ohne diesen Liganden) identifiziert; für diese MOs wurden auch Mulliken-Überlappungspopulationen zwischen C oder Pb und Rh berechnet. Dies erfolgte sowohl für die bevorzugten Koordinationsmodi, $\phi(CO)=0^\circ$ und $\phi(PbSe)=58^\circ$, als auch für die „getauschten“ Koordinationsmodi mit $\phi(CO)=50^\circ$ und $\phi(PbSe)=0^\circ$, die im Vergleich zu den bevorzugten Modi 74 kJ mol⁻¹ (CO) bzw. 50 kJ mol⁻¹ (PbSe) energetisch ungünstiger sind. Alle Orbitale mit signifikantem bindendem Liganden-Beitrag (σ bzw. π , Donor-artig bzw. Akzeptor-artig) sind in den

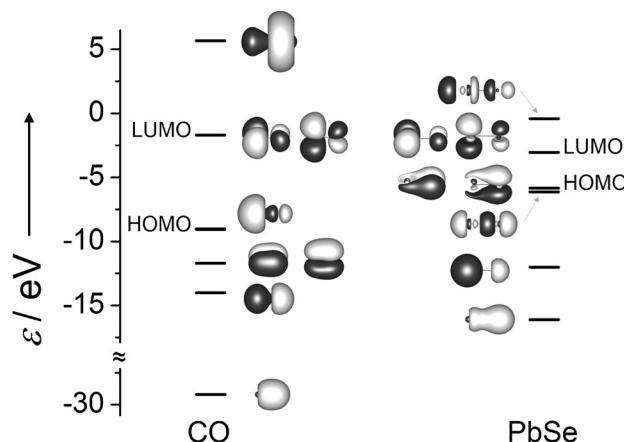


Abbildung 3. MO-Schema der Grenzorbitale von CO (links) und PbSe (rechts).

Hintergrundinformationen zusammen mit den entsprechenden Zahlenwerten aufgeführt (Abbildungen S10–S13 und Tabellen S4–S7). Die für die Diskussion wichtigsten Orbitale sind diejenigen, auf die sich die Änderung von ϕ am stärksten auswirkt (siehe Abbildung 4).

Im Fall von planar koordiniertem CO (Abbildung 4, links oben) repräsentiert das Orbital HOMO–10 (MO 107, Orbitalenergie –4.8 eV, ca. 2 eV unterhalb des HOMO-Levels) die π -Rückbindung. Man findet hier einen Beitrag von 18% des antibindenden π_p^* -Orbitals von CO, das in der vom C-Atom und den Rh-Atomen aufgespannten Ebene liegt. Das HOMO ist hauptsächlich am Cluster lokalisiert und ist Rh-E¹⁴-antibindend ($E^{14} = C$), was sich an dem relativ großen

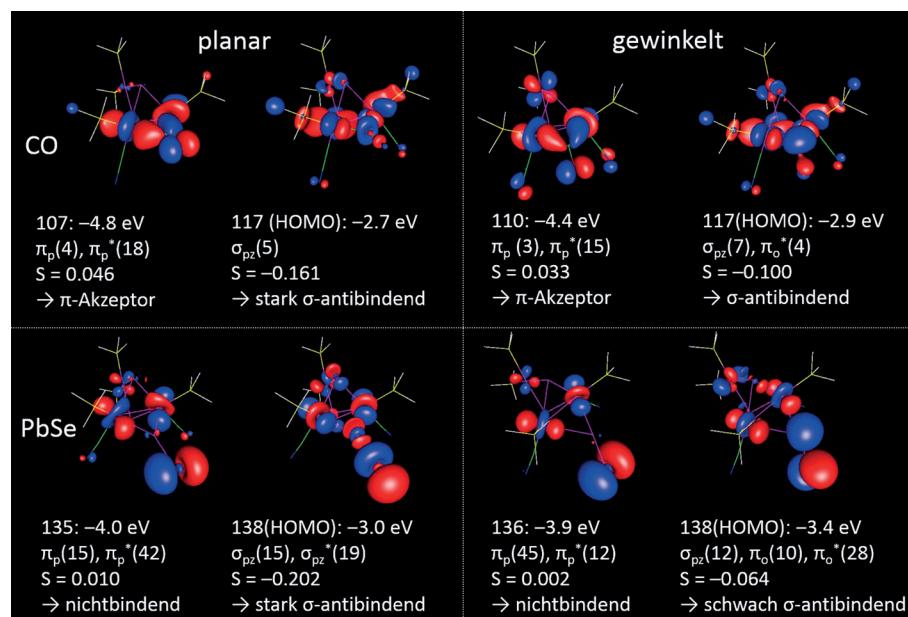


Abbildung 4. Orbitale des vereinfachten Modellsystems für CO (oben) und PbSe (unten) in planarer (links) und abgewinkelten Koordination (rechts), bei denen die Änderung des Winkels ϕ die größte Auswirkung hat. Für alle MOs gibt die erste Zahl in der ersten Zeile die MO-Nummer an, die zweite Zahl dessen Energie (in eV). In der zweiten Zeile sind die Beiträge der Ligandenorbitale in % aufgeführt. In der dritten Zeile finden sich die Werte für die Mulliken-Überlappungspopulation, die vierte Zeile enthält eine zusammenfassende Charakterisierung des MO. Details sind im Text zu finden.

negativen Beitrag für die Mulliken-Überlappungspopulation von -0.161 ablesen lässt. Für planar koordiniertes PbSe (Abbildung 4, links unten) ist das entsprechende Orbital HOMO-3 (MO 135, Orbitalenergie -4.0 eV, ca. 1 eV unterhalb des HOMO-Levels) praktisch nichtbindend, die Pb-Rh-Mulliken-Überlappungspopulation dieses MO ist vernachlässigbar klein. Überdies weist das HOMO insgesamt größere Ligand-Beiträge auf (vorwiegend von Se), ist aber auch Rh-E¹⁴-antibindend (E¹⁴=Pb). Für keines der bisher genannten Orbitale findet sich ein signifikanter Beitrag des π_o^* -Orbitals des Liganden, das senkrecht zu der Ebene durch die Atome E¹⁴, Rh2 und Rh3 (siehe Abbildung 1) ausgerichtet ist.

In der gewinkelten Koordination sind HOMO-10 (CO) und HOMO-3 (PbSe) gegenüber der planaren Koordination destabilisiert. Im Falle des Clusters mit einem CO-Liganden ist dieser Effekt jedoch viel größer (0.4 eV) als für den Cluster mit dem PbSe-Liganden (0.1 eV), da die Pb-Rh-Mulliken-Überlappungspopulation des entsprechenden MO hier wie im planaren Fall vernachlässigbar klein ist. Das HOMO erfährt durch die Abwinkelung in beiden Fällen eine Stabilisierung, da nun das π_o^* -Orbital des Liganden zur E¹⁴-Rh-Wechselwirkung beiträgt, was deren antibindenden Charakter reduziert. Für PbSe liegt der Beitrag des π_o^* -Orbitals bei 28% , was zu einer Stabilisierung des HOMO um 0.4 eV gegenüber dem planaren Fall führt (-3.4 eV bzw. -3.0 eV); zudem wird die (negative) Mulliken-Überlappungspopulation um den Faktor 3 reduziert. Im Fall der CO-Verbindung findet man einen Beitrag von nur 4% und folglich eine Stabilisierung um nur 0.2 eV (-2.9 eV bzw. -2.7 eV); auch die Mulliken-Überlappungspopulation wird nur um den Faktor 1.6 reduziert. Diese Unterschiede sind vermutlich auf die energetisch schlechtere Zugänglichkeit des π^* -Orbitals von CO zurückzuführen. Addiert man – als grobe Abschätzung – die Effekte der Stabilisierung des HOMO und der Destabilisierung des non-HOMO, kommt man auf eine Bevorzugung der gewinkelten Koordination des PbSe von 0.3 eV (ca. 30 kJ mol⁻¹) und eine Bevorzugung der planaren Koordination des CO von 0.2 eV (ca. 20 kJ mol⁻¹). Dies stimmt (qualitativ) mit den Zahlen überein, die man aus den Gesamtenergien ableiten kann (50 und 74 kJ mol⁻¹, siehe oben).

Zusammenfassend lässt sich die experimentell gefundene, gewinkelte Koordination von PbSe hauptsächlich darauf zurückführen, dass das π_o^* -Orbitals zum HOMO des Gesamtclusters beiträgt und dass verglichen mit der linearen Koordination nur ein geringer Verlust an bindenden Wechselwirkungen zu vermerken ist, da das entsprechende MO (CO: MO 107, PbSe: MO 135) im Fall des schwereren Homologen weitgehend nichtbindenden Charakter hat. Die insgesamt zu beobachtende Bevorzugung eines PbSe-Liganden gegenüber einem CO-Liganden resultiert ferner aus der besseren Passgenauigkeit des Rh···Rh-Abstandes mit der räumlichen Ausdehnung der Orbitale des PbSe.

Die Situation erinnert an die *trans*-abgewinkelte Anordnung der organischen Liganden R in R_nE=ER_n-Molekülen „schwerer“ Hauptgruppenelemente E (namentlich der Elemente der dritten oder höheren Perioden);^[36] dies findet hier eine Erweiterung durch den ausgesprochen ungewöhnlichen Austausch der Liganden R durch die beiden benachbarten

Rh-Atom des Cluster in **1**. Wie oben bereits erwähnt, ist die Kombination R₂E¹⁴=E¹⁶ jedoch für schwere Elemente ohnehin selten und war für E¹⁴=Pb und E¹⁶=Se bislang unbekannt.

Experimentelles

Allgemeines: Alle Arbeiten und Reaktionen wurden unter Ar-Atmosphäre durchgeführt (Schlenk-Technik oder Glovebox). Arbeiten mit Pb-Verbindungen wurden unter Lichtausschluss durchgeführt. Lösungen von [K(18-Krone-6)]₂[Pb₂Se₃] und [K([2.2.2]crypt)₂[Pb₂Se₃]] wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.^[21] THF, Toluol und Benzol wurden vor Verwendung frisch über NaK destilliert. [Rh(PPh₃)₃Cl] (Sigma Aldrich) wurde mindestens 12 h lang am dynamischen Vakuum ($p < 1 \times 10^{-4}$ mbar) getrocknet. Alle Ausgangsstoffe wurden auf die Abwesenheit von Cyanid überprüft.

Synthesen: **1**: 10 mL einer gesättigten Lösung von [K(18-Krone-6)]₂[Pb₂Se₃] in *en* werden sorgfältig mit 10 mL einer gesättigten Lösung von [Rh(PPh₃)₃Cl] in THF überschichtet. Nach 4 Wochen kristallisiert **1** reproduzierbar in Form einiger weniger schwarzer Blöcke pro Ansatz neben [Rh₆Se₈(PPh₃)₆]-0.5*en*^[20] aus. Die Ausbeute lässt sich unter Zugabe von 20 mg KCN verdreifachen. **2**: 10 mL einer Lösung von [K([2.2.2]crypt)₂[Pb₂Se₃]] in *en* werden sorgfältig mit 10 mL einer gesättigten Lösung von [Rh(PPh₃)₃Cl] in THF überschichtet. **2** kristallisiert nach 1 Woche in Form brauner Blöcke in ca. 25 % Ausbeute aus. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) konnte die Schweratomzusammensetzung von **1** und **2** bestätigt werden (siehe Hintergrundinformationen). Die extrem geringe Ausbeute von **1** und die intrinsisch auftretenden Produktgemische verhinderten in beiden Fällen weitere Analysen.

Einkristallstrukturbestimmung: Die Datensammlung erfolgte mit Diffraktometern des Typs Bruker Quest (**1**) oder Stoe IPDS2T (**2**) bei 100 K unter Verwendung von Mo_{Kα}-Strahlung nach Graphit-Monochromatisierung ($\lambda = 0.71073$). Die Strukturlösung wurde mit direkten Methoden vorgenommen, und die Struktur wurde unter Verwendung der Methode kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert. Es kamen hierbei die Programme SHELXS-97, SHELXL 2014 und Olex2 zum Einsatz.^[37,38] Kristallographische Daten: C_{182.67}H₁₈₀K₆N_{14.67}O₁₂P₈Pb₂Rh₆Se₆ (**1**, $M_w = 4761.42$ g mol⁻¹): $a = 17.4936(5)$, $b = 24.6283(7)$, $c = 22.2850(5)$ Å, $\beta = 91.7940(10)$ °; C₁₄₄H₁₃₆KN₂O₆P₆Rh₃Se₂ (**2**, $M_w = 2682.11$ g mol⁻¹): $a = 15.7285(4)$, $b = 33.0820(7)$, $c = 24.6448(7)$ Å, $\beta = 106.220(2)$ °. CCDC 1402659 (**1**) und 1402660 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Quantenchemische Methoden. Die Rechnungen erfolgten alle mit dem Programmsystem TURBOMOLE^[39,40] in der RI-Näherung^[41] unter Anwendung von COSMO (conductor-like screening model).^[42] Letzteres wurde mit Ausnahme der zur Verbesserung des Konvergenzverhaltens um 10 % vergrößerten Radien mit den Standardeinstellungen verwendet. Zur Berechnung des Anions in **1** wurde das TPSS-Funktional^[43] gewählt, zusammen mit Basissätzen von TZVP-Qualität (polarized triple zeta valence, dhf-TZVP)^[44] und den zugehörigen effektiven Kernpotentialen (effective core potentials, ECPs) für Rh^[45] und Pb.^[46] Für die Rechnungen am Modellsystem kamen dhf-SV(P)-Basissätze^[44] und das BP86-Funktional^[47,48] zum Einsatz. Die Beiträge der Valenzorbitale des CO/PbSe-Liganden zu den MOs des Gesamtclusters wurden wie folgt berechnet: Zunächst wurde das System in den nackten Cluster und den CO/PbSe-Liganden aufgeteilt, und die MOs beider Untereinheiten wurden separat ermittelt. Nach der Konvergenz wurde die resultierende Wellenfunktion des Gesamtclusters aus diesen MOs konstruiert und orthogonalisiert (ähnlich der Prozedur bei einer Energiedekompositionsanalyse),^[49] was zu den MOs ϕ_p^0 führte. Die Beiträge derselben zu den konvergierten MOs ϕ_q (Abbildung 4) werden durch die Skalarprodukte $\langle \phi_q | \phi_p^0 \rangle$ wiedergegeben. Die Amplituden und den Abbildungen 3 und 4 wurden bei ± 0.05 a.u. gezeichnet.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, SPP 1415), der Friedrich-Ebert-Stiftung (G.T.) und der Studienstiftung des deutschen Volkes (Y.F.) finanziell unterstützt. Wir danken R. Riedel für seine Hilfe bei den Kristallstrukturuntersuchungen sowie Maximilian Fritz, Maximilian Jost und Maximilian Biermeier für vorbereitende experimentelle Studien.

Stichwörter: Blei · Carbonylhomologe · DFT-Rechnungen · Kristallstrukturen · Rhodiumcluster

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11283–11288
Angew. Chem. **2015**, *127*, 11437–11442

- [1] B. Meyer, J. J. Smith, K. Spitzer, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 3616–3620.
- [2] Aktueller Übersichtsartikel zu CE¹⁶ (E¹⁶ = O...Te): a) Y. Mutoh, N. Kozono, K. Ikenaga, Y. Ishii, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 589–605, zit. Lit.; E¹⁴O (E¹⁴ = Sn, Pb) innerhalb von benzanierten Bisstannyl-Liganden: b) A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, F. M. Schappacher, U. C. Rodewald, R. Pöttgen, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5648–5649; Beiträge zu aktueller E¹⁴E¹⁶-Chemie mit Nichtmetall-koordinierten E¹⁴–E¹⁶-Einheiten: c) G. He, O. Shynkaruk, M. W. Lui, E. Rivard, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7815–7880; d) M. Bouška, L. Dostál, Z. Padělková, A. Lyčka, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, R. Jambor, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3478–3482; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3535–3540; e) S. S. Sen, S. Khan, P. P. Samuel, H. W. Roesky, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 659–682.
- [3] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Structure and Molecular Spectra IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1979**.
- [4] a) J. Drowart, R. Colin, G. Exsteen, *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 1376; b) C. Linton, H. P. Broida, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *62*, 396–415.
- [5] B. M. Giuliano, L. Bizzocchi, J.-U. Grabow, *J. Mol. Spectrosc.* **2008**, *251*, 261–267.
- [6] B. M. Giuliano, L. Bizzocchi, R. Sanchez, P. Villanueva, V. Cortijo, M. E. Sanz, J.-U. Grabow, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 084303, zit. Lit.
- [7] Z. J. Wu, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *370*, 39–43, zit. Lit.
- [8] J.-M. Raulot, G. Baldinozzi, R. Seshadri, P. Cortona, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 467–474.
- [9] D. Zagorac, K. Doll, J. C. Schön, M. Jansen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10929–10936.
- [10] F. Demiray, S. Berber, *Phys. Scr.* **2013**, *88*, 015603–015603.
- [11] P. Canepa, P. Ugliengo, M. Alfredsson, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 21514–21522, zit. Lit.
- [12] K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2191–2197.
- [13] S. Chattopadhyaya, A. Chattopadhyay, K. K. Das, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 833–841.
- [14] D. Shi, W. Xing, X. Zhang, J. Sun, Z. Zhu, Y. Liu, *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *969*, 17–26, zit. Lit.
- [15] S. Chattopadhyaya, K. K. Das, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *382*, 249–257, zit. Lit.
- [16] A. F. Jalbout, X.-H. Li, H. Abou-Rachid, *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, *107*, 522–539, zit. Lit.
- [17] R. C. Oldenborg, C. R. Dickson, R. N. Zare, *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *58*, 283–300.
- [18] E. S. Larsen, *Am. Mineral.* **1917**, *2*, 18–19.
- [19] A. Walsh, G. W. Watson, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1422–1428.
- [20] G. Thiele, Z. You, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2491–2493.
- [21] a) G. Thiele, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2015**; b) G. Thiele, L. Vondung, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 247–252.
- [22] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711–1732.
- [23] L. S. Ramsdell, *Am. Mineral.* **1925**, *10*, 281–304.
- [24] a) A. N. Mariano, K. L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.* **1967**, *10*, 282–284; b) T. K. Chattopadhyay, H. G. von Schnerring, W. A. Grosshans, W. B. Holzapfel, *Physica B + C* **1986**, *139/140*, 356–360.
- [25] M. Bremholm, Y. S. Hor, R. J. Cava, *Solid State Sci.* **2011**, *13*, 38–41.
- [26] T. Balic-Zunic, E. Makovicky, *Can. Mineral.* **2007**, *45*, 437–443.
- [27] C. W. Liu, T. S. Lobana, J.-L. Xiao, H.-Y. Liu, B.-J. Liaw, C.-M. Hung, Z. Lin, *Organometallics* **2005**, *24*, 4072–4078.
- [28] P. A. W. Dean, J. J. Vittal, N. C. Payne, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4232.
- [29] J. S. L. Yeo, J. J. Vittal, W. Henderson, T. S. A. Hor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 328–336.
- [30] Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 1600.
- [31] J. Lee, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5064–5068.
- [32] R. Hill, S. A. R. Knox, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2622–2627.
- [33] a) G. Thiele, T. Krüger, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4699–4703; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4787–4791; b) Benzol-Solvat-Pseudopolymorph von **1**: $a = 18.0335(13)$, $b = 23.8399(16)$, $c = 25.7552(19)$ Å, $\beta = 106.032(2)$ °, $V = 10642.0(13)$ Å³; Raumgruppe $P2_1$. Infolge starker Fehlordnung von Benzol- und *en*-Molekülen neben Fehlordnungen koordinierender Kronenether- und *en*-Moleküle konnte bisher kein Datensatz mit für eine Publikation ausreichender Qualität erhalten werden.
- [34] a) M. Björgvinsson, J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 741–749; b) H. Borrmann, J. Campbell, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, A. M. Pirani, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6656–6674.
- [35] L. Jiang, Q. Xu, *Chem. Phys.* **2008**, *354*, 32–37.
- [36] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923.
- [37] G. M. Sheldrick, *SHELXL* 2014. University of Göttingen, Germany, **2014**.
- [38] OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [39] Turbomole Version 6.6, Turbomole GmbH 2014. Turbomole is a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe 1989–2007, Turbomole GmbH since **2007**.
- [40] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 91–100.
- [41] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [42] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [43] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [44] F. Weigend, A. Baldes, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 174102.
- [45] K. A. Peterson, D. Figgen, M. Dolg, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 124101.
- [46] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569.
- [47] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [48] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [49] M. v. Hopffgarten, G. Frenking, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 43–62.

Eingegangen am 28. Mai 2015,
veränderte Fassung am 26. Juni 2015
Online veröffentlicht am 31. Juli 2015