

Synthesen und Kristallstrukturen von neuen ligandenstabilisierten

Silberchalkogenidclustern: $[\text{Ag}_{154}\text{Se}_{77}(\text{dppxy})_{18}]$,

$[\text{Ag}_{320}(\text{StBu})_{60}\text{S}_{130}(\text{dppp})_{12}]$, $[\text{Ag}_{352}\text{S}_{128}(\text{StC}_5\text{H}_{11})_{96}]$ und

$[\text{Ag}_{490}\text{S}_{188}(\text{StC}_5\text{H}_{11})_{114}]^{**}$

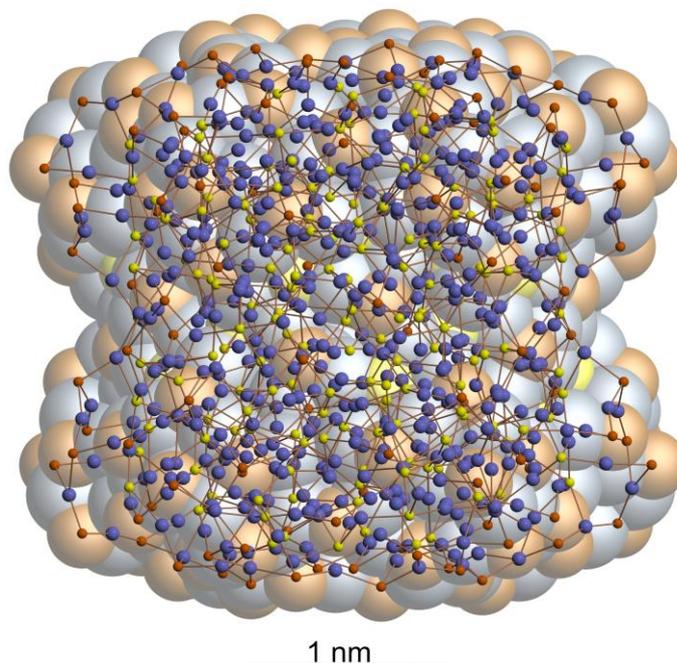
Christopher E. Anson, Andreas Eichhöfer, Ibrahim Issac, Dieter Fenske*, Olaf Fuhr, Claudia Persau, Dietmar Stalke, Jiatao Zhang

- [*] Prof. Dieter Fenske, Dr. Andreas Eichhöfer, Dr. Olaf Fuhr, Dr. Paloma Sevillano, Dr. Claudia Persau, Dr. Christopher E. Anson, Dr. Jiatao Zhang, Dr. Ibrahim Issac
Institut für Anorganische Chemie
Universität Karlsruhe
Engesserstr. 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
Tel.: +49 (0721) 608 2086
Fax: +49 (0721) 608 8440
e-mail: dieter.fenske@ioc1.uni-karlsruhe.de
und
Institut für Nanotechnologie
Forschungszentrum Karlsruhe
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)
- Prof. Dr. Dietmar Stalke
Institut für Anorganische Chemie
Universität Göttingen
Tammanstr. 4
37077 Göttingen

- [**] Diese Arbeit wurde von der DFG (Centrum für Funktionelle Nanostrukturen) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von AgSR (R = organische Gruppe) mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ bilden sich in Gegenwart von zweizähligen Phosphanen sehr große Clustermoleküle mit verzerrten kugelförmigen Metallchalkogenidkernen von 2 – 4 nm Durchmesser. Die Oberfläche dieser Kerne wird von SR- bzw. Phosphanliganden geschützt. Die Strukturanalyse zeigt, dass mit zunehmender Zahl von Ag-Atomen eine zunehmende Tendenz zur Fehlordnung innerhalb der sphärischen Partikel vorliegt. Die silberreichste Verbindung (siehe Abbildung) hat die idealisierte Zusammensetzung $[\text{Ag}_{490}\text{S}_{188}(\text{StC}_5\text{H}_{11})_{114}]$. Aufgrund der Massenspektren verschiedener Proben sollte man von einer Phasenbreite ausgehen, die besser mit der Formel $[\text{Ag}_{(474-490)}\text{S}_{(180-188)}(\text{StC}_5\text{H}_{11})_{144}]$ beschrieben werden kann.



Stichwörter: Ag-Chalkogencluster, Strukturanalysen, MALDI-TOF-Spektren

Seit einigen Jahren beschäftigen wir uns mit der Synthese und Charakterisierung von Metallchalkogenidclustern. Bei den meisten Übergangsmetallen beobachtet man die Bildung von Clusterkomplexen mit nur wenigen Metallatomen.^[1] Beispiele dafür sind $[\text{Co}_6\text{E}_8(\text{PR}_3)_6]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{R} = \text{organische Gruppe}$) und $[\text{Ni}_{34}\text{Se}_{22}(\text{PPh}_3)_{20}]$. Eine besondere strukturelle Vielfalt findet man dagegen bei den Münzmetallclustern der Elemente Kupfer und Silber.^[2]

Erst kürzlich haben wir über die Synthesen von metallreichen Silberchalkogenidclustern berichtet, bei denen es sich bereits um mehrere Nanometer große Partikel handelt, deren Oberfläche durch Liganden vor der Bildung der thermodynamisch stabileren binären Silberchalkogenide geschützt wird.^[3] Zu diesen Verbindungen gehören z.B. $[\text{Ag}_{70}\text{S}_{20}(\text{SPh})_{28}(\text{dppm})_{20}](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$, $[\text{Ag}_{123}\text{S}_{35}(\text{tBu})_{50}]$, $[\text{Ag}_{188}\text{S}_{94}(\text{P}n\text{Pr}_3)_{20}]$, $[\text{Ag}_{262}\text{S}_{100}(\text{tBu})_{62}(\text{dppb})_6]$, und $[\text{Ag}_{344}\text{S}_{124}(\text{tBu})_{96}]$ ($\text{dppm} = \text{Bis(diphenylphosphanyl)methan}$; $\text{dppb} = \text{Bis(diphenylphosphanyl)butan}$). Erstaunlicherweise werden diese Clusterkomplexe reproduzierbar und in hohen Ausbeuten gebildet, wenn man z.B. Silbercarboxylate in Gegenwart von tertiären Phosphanen mit $\text{S}(\text{tBu})\text{SiMe}_3$ bei Zimmertemperatur umsetzt. Bei höheren Temperaturen entsteht dagegen amorphes Ag_2S . Insofern kann man durchaus davon ausgehen, dass die metallreichen Clustermoleküle eine Zwischenstufe bei der Bildung des Ag_2S darstellen. Verfolgt man die Reaktion mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung fällt auf, dass zunächst keine Partikel entstehen, die oberhalb der Erfassungsgrenze dieser Methode liegen. Nach mehreren Tagen beobachtet man aber plötzlich die Bildung von 2–4 nm großen Teilchen, die dann offenbar auskristallisieren können. Bei $[\text{Ag}_{188}\text{S}_{94}(\text{P}n\text{Pr}_3)_{20}]$ handelt es sich z.B. um ein kugelförmiges Molekül mit einem Durchmesser von etwa 1.9 nm. Die Moleküle von $[\text{Ag}_{262}\text{S}_{100}(\text{tBu})_{62}(\text{dppb})_6]$ bzw. $[\text{Ag}_{344}\text{S}_{124}(\text{tBu})_{96}]$ haben dagegen

die Form eines abgeflachten Ellipsoids mit einem maximalen Durchmesser des Ag-S-Kerns von 2.6 bzw. 3.2 nm.

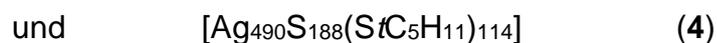
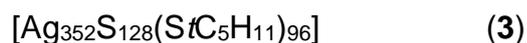
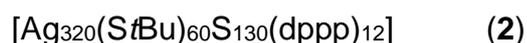
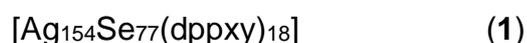
Nach unseren bisherigen Erfahrungen treten bei den Strukturbestimmungen der großen Clusterkomplexe häufig Schwierigkeiten auf. Bis zu etwa 100 Metallatomen streuen die Kristalle bis zu hohen 2θ -Werten von $50\text{--}60^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$). Die Temperaturfaktoren der Atome sind relativ klein und innerhalb des Clusters kann man keine hohen Restelektronendichten beobachten. Bei den großen Molekülen ändert sich diese Situation ab etwa 120 Metallatomen. Bei diesen Verbindungen bricht die Intensität der Reflexe plötzlich oberhalb von $2\theta \approx 40^\circ$ deutlich ein und die Strukturverfeinerung endet mit unbefriedigenden Gütefaktoren. In diesen Fällen findet man immer hohe Restelektronendichten innerhalb der Clustermoleküle. Erst unter Einbeziehung dieser Lagen erhält man befriedigende R-Werte der Strukturverfeinerung. Da die Positionen dieser Restelektronendichten aber oft relativ dicht bei den Schweratomen liegen, ist eine Interpretation und damit auch die genaue Angabe der Summenformeln außerordentlich erschwert. Für diese Effekte können verschiedene Faktoren verantwortlich sein:

- 1) Es liegt keine perfekte translatorische Ordnung im Gitter vor.
- 2) Insbesondere bei den Silberchalkogenidclustern erkennt man bereits eine Tendenz zur Phasenbreite wie sie in den binären Phasen auftritt.^[4] Dies könnte eine Folge der geringen Elektronegativitätsdifferenzen zwischen Silber und den Chalkogenen sein. Eine strenge Trennung in Ag^+ und E^{2-} ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) ist nicht mehr möglich. Die Cluster verhalten sich eher wie Legierungen.^[5]
- 3) Als Folge der Oberflächenspannung der sphärischen Moleküle wird im Innern des Clusters ein Laplace-Druck erzeugt, der zu einer Fehlordnung bzw. sogar zu einer Phasenumwandlung im Cluster führen kann.

- 4) Defektwechselwirkungen innerhalb des Clusters führen zu einem Anstieg der Defektkonzentrationen.^[6]

In einem strengen Sinn ist es daher nicht möglich, eine genaue Zusammensetzung aus der Strukturanalyse abzuleiten. Insofern handelt es sich um „idealisierte“ Formeln, die davon ausgehen, dass nichtbindende Ag...Ag-Abstände größer 280 pm und nichtbindende S-S- bzw. Se-S-Abstände größer 410 pm sind. Es ist durchaus denkbar, dass sich unter der geordneten Clusteroberfläche unterschiedliche räumliche Verteilungen der Ag- und Chalkogenionen anordnen können. Dafür spricht der Umstand, dass Datensätze von Kristallen, die aus unterschiedlichen Synthesen isoliert werden können, bei gleicher Gittermetrik nicht mit den gleichen Ortskoordinaten der Ag-, Chalkogen- und C-Atome verfeinert werden können. Außerdem findet man sehr breite Verteilungen der Molekülmassen in den Massenspektren. Insofern handelt es sich bei den Strukturen der großen Clustermoleküle um Grenzfälle, für die die zur Verfügung stehenden Methoden zur Zeit noch keine befriedigenden Antworten liefern können.

Wir berichten nun über die Synthesen und Strukturaufklärungen der folgenden Verbindungen:^[7]

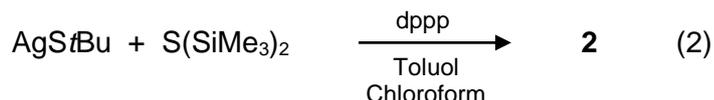


Zur Synthese von **1** setzten wir eine Suspension von AgStBu und 1.4-Bis(diphenylphosphanylmethyl)benzol (dppxy) in einer Mischung aus Toluol und

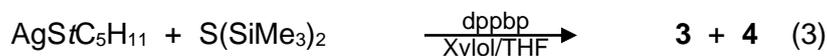
Chloroform mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ um. Nach wenigen Tagen entsteht eine dunkle Lösung, aus der blättchenförmige Kristalle von **1** abgeschieden werden [Gl. (1)].



Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen bildet sich aus AgStfBu , $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ und Bis(diphenylphosphanyl)propan (dppp) schwarze Kristalle von **2** [Gl. (2)].



Setzt man nun $\text{AgStC}_5\text{H}_{11}$ mit $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ und Bis(diphenylphosphanyl)biphenyl (dppbp) in Toluol als Lösungsmittel um, erhält man aus einer schwarzen Lösung sowohl rautenförmige als auch sechseckige Kristalle von **4** sowie in seltenen Fällen stäbchenförmige Kristalle von **3**. Von den rautenförmigen Kristallen konnten wir die Struktur bisher nur sehr unbefriedigend lösen.^[8] Aufgrund der Massenspektren (MALDI-TOF) gehen wir aber davon aus, dass es sich um die gleiche Verbindung handelt, wie sie in den sechseckigen Kristallen vorliegt [Gl. (3)].



Ohne den Zusatz von dppbp entsteht eine rote Lösung, aus der bisher keine Verbindungen auskristallisierten.

Eine Kristallstrukturanalyse zeigt, dass **1** in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle und acht CHCl_3 pro Formeleinheit auskristallisiert. Aufgrund des berechneten Hohlraumes muss man aber davon ausgehen, dass größere Mengen an CHCl_3 eingeschlossen werden. Dies konnte jedoch nicht lokalisiert werden. Abbildung 1 (oben) macht deutlich, dass ein verzerrtes kugelförmiges Molekül vorliegt, auf dessen Oberfläche 18 zweizählige dppxy-Liganden koordiniert sind. Die Ag-P-Abstände und die Ag-Se-Abstände sind im Bereich der Werte, die schon von anderen Ag-Se-Clustern bekannt sind. Beispiele dafür sind $[\text{Ag}_{90}\text{Se}_{38}(\text{Se}t\text{Bu})_{14}(\text{PEt}_3)_{22}]$, $[\text{Ag}_{114}\text{Se}_{32}(\text{SenBu})_{48}(\text{PtBu})_{312}]$ und $[\text{Ag}_{172}\text{Se}_{40}(\text{SenBu})_{92}(\text{dppp})_4]$. In diesen Verbindungen wurde ein struktureller Übergang von „molekularen“ Clustern, die keine Beziehung zur Struktur des Ag_2Se haben, zu ligandengeschützten Ausschnitten aus der Struktur der binären Phase gefunden. Seinerzeit

vermuteten wir, dass diese Strukturumwandlung bei 112 bis 114 Ag-Atomen erfolgt.^[9] Die Struktur von **1** weist dagegen keine Merkmale des Ag₂Se-Strukturtyps auf. Offenbar ist dafür die Ligandensphäre verantwortlich. Im Gegensatz zu den oben genannten Verbindungen liegt in **1** ein (Ag₂Se)₇₇-Partikel vor, das nur von neutralen tertiären Phosphanen geschützt wird. Die Strukturbestimmung ist nicht einfach, da ein Teil der Ag- und evtl. auch Se-Atome fehlgeordnet ist. Die Zusammensetzung [Ag₁₅₄Se₇₇(dppxy)₁₈] ist dementsprechend eine idealisierte Formel. Ohne die fehlgeordneten Lagen beträgt der R₁-Wert 0.107. Dieser Wert verbessert sich auf R₁ = 0.09, wenn die Lagen mitverfeinert werden, die der Fehlordnung zugeordnet werden können. Die 77 Se²⁻-Ionen wirken als μ₄-, μ₅-, μ₆-, μ₇- und μ₈-Brücken.

Erwartungsgemäß nehmen die Ag-Se-Abstände mit steigendem Verbrückungsgrad der Se-Ionen zu. 36 der 154 Ag⁺-Ionen sind an Phosphoratome der Phosphanliganden gebunden. 19 Ag-Ionen haben eine trigonal planare Koordination von einem P- und zwei Se-Atomen (Σ der Bindungswinkel: 353–360°). 17 Silberionen sind dagegen an jeweils drei Se²⁻-Ionen und ein P-Atom in verzerrt tetraedrischer Koordinationssphäre gebunden. Alle anderen Ag-Ionen haben eine verzerrt lineare, trigonal planare oder tetraedrische Umgebung von Se²⁻-Ionen.

Die Molekülstruktur von **2** (Abbildung 1, unten) besteht aus einem [Ag₂₆₀S₁₃₀]-Clusterkern, der an 60 AgSfBu-Gruppen gebunden ist. 24 Ag-Ionen werden von Phosphoratomen der Ph₂PCH₂C₆H₄CH₂PPh₂-Liganden koordiniert. Die Phosphanliganden bilden dabei einen Gürtel, der den Äquator des kugelförmigen Clusters bedeckt. Die an P gebundenen Ag-Ionen haben eine trigonal planare (8) bzw. tetraedrische (14) Umgebung und sind zusätzlich an zwei bzw. drei S²⁻-Ionen gebunden. Nur zwei Ag-Ionen (Ag172, Ag188) haben je ein P- und ein S-Atom als Nachbarn in verzerrt linearer Koordination.

Alle anderen Ag-Ionen an der Clusteroberfläche haben entweder eine verzerrte lineare oder trigonal planare S-Umgebung. Nur die Ag-Ionen im Inneren sind an jeweils vier S²⁻-Ionen gebunden. Mit steigender Koordinationszahl nimmt dabei der mittlere Ag-S-Abstand erwartungsgemäß zu. Für die verzerrte lineare S-Ag-S-Baugruppe beträgt dieser Wert im Mittel zwischen 235–252 pm. Je kürzer diese Abstände sind, umso eher nähert sich der S-Ag-S-Bindungswinkel 180°. Für trigonal planare Koordination liegt dieser Bereich zwischen

240–290 pm. Die Verzerrung ist dabei umso größer, je weiter die Abstände voneinander abweichen. Insofern wäre es in einigen Fällen besser, von einer 2 + 1 Koordination zu sprechen. Für die verzerrt tetraedrisch koordinierten Ag-Atome findet man einen ähnlichen Ag-S-Abstandsbereich von 245–298 pm.

Erwartungsgemäß wirken die S-Atome der 60 StBu^{1-} -Gruppen als μ_2 -, μ_3 - und μ_4 -Brücken. Alle anderen S-Atome sind S^{2-} -Ionen. Sie sind μ_3 -, μ_4 -, μ_5 -, μ_6 - und μ_8 -Brücken. Dabei nimmt der Verbrückungsgrad von außen zum Innern des Clusters zu. Insgesamt besitzt der ellipsoidförmige Clusterkern von **2** eine Größe von 2.4–2.9 nm; unter Einbeziehung der organischen Hülle ergibt sich damit eine Partikelgröße von 3.3–3.9 nm. Diese Dimensionen sind in Übereinstimmung mit TEM-Aufnahmen von **2**, auf denen die Cluster zu erkennen sind.^[10]

Für die Synthese von **2** wurde der zweizählige dppp-Ligand verwendet. Er verfügt offenbar über einen geeigneten sterischen Anspruch um an einen Cluster der Größe von **2** gebunden zu werden. Setzt man dagegen Bis(diphenylphosphanyl)biphenyl ein, beobachtet man keine Koordination mehr.

Wie bereits erwähnt, ist die Darstellung von **3** und **4** nur in Gegenwart des zweizähligen Phosphans möglich. Wir kennen zur Zeit noch nicht den Grund dafür. Im Prinzip handelt es sich um einen Cluster, der ein oblates Ellipsoid bildet. Die Struktur von **3** (Abbildung 2) weist große Ähnlichkeit mit der Struktur von $[\text{Ag}_{344}\text{S}_{124}(\text{StBu})_{96}]$ auf. Im Gegensatz dazu haben wir aber $\text{StC}_5\text{H}_{11}$ - statt StBu -Gruppen als Liganden auf der Oberfläche. Offensichtlich bewirkt dies eine schwache Veränderung der Molekülstruktur. Geht man davon aus, dass alle μ_2 -, μ_3 - und μ_4 -S-Atome auf der Clusteroberfläche zu den $\text{StC}_5\text{H}_{11}$ -Gruppen gehören, kann man jedoch nur 84 der 96 an S gebundenen tC_5H_{11} -Gruppen lokalisieren. Unter den oben gemachten Einschränkungen bezüglich der Strukturbestimmung könnte die idealisierte Formel $[\text{Ag}_{352}\text{S}_{128}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_{96}]$ lauten.

Offenbar ist **3** aber nur ein Zwischenprodukt auf dem Weg der Bildung des größeren Clusters in **4**. Unter den beschriebenen Synthesebedingungen entsteht **3** immer nur in geringen Mengen. Das Hauptprodukt sind schwarze sechseckige bzw. rautenförmige Kristalle in **4**.

Nach der Strukturanalyse kristallisieren die Sechsecke in der trigonalen Raumgruppe $P3_221$ und die Rauten in der monoklinen Raumgruppe Cc . Auf Grund der MALDI-TOF-Massenspektren handelt es sich in beiden Fällen um die gleiche Verbindung. Allerdings hatten wir sehr große Probleme bei der Lösung der Molekülstrukturen. Abbildung 3 zeigt die Struktur von **4** (ohne die an S gebundenen tC_5H_{11} -Gruppen) in zwei verschiedenen Orientierungen. Eine Zuordnung der tC_5H_{11} -Gruppen war mit sehr großen Schwierigkeiten verbunden. Entsprechend unseren vorliegenden Erfahrungen haben wir die auf der Clusteroberfläche angeordneten μ_2 - μ_3 - und μ_4 -S-Atome als Teil der StC_5H_{11} -Gruppen angenommen. Dies führt zu 114 StC_5H_{11} -Liganden. Die Analyse der Kristalle von **4** stimmt im Rahmen der Fehlerabweichungen damit überein.^[11] Von den 114 fehlgeordneten tC_5H_{11} -Substituenten konnten aber nur 108 gefunden werden.

Der AgS-Kern in **3** hat die Form einer abgeflachten Kugel von etwa 2.3 nm Größe. Mit den C_5H_{11} -Gruppen vergrößern sich diese Werte auf etwa 2.5–3.5 nm. In **4** hat der AgS-Cluster die Form eines eingeschnürten Zylinders mit Dimensionen von 2.8–3.1 nm. Einschließlich der tC_5H_{11} -Gruppen ist der Durchmesser 3.3–3.6 nm. Ebenso wie in **3** findet man eine beträchtliche Fehlordnung der im Innern des Moleküls liegenden Ag- und S-Atome. Die Zusammensetzung $[Ag_{490}S_{188}(StC_5H_{11})_{114}]$ ist insofern sicher eine Idealisierung. Für diese Formel würde man ein Molekulargewicht von 70650 Da erwarten. Tatsächlich schwanken die Maxima der Molekulargewichte, die gemessen wurden (MALDI-TOF) aber zwischen 65846 und 68032.6 Da.^[12] Bemerkenswerterweise ist die Gittermetrik der Kristalle dabei im Rahmen der Standardabweichungen immer gleich. Zunächst ist zu bemerken, dass die Massenverteilung der Molekülonen sehr breit ist (61kDa–74 kDa). Dies entspricht den Beobachtungen anderer Autoren, die MALDI-TOF-Methoden zur Charakterisierung von Nanopartikeln bereits eingesetzt haben.^[13] Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen mit ähnlichen Nanoclustern können die organischen Gruppen bzw. SR-Gruppen unter den Bedingungen der MALDI-TOF-Massenspektrometrie sehr leicht abgespalten werden.^[3c] Insofern ist eine Deutung der Massenspektren nicht ohne weiteres möglich. Auffällig ist aber, dass im Massenspektrum höhere Massen mit sehr breiter Verteilung zu beobachten sind.

Abbildung 4 gibt das MALDI-TOF-Spektrum von **4** wieder. Neben dem Maximum bei 68032 Da erkennt man Massenverteilungen bei 128331, 185171, 242477, 300231, 366273 und sogar 456879 Da.

Offenbar sind dies Resultate einer Clusteraggregation, die im Plasma der Laseranregung möglich ist. Der Massenunterschied zwischen den Maxima beträgt dabei etwa 57.5 kDa. Dies ist sehr dicht bei der Masse eines Fragmentes, das aus **4** durch Abspaltung aller $\text{StC}_5\text{H}_{11}$ -Gruppen gebildet werden könnte. ($[\text{Ag}_{490}\text{S}_{188}]$: 58.88 kDa). Unter anderen experimentellen Bedingungen findet man auch eine sehr schmale Massenverteilung bei 59.2 kDa. Es ist durchaus denkbar, dass sich unter der Hülle aus 114 $\text{AgStC}_5\text{H}_{11}$ -Gruppen eine variable Menge an Ag_2S -Einheiten ordnen kann. Eine genaue Formel ist insofern mit der Strukturanalyse nicht formulierbar. In Übereinstimmung mit den MALDI-TOF-Spektren ist die Angabe einer Phasenbreite. Danach könnte die Zusammensetzung mit der Formel $[\text{Ag}_{(474-490)}\text{S}_{(180-188)}(\text{StC}_5\text{H}_{11})_{114}]$ vereinbar sein. Mit 490 Silberatomen wären alle Positionen der Molekülstruktur voll besetzt. Der untere Bereich der Formel entspricht der niedrigsten gefundenen Molekülmasse. Hier verhalten sich diese Verbindungen bereits wie binäres Ag_2S , in dem ebenfalls Phasenbreiten gefunden wurden.^[4] Die Koordinationsverhältnisse und Bindungslängen der Ag-Ionen und der Schwefelatome der $\text{StC}_5\text{H}_{11}^{1-}$ - bzw. S^{2-} -Liganden folgen weitgehend den Verhältnissen in **2** und **3**. Eine detaillierte Diskussion ist angesichts der Fehlordnung nicht sinnvoll.

Abbildung 5 (oben) gibt die Kalottenmodelle der Ag-, Se- und P-Lagen bzw. Ag-, S- und P-Lagen in **1** und **2** wieder. Die Ag- und S-Teilstruktur von **3** und **4** wird in Abbildung 5 (unten) dargestellt. Die verzerrten kugelförmigen Moleküle bilden im Gitter dichteste Packungen. In den beträchtlich großen Hohlräumen befindet sich dabei das Lösungsmittel, aus dem die Kristalle gewonnen wurden. Die Lösungsmittelmoleküle sind aber (bis auf **1**) völlig ungeordnet. Sie verhalten sich wie in einer Lösung. In den IR-Spektren von **1–4** erkennt man die für die SR-Gruppen und Phosphanliganden charakteristischen Schwingungen.

Zusammenfassend muss betont werden, dass es sich bei den Strukturen der großen Nanocluster nicht um perfekte Lösungen handelt. Dies kann man aber bei diesen

Verbindungen auch nicht erwarten. Methodisch befinden wir uns in einem Grenzbereich der Molekülchemie. Wie bereits erwähnt, können **1–4** in hohen Ausbeuten dargestellt werden. In Zukunft wollen wir uns daher insbesondere um die spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften dieser Substanzklasse kümmern.

Experimenteller Teil:

Darstellung von $[\text{Ag}_{154}\text{Se}_{77}(\text{dppxy})_{18}]$ (1)

Man versetzt eine Suspension von 0,1g (0,5 mmol) AgStBu und 0.12g (0.25 mmol) dppxy in einem Gemisch aus 15 ml Chloroform und 5 ml Toluol bei -55°C mit 0.064ml $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ und lässt die Lösung unter Rühren auf -25°C erwärmen. Nach einer Woche bei -25°C , einer Woche bei 0°C und einer weiteren Woche bei Raumtemperatur bilden sich schwarze Kristalle von **1** mit einer Ausbeute von 30–50%.

Darstellung von $[\text{Ag}_{320}(\text{StBu})_{60}\text{S}_{130}(\text{dppp})_{12}]$ (2)

0,1g (0,5 mmol) AgStBu und 0.1 g (0.25 mmol) dppp werden in 25 ml Toluol und 15 ml Chloroform suspendiert und bei Raumtemperatur ($20\text{--}23^\circ\text{C}$) unter Rühren mit 0.04 ml (0.25 mmol) $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Die zunächst noch weiße Suspension verfärbt von gelb nach leuchtend orange. Unter Auflösung des Feststoffes bildet sich nach ca. 10 Minuten eine tiefrote, klare Lösung, die bei weiterem Stehenlassen dunkelbraun wird. Innerhalb von ca. 2–3 Wochen Reaktionszeit bilden sich meist stark verwachsene, schwarze Kristalle von **2**.

Die Ausbeute lässt sich auf 80–90 % steigern, wenn man die Lösung bis zu 6 Wochen stehen lässt.

Darstellung von $[\text{Ag}_{352}\text{S}_{128}(\text{StC}_5\text{H}_{11})_{96}]$ (3)

Versetzt man 0.105g (0,5 mmol) $[\text{AgStC}_5\text{H}_{11}]$ und 0.1 g (0.25 mmol) dppbp in 20ml Tetrahydrofuran bei -25°C unter Rühren mit 0.04 ml (0.25 mmol) $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$, erhält man nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiterem Stehenlassen nach ca. 3–4 Wochen neben Kristallen von **4** auch schwarze, stäbchenförmige Kristalle von **3** in geringer Ausbeute von ca 10–20 %.

Darstellung von $[\text{Ag}_{490}\text{S}_{188}(\text{StC}_5\text{H}_{11})_{114}]$ (4)

0.105g (0.5 mmol) $[\text{AgStC}_5\text{H}_{11}]$ und 0.1 g (0.25 mmol) dppbp werden in einem Gemisch aus 15 ml p-Xylol und 10 ml Tetrahydrofuran suspendiert und bei 15°C unter Rühren mit 0.04 ml (0.25 mmol) $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Die zunächst noch weiße Suspension verfärbt

sich von gelb nach leuchtend orange. Unter Auflösung des Feststoffes bildet sich nach ca. 10 Minuten eine tiefrote, klare Lösung, die bei weiterem Stehenlassen dunkelbraun wird. Innerhalb von ca. 2–3 Wochen Reaktionszeit bilden sich schwarze, rautenförmige und sechseckige Kristalle von **4**. Die Ausbeute beträgt 40–60 %.

Danksagung:

Wir danken Herrn Dr. H. Rösner (Inst. für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe) für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen und Herrn Dr. G. Buth (Inst. für Synchrotronstrahlung, Forschungszentrum Karlsruhe) für die Unterstützung bei der Röntgenbeugungsmessung von **4** am ANKA-Synchrotron Karlsruhe. .

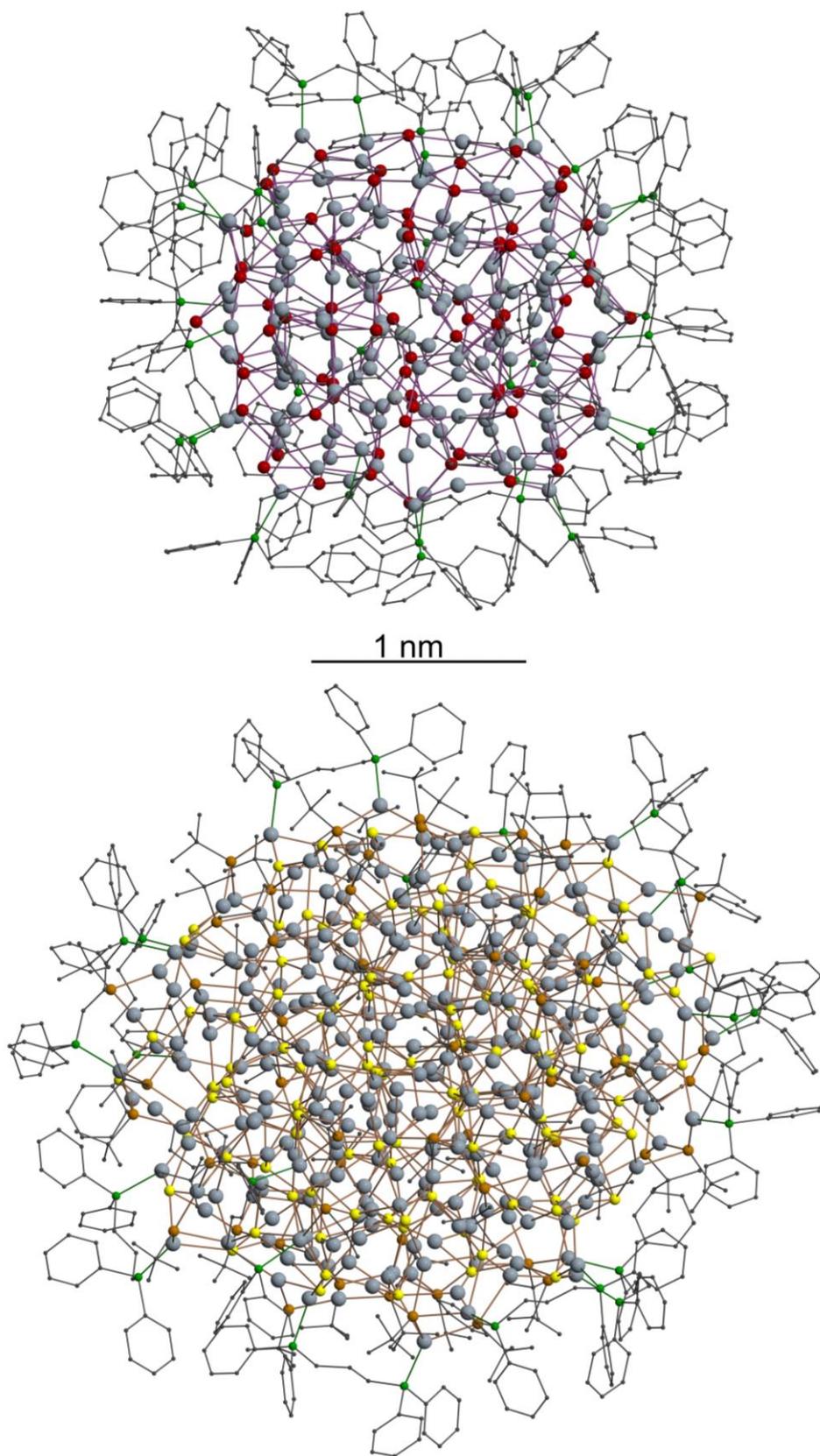
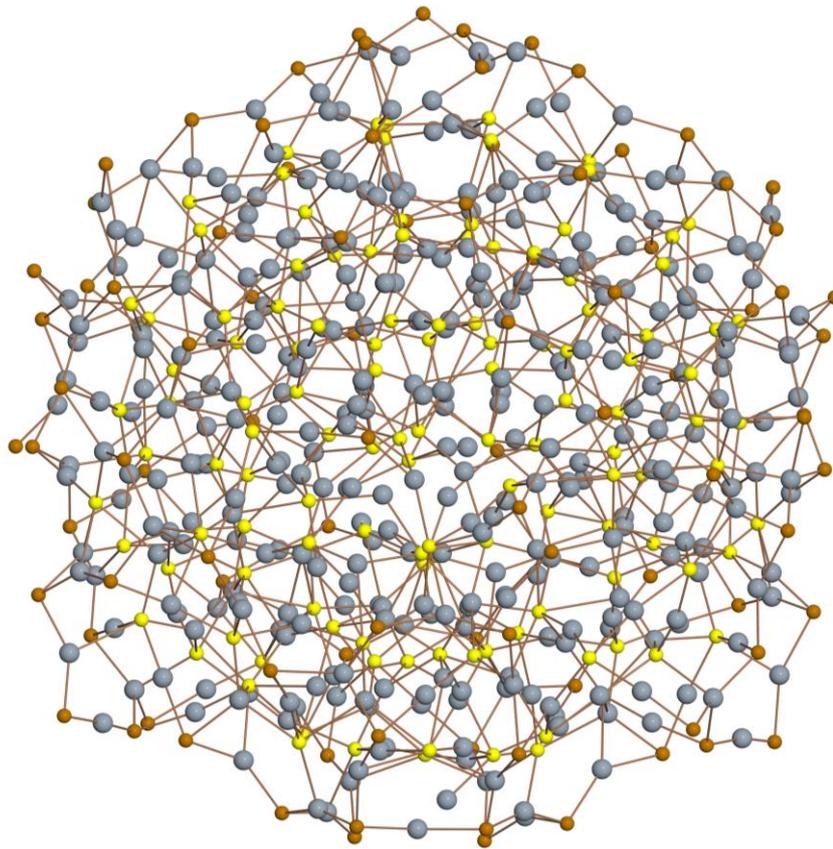


Abbildung 1: Struktur von **1** (oben) und **2** (unten). Ag-Atome (graublau), Se-Atome (rot), S-Atome der StBu^{1-} -Gruppen (orange), S^{2-} (gelb), C-Atome (grau).



1 nm

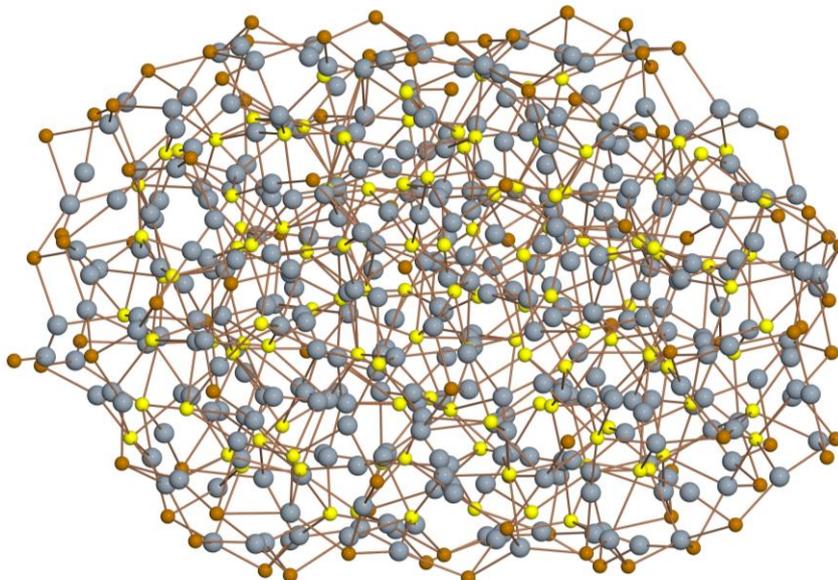


Abbildung 2: oben: Struktur von **3** (ohne C-Atome der C₅H₁₁-Gruppen); unten: Struktur von **3** um 90° gegenüber der obigen Abbildung gedreht; Ag-Atome (graublau), S-Atome der SC₅H₁₁¹⁻-Gruppen (orange), S²⁻ (gelb).

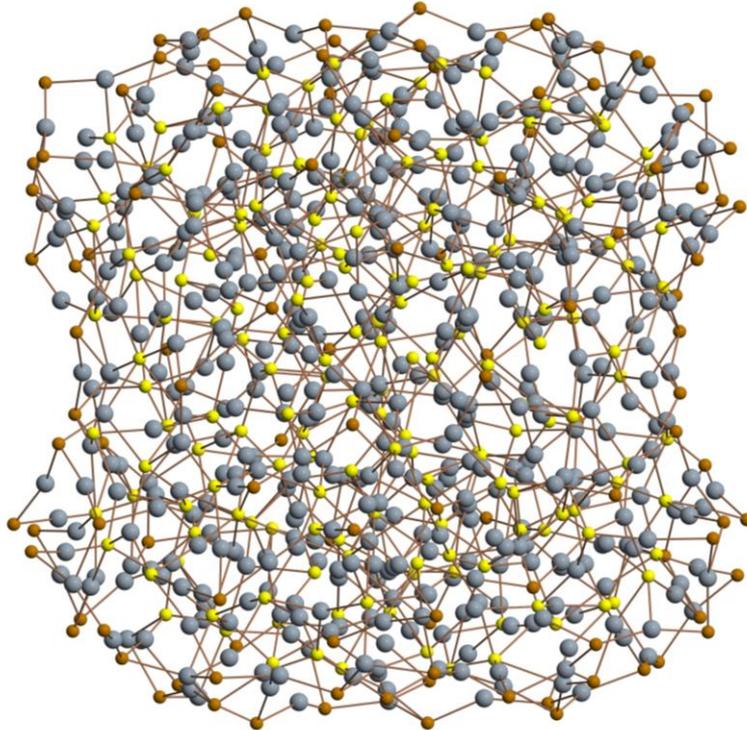
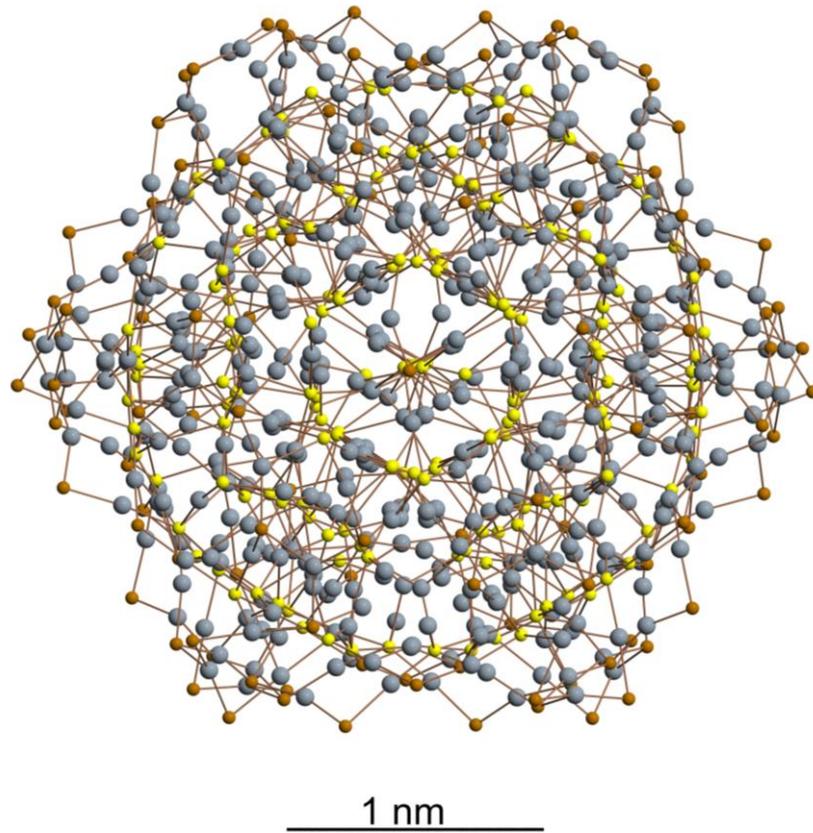


Abbildung 3: oben: Struktur von **4** (ohne C-Atome der C_5H_{11} -Gruppen); unten: Struktur von **4** um 90° gegenüber der obigen Abbildung gedreht; Ag-Atome (graublau), S-Atome der $SC_5H_{11}^{1-}$ -Gruppen (orange), S^{2-} (gelb).

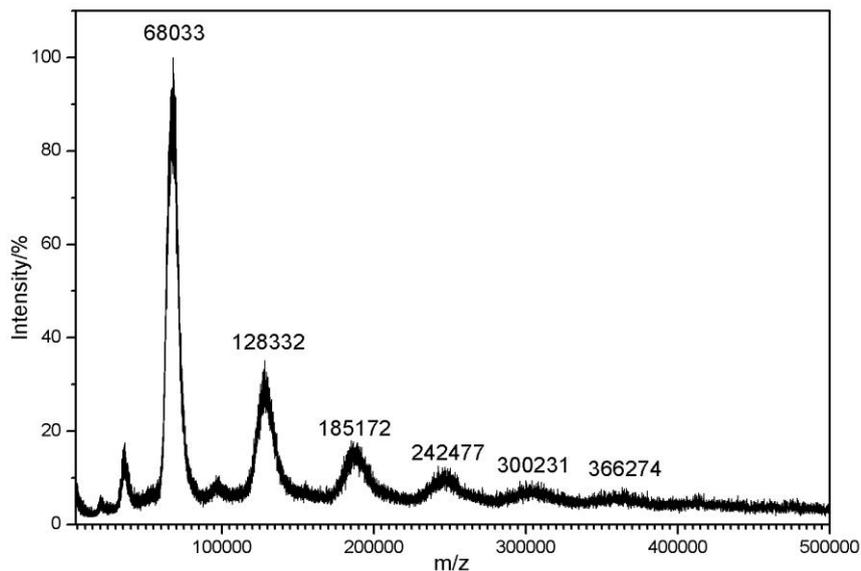


Abbildung 4: MALDI-TOF-Spektrum von **4**.

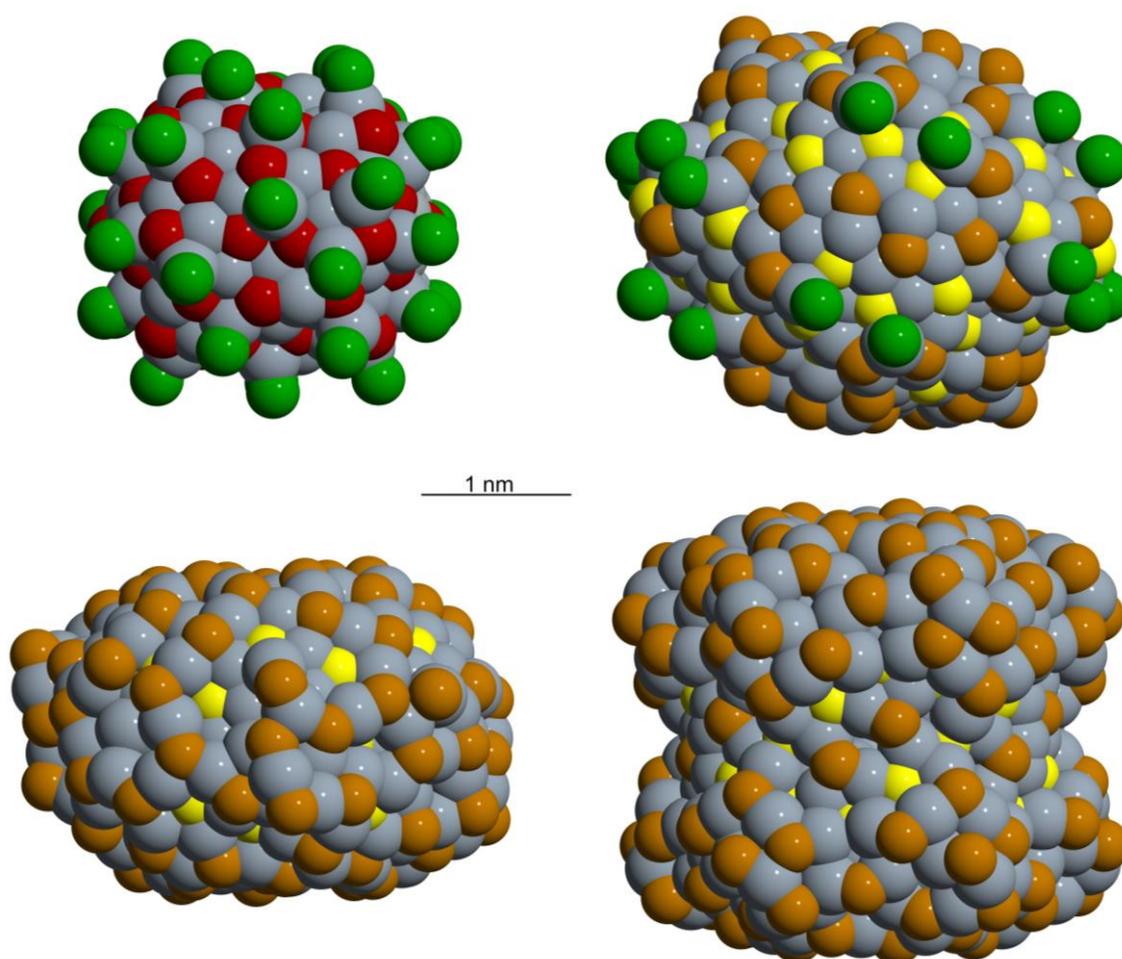


Abbildung 5: oben links: Kalottenmodell der Ag-Se-P-Teilstruktur von **1**; oben rechts: Kalottenmodell der Ag-S-P-Teilstruktur von **2**; unten links: Kalottenmodell der Ag-S-Teilstruktur von **3**; unten rechts: Kalottenmodell der Ag-S-Teilstruktur von **4**; Ag-Atome (graublau), Se-Atome (rot), S-Atome der SfBu^{1-} -Gruppen (orange), S^{2-} (gelb).

- [1] a) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 993–995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 993–995; b) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *10b*, 1300–1320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1277–1297; c) D. Fenske, in *Clusters and Colloids, From Theory to Applications*, ed. G. Schmid, VCH Weinheim **1994**.
- [2] a) H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1364–1367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1303–1306; b) D. Fenske, H. Krautscheid, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 799–801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 796–798; c) S. Dehnen, A. Schäfer, R. Ahlrichs, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 429–435; d) S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 786–790; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 746–750; e) S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 279–317; f) D. Fenske, in *Nanoparticles, From Theorie to Application*, ed. G. Schmid, VCH Weinheim **2004**.
- [3] a) X. J. Wang, T. Langetepe, C. Persau, B. S. Kang, G. S. Sheldrick, D. Fenske, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3972–3977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3818–3822; b) D. Fenske, C. Persau, S. Dehnen, C. E. Anson, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 309–313; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 305–309; c) D. Fenske, C. E. Anson, A. Eichhöfer, O. Fuhr, A. Ingendoh, C. Persau, C. Richert, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5376–5381; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3932–3936.
- [4] a) G. A. Wiggers, *Am. Mineral.* **1971**, *56*, 1882–1888; b) Z. G. Pinsker, C. Chiang Ling, R. M. Imamov, E. L. Lapidus, *Sov. Phys. Crystallogr.* (Engl. Transl.) **1965**, *7*, 225–233; c) F. C. Kracek, *Trans. Am. Geophys. Union* **1946**, *27*, 364; d) S. Djurle, *Acta Chem. Scand.* **1958**, *12*, 1427; e) P. Rahlfs, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1936**, *31*, 157–194; f) E. Rickert, *Z. Phys. Chem.* **1960**, *24*, 418–421; g) A. Böttcher, G. Haase, H. Treupel, *Z. Angew. Phys.* **1955**, *7*, 478–487; h) P. Junod, *Helv. Phys. Acta* **1959**, *32*, 567–600; i) A. J. Früh, *Z. Kristallogr.* **1958**, *110*, 136–144.
- [5] a) R. Ahlrichs, D. Fenske, A. Rothenberger, S. Wieber, C. Schrod, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 112–1129; b) R. Ahlrichs, D. Fenske, M. McPartlin, A. Rothenberger, C. Schrod, S. Wieber, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4001–4005; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3932–3936; c) R. Ahlrichs, C. E. Anson, R. Clérac, D. Fenske, A. Rothenberger, M. Sierka, S. Wieber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2933–2936.
- [6] J. Maier, *Solid State Ionics* **2002**, 154–155; 291–301; J. Maier, *Solid State Ionics* **2002**, *148*, 367–374; W. Münch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 264–269.
- [7] Röntgenstrukturanalyse: Datensammlung: Stoe IPDS 2, MoK α -Strahlung bzw. Stoe IPDS 2, Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0.8000 \text{ \AA}$), Absorptionskorrektur (Habit), Verfeinerung und Strukturlösung (SHELX97, SHELXD). CCDC 660926 bis CCDC 660929 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Center über www.ccdc.cam.ac.uk/datarequest/cif zu erhalten.
- 1:** C₅₇₆H₅₀₄Ag₁₅₄P₃₆Se₇₇ · 8CHCl₃; T = 150 K, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n* (Nr. 14), Z = 4, a = 5270.4 (6), b) 3270.1 (2), c = 5421,9 (5), $\beta = 98.85$ (1), V = 92332.5 · 10⁶ pm³, F(000) = 58560, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.33 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 38^\circ$, 269926 Reflexe, davon 72624 unabhängig und 47986 mit I > 2 σ (I), R_{int} = 0.117; R σ = 0.091. 3674 Parameter (Ag, Se, P: anisotrop, C: isotrop,

Phenylgruppen wurden als starre Gruppen verfeinert. Ag1–Ag152 wurden mit voller Besetzung, Ag153–Ag164 als teilbesetzte Ag-Atome verfeinert. Abbrucheffekte in der Nähe der Ag-Atome (Abstand ~ 10 pm) mit etwa $5 \text{ e}/\text{Å}^3$ Restelektronendichte wurden als teilbesetzte Ag-Atome (Ag-Ag) verfeinert. $R_1 = 0.098$, $wR_2 = 0.250$.

2: $\text{C}_{564}\text{H}_{852}\text{Ag}_{320}\text{P}_{24}\text{S}_{190} \cdot 2 \text{ Toluol}$, $T = 100 \text{ K}$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), $Z = 4$, $a = 4769.7(9)$, $b = 5025.2(10)$, $c = 5665.3(11) \text{ pm}$, $V = 135789.8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $F(000) = 90640$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.83 \text{ mm}^{-1}$, $2 \theta_{\text{max}} = 41.6^\circ$, 299136 Reflexe, davon 142157 unabhängig und 103936 mit $I > 2\sigma(I)$ $R_{\text{int}} = 0.1582$; $R_\sigma = 0.1228$. 638 Parameter (Ag, P, S: anisotrop, C: isotrop), ein Teil der tBu- und Phenylgruppen wurde als starre Gruppe verfeinert. $R_1 = 0.0786$, $wR_2 = 0.2230$, Flack-Parameter = 0.03(3). Abbrucheffekte (S189–S196) wurden als S-Atome verfeinert. Sie befinden sich im Abstand von 10–15 pm von Ag-Atomen.

3: $\text{C}_{480}\text{H}_{1056}\text{S}_{224}\text{Ag}_{352}$, $T = 140 \text{ K}$, monoklin, Raumgruppe Cc (Nr. 9), $Z = 4$, $a = 2875.4(6)$, $b = 6572.9(13)$, $c = 5848.9(11) \text{ pm}$, $\beta = 96.89(3)^\circ$, $V = 109743.4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.61 \text{ mm}^{-1}$, $2 \theta_{\text{max}} = 37^\circ$, 57968 Reflexe, davon 32611 mit $I > 2\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0.085$, $R_\sigma = 0.045$. 5086 Parameter (Ag, S: anisotrop, C: isotrop). $R_1 = 0.108$, $wR_2 = 0.28$. S1–S96 sind S-Atome der $\text{StC}_5\text{H}_{11}$ -Gruppen. S97–S220 sind S-Atome der S^{2-} -Ionen, S300–S311 fehlgeordnete S-Lagen. Ag1–Ag342 wurden als vollbesetzte Ag-Lagen, Ag343–Ag355 als fehlgeordnete Ag-Lagen verfeinert.

4: $\text{C}_{570}\text{H}_{1254}\text{Ag}_{490}\text{S}_{302}$, $T = 100 \text{ K}$, trigonal, Raumgruppe $P3_221$ (Nr. 154), $Z = 3$, $a = 3525.3(1)$, $b = 3525.3(1)$, $c = 9789.4(6) \text{ pm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 105364.4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $F(000) = 97608$, $\lambda = 0.8000 \text{ Å}$, $\mu = 7.12 \text{ mm}^{-1}$, $2 \theta_{\text{max}} = 36^\circ$, 142128 Reflexe, davon 41927 unabhängig und 34549 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R_{\text{int}} = 0.121$, $R_\sigma = 0.095$, 3622 Parameter (Ag, S: anisotrop, C: isotrop), $R_1 = 0.110$, $wR_2 = 0.275$. Ag1–Ag226 wurden mit voller Besetzung, Ag227–Ag253 als teilbesetzte Lagen verfeinert, S1–S149 sind die S-Atome der $\text{StC}_5\text{H}_{11}^-$ (S1–S57) bzw. S^{2-} -Ionen. Ohne die fehlgeordneten S200–S227 verschlechtert sind R_1 auf 0.115.

[8] Bisher konnte die Struktur nur bis zu einem R-Wert von $R_1 = 0.17$ verfeinert werden. Die Gitterkonstanten (100 K) betragen: $a = 3677.5(2)$; $b = 5953.9(2)$; $c = 6239.9(3) \text{ pm}$, $\beta = 93.93(2)^\circ$, $V = 136300 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, Raumgruppe Cc (Nr. 7).

[9] D. Fenske, N. Zhu, T. Langetepe, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2783–2788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2640–2644.

[10] Dazu wurde ein Kohlenstoff-Netz in eine sehr verdünnte Lösung des Clusters eingetaucht und unter Schutzgas in das Elektronenmikroskop eingeführt.

[11] Für die Analyse wurden die Kristalle zunächst im Vakuum vom mitkristallisierenden Lösungsmittel befreit. Elementaranalyse (%) für $[\text{Ag}_{490}\text{S}_{188}(\text{StC}_5\text{H}_{11})_{114}]$: ber C9.69; H1.79, Ag74.81, S13.21, gef. C9.76, H1.01, S12.82.

[12] Zur Aufnahme der Massenspektren wurde das MALDI-TOF-Spektrometer Applied Biosystems Voyager System 6059 verwendet. Als Matrix wurde 2-Hydroxybenzoesäure eingesetzt. Je nach Einstellung der Geräteparameter erkennt man eine mehr oder weniger breite Verteilung der Massen der Molekülionen.

[13] G. A. Khitrov., G. F. Strouse, *J. Am Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10465–10469.