

ständiges Lösen der Komplexe sicherzustellen. Anschließend wurde das Fläschchen bei  $-35^{\circ}\text{C}$  im Gefrierschrank aufbewahrt, wobei die Lösung intensiv violett wurde. Innerhalb mehrerer Stunden bildeten sich Kristalle von dunkelviolett 17 (158.9 mg, 75.6%). Für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle wurden durch Umkristallisieren aus argongespültem Diethylether in einem isolierten Kolben beim langsamen Abkühlen auf  $-35^{\circ}\text{C}$  erhalten.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $-40^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 14.20$  ( $\Delta\nu_{1/2} = 75$  Hz, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 13.95 ( $\Delta\nu_{1/2} = 35$  Hz, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.95 ( $\Delta\nu_{1/2} = 17$  Hz, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 8.65 ( $\Delta\nu_{1/2} = 36$  Hz, 54H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 6.10 ( $\Delta\nu_{1/2} = 21$  Hz, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 4.84 ( $\Delta\nu_{1/2} = 36$  Hz, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $\mu_{\text{eff}}$  (Evans' Methode, 300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $-76^{\circ}\text{C}$ ) = 2.08, (SQUID-Methode, 5–300 K) =  $1.75 \mu_B$ .

Eingegangen am 27. Juni 1996 [Z9263]

**Stichworte:** Atomtransferreaktionen • Molybdän • N-Liganden • P-Liganden

- [1] L. K. Woo, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1125.
- [2] L. K. Woo, J. G. Goll, D. J. Czaplá, J. A. Hays, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8478.
- [3] C. E. Laplaza, A. R. Johnson, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 709.
- [4] C. E. Laplaza, A. L. Odom, W. M. Davis, C. C. Cummins, J. D. Protasiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4999.
- [5] C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science* **1995**, 268, 861.
- [6] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2042.
- [7] C. E. Laplaza, M. J. A. Johnson, J. Peters, A. L. Odom, E. Kim, C. C. Cummins, G. N. George, I. J. Pickering, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8623.
- [8] D. M.-T. Chan, M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, N. S. Marchant, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4170.
- [9] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, C. A. Murillo, W. W. Reichert, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1801.
- [10] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Oxford University Press, New York, **1993**.
- [11] Strukturanalyse von 7: Kristalle einer Fraktion, die aus Diethylether erhalten worden war, wurden mit Paratone-N-Öl (Exxon) bedeckt. Ein schwarzes Parallelepiped mit den ungefähren Abmessungen  $0.40 \times 0.40 \times 0.12$  mm wurde zur Strukturanalyse ausgewählt. Kristalldaten:  $a = 16.0996(10)$ ,  $c = 13.5646(9)$  Å,  $V = 3044.9(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 3$ , Raumgruppe  $R3$ ,  $\mu = 1.369$  mm<sup>-1</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.369$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1299$ . Datensammlung auf einem Siemens-Plattengoniometer mit einem CCD-Detektor bei 188(2) K,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å); 4238 Reflexe wurden im Bereich  $-17 \leq h \leq 16$ ,  $-17 \leq k \leq 17$  und  $-8 \leq l \leq 15$  gesammelt, von denen 1604 unabhängig waren ( $R_{\text{int}} = 0.1218$ ). Der Auslöschungskoeffizient betrug 0.0029(6). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden und Standard-Differenz-Fourier-Techniken gelöst. Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung, basierend auf  $F^2$ , konvergierte bei  $R_1 = 0.0692$  und  $wR_2 = 0.1741$ ; GOF = 1.210, basierend auf  $I > 2\sigma(I)$ . Die Dimethylaminosubstituenten weisen eine Rotationsfehlordnung auf. Die Verfeinerung der Besetzungszahlen lieferte Werte nahe 0.67 und 0.33 für die  $\text{C}_3\text{N}$ -Ebene ungefähr parallel bzw. senkrecht zur dreizähligen kristallographischen Achse. Für die abschließende Verfeinerung wurden diese Besetzungszahlen verwendet. Alle Nichtwasserstoffatome, ausgenommen die, die an der Fehlordnung beteiligt sind (C(21)–C(24)), wurden anisotrop verfeinert, und die Wasserstoffatome wurden auf berechnete Lagen positioniert ( $d(\text{C-H}) = 0.96$  Å). Die maximale/minimale Restelektronendichte in der letzten Differenzkarte betrug  $0.992 / -0.966$  e Å<sup>-3</sup> [28].
- [12] F. Weller, W. Liebelt, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 484, 124.
- [13] T. Godemeyer, F. Weller, K. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 554, 92.
- [14] A. R. Johnson, P. W. Wanandi, C. C. Cummins, W. M. Davis, *Organometallics* **1994**, 13, 2907.
- [15] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Organometallics* **1995**, 14, 577.
- [16] M. H. Chisholm, W. Reichert, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1249.
- [17] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, B. A. Frenz, W. W. Reichert, L. W. Shive, B. R. Stults, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4469.
- [18] M. H. Chisholm, D. A. Haitko, C. A. Murillo, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 51.
- [19] Strukturanalyse eines Cokristalls aus 13 und 14: Kristallauswahl, Datensammlung und Strukturlösung analog wie bei 7, ungefähre Kristallabmessungen  $0.44 \times 0.35 \times 0.18$  mm,  $T = 149(2)$  K. Kristalldaten:  $a = 8.4348(6)$ ,  $b = 8.4876(6)$ ,  $c = 14.9795(11)$  Å,  $\alpha = 102.791(2)$ ,  $\beta = 92.055(2)$ ,  $\gamma = 97.331(2)^{\circ}$ ,  $V = 1034.96(13)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $\mu = 1.215$  mm<sup>-1</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.487$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 475$ . 4271 Reflexe wurden im Bereich  $-9 \leq h \leq 9$ ,  $-9 \leq k \leq 9$  und  $-9 \leq l \leq 16$  gesammelt, von denen 2922 unabhängig waren ( $R_{\text{int}} = 0.0471$ ). Verwendete Korrekturen: Lorentz, Polarisation und Absorption (semiempirisch,  $T_{\text{max}}$  und  $T_{\text{min}}$  betragen 0.1980 bzw. 0.1469).  $R_1 = 0.0671$ ,  $wR_2 = 0.1419$ ; GOF = 1.238, basierend auf  $I > 2\sigma(I)$ . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome auf berechnete Lagen positioniert ( $d(\text{C-H}) = 0.96$  Å). Die maximale/minimale Restelektronendichte in der letzten Differenzkarte betrug  $2.286 / -0.934$  e Å<sup>-3</sup> [28].

- [20] N. Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2044.
- [21] M. Scheer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2151; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1997.
- [22] M. C. Fermin, J. W. Ho, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6033.
- [23] Strukturanalyse von 17: Kristallauswahl, Datensammlung und Strukturlösung analog wie bei 7, ungefähre Kristallabmessungen  $0.40 \times 0.25 \times 0.20$  mm,  $T = 205(2)$  K. Kristalldaten:  $a = 15.5200(9)$ ,  $b = 10.5063(6)$ ,  $c = 19.0840(11)$  Å,  $\beta = 103.2180(10)^{\circ}$ ,  $V = 3029.4(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $\mu = 0.480$  mm<sup>-1</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.219$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1170$ . 11621 Reflexe wurden im Bereich  $-17 \leq h \leq 15$ ,  $-11 \leq k \leq 11$  und  $-21 \leq l \leq 20$  gesammelt, von denen 4331 unabhängig waren ( $R_{\text{int}} = 0.0434$ ). Verwendete Korrekturen: Lorentz, Polarisation, Extinktion (0.0045(12)) und Absorption (semiempirisch,  $T_{\text{max}}$  und  $T_{\text{min}}$  betragen 0.1766 bzw. 0.1342).  $R_1 = 0.0756$ ,  $wR_2 = 0.2121$ ; GOF = 1.177, basierend auf  $I > 2\sigma(I)$ . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome auf berechnete Lagen positioniert ( $d(\text{C-H}) = 0.96$  Å). Die maximale/minimale Restelektronendichte in der letzten Differenzkarte betrug  $3.079 / -0.437$  e Å<sup>-3</sup> [28].
- [24] J. R. Dilworth, J. Zubietta, *Inorg. Synth.* **1986**, 24, 193.
- [25] R. Poli, H. D. Mui, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2446.
- [26] P. Hofacker, C. Friebe, K. Dehnicke, P. Bäuml, W. Hiller, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 1161.
- [27] I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2330.
- [28] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-405951 (17), -405952 (7) und -405953 (13/14-Cokristall) angefordert werden.

## Herstellung und Isolierung eines Homodimers aus CdSe-Nanokristallen\*\*

Xiaogang Peng, Troy E. Wilson, A. Paul Alivisatos\* und Peter G. Schultz\*

Anorganische Nanokristalle bieten eine Möglichkeit, die Entwicklung grundlegender Eigenschaften auf dem Weg von isolierten Atomen zu voluminösen Feststoffen zu verfolgen.<sup>[1]</sup> In jüngster Zeit wurden nicht nur isolierte Nanoteilchen, sondern auch Systeme gekoppelter Quantenpunkte untersucht.<sup>[2–6]</sup> Für das Verständnis des kollektiven Verhaltens verknüpfter Nanoteilchen sind verlässliche Synthesemethoden zur Aggregation und Organisation ligandenstabilisierter Nanoteilchen Voraussetzung. Einige Methoden zur Organisation anorganischer Nanoteilchen wurden beschrieben, z. B. die Herstellung kokolloider Suspensionen,<sup>[3]</sup> die chemische Kupplung,<sup>[4]</sup> die Verwendung organischer Monoschichten<sup>[5]</sup> und die Kristallisation.<sup>[6]</sup> Wir haben naßchemische Verfahren zur Synthese und Charakterisierung von Metall- und Halbleiter-Nanoteilchen mit Strukturen höherer Ordnung untersucht und beschreiben hier die Herstel-

[\*] Prof. Dr. A. P. Alivisatos, Dr. X. Peng

Department of Chemistry  
University of California  
and  
Molecular Design Institute  
Lawrence Berkeley National Laboratory  
Berkeley, CA 94720 (USA)  
Telefax: Int. + 510/642-6911

Prof. Dr. P. G. Schultz, T. E. Wilson  
Howard Hughes Medical Institute  
Department of Chemistry  
University of California  
Berkeley, CA 94710 (USA)

[\*\*] Wir danken den Mitarbeitern des Robert Ogg Electron Microscopy Laboratory der University of California, Berkeley. Diese Arbeit wurde gefördert vom Office of Naval Research (No. N00014-95-F-0099) und vom Direktor des Office of Energy Research, Office of Basic Energy Research, Division of Materials Sciences des U. S. Department of Energy (No. DE-AC03-76SF00098). P. G. S. ist Mitarbeiter des Howard Hughes Medical Institute. T. E. W. dankt dem Howard Hughes Medical Institute und der Fannie and John Hertz Foundation für Promotionsstipendien.

lung und Isolierung eines verbrückten, stabilen Homodimers aus Cadmiumselenid(CdSe)-Nanokristallen. Im Unterschied zu der von uns entwickelten Methode<sup>[7]</sup> zur Organisation von Nanokristallen mit DNA könnten mit dem hier beschriebenen Verfahren nanokristalline Aggregate naßchemisch hergestellt werden, wobei die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen durch die Länge und die Zusammensetzung organischer Linker oder „Bindungen“ kontrolliert werden.

Die Verknüpfung anorganischer Nanoteilchen durch organische Liganden wurde mehrfach beschrieben.<sup>[4]</sup> Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM-Aufnahmen) lassen darauf schließen, daß die Produkte aus Aggregaten mit einer unterschiedlichen Zahl von Teilchen bestehen.<sup>[3b, 4]</sup> Diese früheren Studien werden durch die hier beschriebene Isolierung eines spezifischen, stabilen „nanokristallinen Moleküls“ erweitert. Um „nanokristalline Moleküle“ aus einer komplexen Mischung isolieren zu können, müssen die ebenfalls nanokristallinen Ausgangsverbindungen monodispers sein, eine Voraussetzung, die bei einigen kürzlich beschriebenen Synthesen erfüllt war.<sup>[6d, 8]</sup> Wir verwendeten CdSe-Nanokristalle für unsere Studien, da diese relativ gut untersucht sind.

Monodisperse und hochkristalline CdSe-Nanokristalle, passiviert mit Trioctylphosphanoxid (CdSe-TOPO), wurden in einem Hochtemperaturverfahren im Gramm-Maßstab synthetisiert.<sup>[8b, 8c]</sup> Die CdSe-TOPO-Nanokristalle waren in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol leicht zu handhaben. Allerdings sind die TOPO-Moleküle nicht sehr stark an die Nanokristalle gebunden und können durch polare Lösungsmittel wie Methanol entfernt werden.<sup>[8b]</sup> Da zur Herstellung und Reinigung von Aggregaten aus CdSe-Nanokristallen eine robuste Ligandensphäre erforderlich ist, wurde das Bindungsverhalten anderer Liganden gegenüber CdSe untersucht (z. B. von Phenolen, Carbonsäuren,

Aminen, Hydrazinen, Acylhydraziden, Phosphanen, Thiolen und Thiolensäuren). Wurde CdSe-TOPO bei höheren Temperaturen mit Thiolen (oder Acylhydraziden) behandelt (Abb. 1), die eine polare Endgruppe aufwiesen, so waren die Oberflächen der CdSe-Nanoteilchen anschließend gleichmäßig mit Liganden bedeckt. Die CdSe-Nanokristalle mit Thiolüberzug waren stabil und löslich in Wasser und Methanol, allerdings wenig löslich in Ethanol, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid sowie empfindlich gegenüber Photooxidation. Die mit Hydraziden überzogenen Nanokristalle waren ebenfalls stabil in diesen Lösungsmitteln (unter basischen Bedingungen), zersetzten sich aber allmählich in Wasser.

Die thiolpassivierten Halbleiterteilchen (CdSe-1) wurden bei höheren Temperaturen und höherem pH-Wert durch die Zugabe des Bis(acylhydrazids) **2** verknüpft (Abb. 1). Unlösliche Aggregate wurden durch Zentrifugieren entfernt. Nach größenselektiver Fällung wurde das homodimere CdSe-3 als Pulver isoliert, das leicht wieder gelöst werden konnte. Die CdSe-3-Homodimere wurden durch TEM charakterisiert (Abb. 2) und mit ihren monomeren Vorläufern verglichen. Das ungereinigte Gemisch der Kupplung enthielt, nachdem durch Zentrifugieren die Aggregate mit den höchsten Molekülmassen entfernt worden waren, dimere, trimere und multimer Aggregate (Abb. 2B). Aus Abbildung 2C wird die erhöhte Reinheit des CdSe-3-Homodimers nach wiederholten größenselektiven Fällungen aus MeOH/Et<sub>2</sub>O deutlich: Die Proben waren stark mit dem Homodimer angereichert (Monomer:Dimer:Trimer ca. 2:7:1). Der Abstand zwischen zwei CdSe-Zentren in den CdSe-3-Proben (Abb. 2C) liegt reproduzierbar bei etwa einem Viertel des Teilchendurchmessers. Dieser Abstand ist in Einklang mit den physikalischen Abmessungen des starren Bis(acylhydrazids) **2**, die durch Molecular-Modeling-Methoden ermittelt wurden.

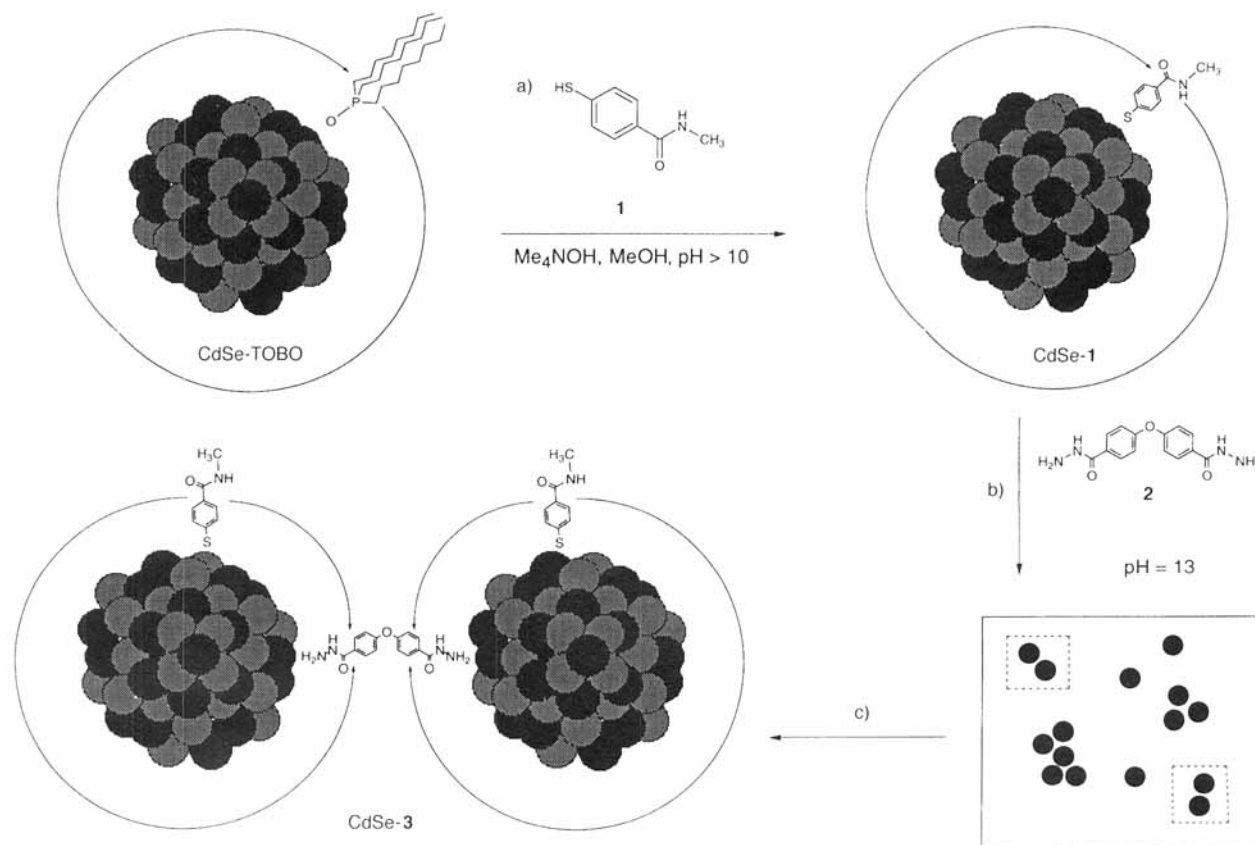


Abb. 1. Herstellung der Homodimere aus CdSe-Nanokristallen: a) Passivierung mit *N*-Methyl-4-mercaptobenzamid (MBAA) **1**, b) Verknüpfung mit **2** und c) größenselektive Fällung bei pH > 10.

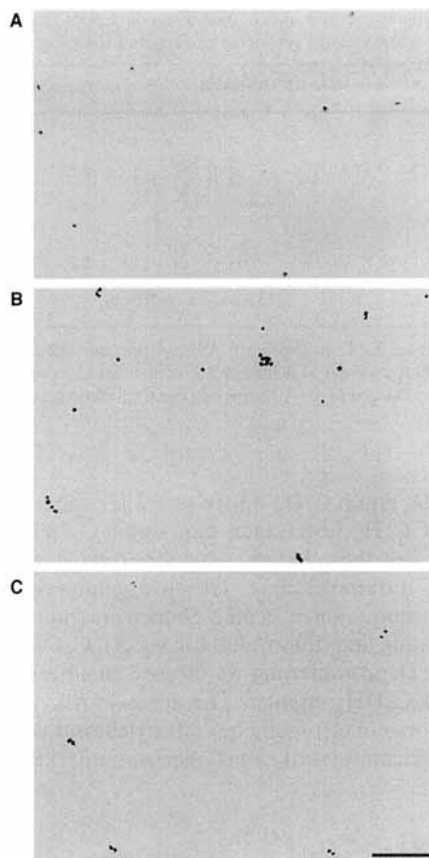


Abb. 2. TEM-Aufnahmen von 4.0 nm großen CdSe-Nanoteilchen auf einem amorphen Kohlenstoffsubstrat: A) Monomere, mit **1** passivierte CdSe-Teilchen, B) Aggregate von CdSe-Nanoteilchen, die durch das Bis(acylhydrazid) **2** verknüpft und durch Zentrifugieren gereinigt wurden, C) eine mit CdSe-**3** angereicherte Probe, die durch wiederholte größenselektive Fällung bis fast zur Homogenität gereinigt wurde (Länge des Balkens  $\pm$  50 nm).

Die TEM-Aufnahmen der ungereinigten CdSe-Aggregate (Abb. 2B) ähneln qualitativ denen von früher beschriebenen cokolloidalen Systemen<sup>[3]</sup> und Aggregaten, die mit niedermolekularen Kupplungsreagentien<sup>[4]</sup> hergestellt wurden. Die CdSe-**3**-Homodimere können allerdings als diskrete, homogene und lösliche „Nanomoleküle“ isoliert werden (Abb. 2C).<sup>[9]</sup> Durch geschickte Wahl der strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Linker (Abstand, Energie der angeregten Zustände, Bindungsordnung) sollten die Wechselwirkungen zwischen einer Vielzahl von Dimeren halbleitender, metallischer oder isolierender Nanoteilchen verändert werden können. Diese Ergebnisse auf andere anorganische Materialien auszudehnen sowie die physikalischen Eigenschaften der Homodimere zu studieren ist Ziel laufender Untersuchungen.

### Experimentelles

**1:** 4-(Methylthio)benzoesäure wurde mit Thionylchlorid in Dichlorethan unter Rückfluß erhitzt und anschließend in THF mit *N*-Methylamin umgesetzt. Das entstehende Arylmethylsulfid wurde in das Arylmercaptan **1** umgewandelt [10].

**2:** Herstellung durch Hydrazinolyse von 4,4'-Oxybis(methylbenzoat) bei 65 °C in einer 50%igen Lösung von Hydrazin in MeOH, Reinigung durch Umkristallisieren aus EtOAc. **1** und **2** lieferten befriedigende spektroskopische und analytische Daten.

**CdSe-1:** Mit **1** passivierte Nanokristalle wurden durch Mischen von 2 Äquiv. **1** (berechnet aus Menge und Teilchengröße) und 30 mg CdSe-TOPO in 20 mL MeOH unter Argon hergestellt. Nach dem Einstellen des pH-Werts auf 10 durch Zugabe von Tetramethylammoniumhydroxid wurde das Gemisch 6 h auf 57 °C erwärmt. Die thiopassivierten CdSe-Nanoteilchen wurden durch mehrfaches Füllen mit THF und Wiederauflösen durch MeOH-Zugabe gereinigt. Das Ausmaß der Ligan-

densubstitution und der Bedeckungsgrad der Oberfläche wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch und durch Elementaranalysen ermittelt. Unter Ausschluß von Licht und Sauerstoff sind die Teilchen im festen Zustand und in Lösung mehrere Wochen stabil.

**CdSe-3:** Eine Probe von CdSe-**1** wurde in MeOH unter Argon gelöst. Durch Zugabe von Tetramethylammoniumhydroxid wurde der pH-Wert auf 13 eingestellt; 0.5 Äquiv. **2** wurden zugegeben und das Gemisch 12 h auf 57 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag durch Zentrifugieren entfernt. Zur überstehenden Lösung wurde so lange Et<sub>3</sub>N in Et<sub>2</sub>O (ca. 0.5 M) gegeben, bis eine Trübung auftrat. Der CdSe-**3**-Niederschlag wurde abzentrifugiert und in einer Lösung von **1** in Methanol (0.2 M) gelöst (pH-Wert = 10, mit Tetramethylammoniumhydroxid eingestellt).

Für die TEM-Aufnahmen (Jeol-100CX, 80 kV) wurden verdünnte Lösungen der CdSe-**3**-Homodimere in MeOH auf mit Kohlenstoff überzogene Kupfernetze (400 mesh) aufgetragen, die zuvor 30 s bei 50 mTorr in einem Argonplasma ausgeglüht worden waren. Die CdSe-Nanokristalle wurden durch UV/Vis- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie, TEM sowie Röntgenbeugung charakterisiert.

Eingegangen am 21. August 1996 [Z 9494]

**Stichworte:** Cadmium · Nanostrukturen · Selen

- [1] a) A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, 271, 933; b) H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 41; c) M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1990**, 41, 477; d) A. Henglein, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1861.
- [2] F. R. Waugh, M. J. Berry, D. J. Mar, R. M. Westervelt, K. L. Campman, A. C. Gossard, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 705;
- [3] a) L. Spanhel, H. Weller, A. Henglein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6632; b) K. R. Gopidas, M. Bohorquez, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 6435.
- [4] a) D. Lawless, S. Kapoor, D. Meisel, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10329; b) M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. J. Kiely, *Adv. Mat.* **1995**, 7, 795; c) S. A. Majetich, A. C. Carter, R. D. McCulough, J. Seth, J. A. Belot, *Z. Phys. D* **1993**, 26, 210; d) H. Noglik, W. Pietro, *J. Chem. Mat.* **1995**, 7, 1333.
- [5] a) S. Peschel, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1442; b) J. H. Fendler, F. C. Meldrum, *Adv. Mat.* **1995**, 7, 607; c) V. L. Colvin, A. N. Goldstein, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5221; d) X. Peng, Y. Zhang, J. Yang, B. Zou, L. Xiao, T. Li, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3412; e) R. P. Andres, T. Bein, M. Dorogi, S. Feng, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, W. Mahoney, R. G. Osifchin, R. Reifenberger, *Science* **1996**, 272, 1323.
- [6] a) C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Science* **1995**, 270, 1335; b) T. Vossmeier, G. Reck, L. Katsikas, E. T. K. Haupt, B. Schulz, H. Weller, *ibid.* **1995**, 267, 1476; c) N. Herron, J. C. Calabrese, W. E. Farneth, Y. Wang, *ibid.* **1993**, 259, 1426; d) R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murphy, I. Verman, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landman, *Adv. Mat.* **1996**, 8, 428; e) M. D. Bentzon, J. von Wöhring, S. Morup, A. Tholen, C. J. W. Koch, *Philos. Mag. B* **1989**, 60, 169.
- [7] A. P. Alivisatos, K. P. Johnsson, X. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. Schultz, *Nature* **1996**, 382, 609.
- [8] a) A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, A. V. Kadvanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A. P. Alivisatos, R. H. Wolters, C. C. Arnold, J. R. Heath, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 7212; b) C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706; c) J. E. B. Katari, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4109.
- [9] Bei Versuchen mit reinen, difunktionellen Liganden wie Dithiolen, Dihydraziden oder Thiolhydraziden als Linkern entstanden unlösliche Aggregate.
- [10] R. N. Young, J. Y. Gauthier, W. Coombs, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1753.