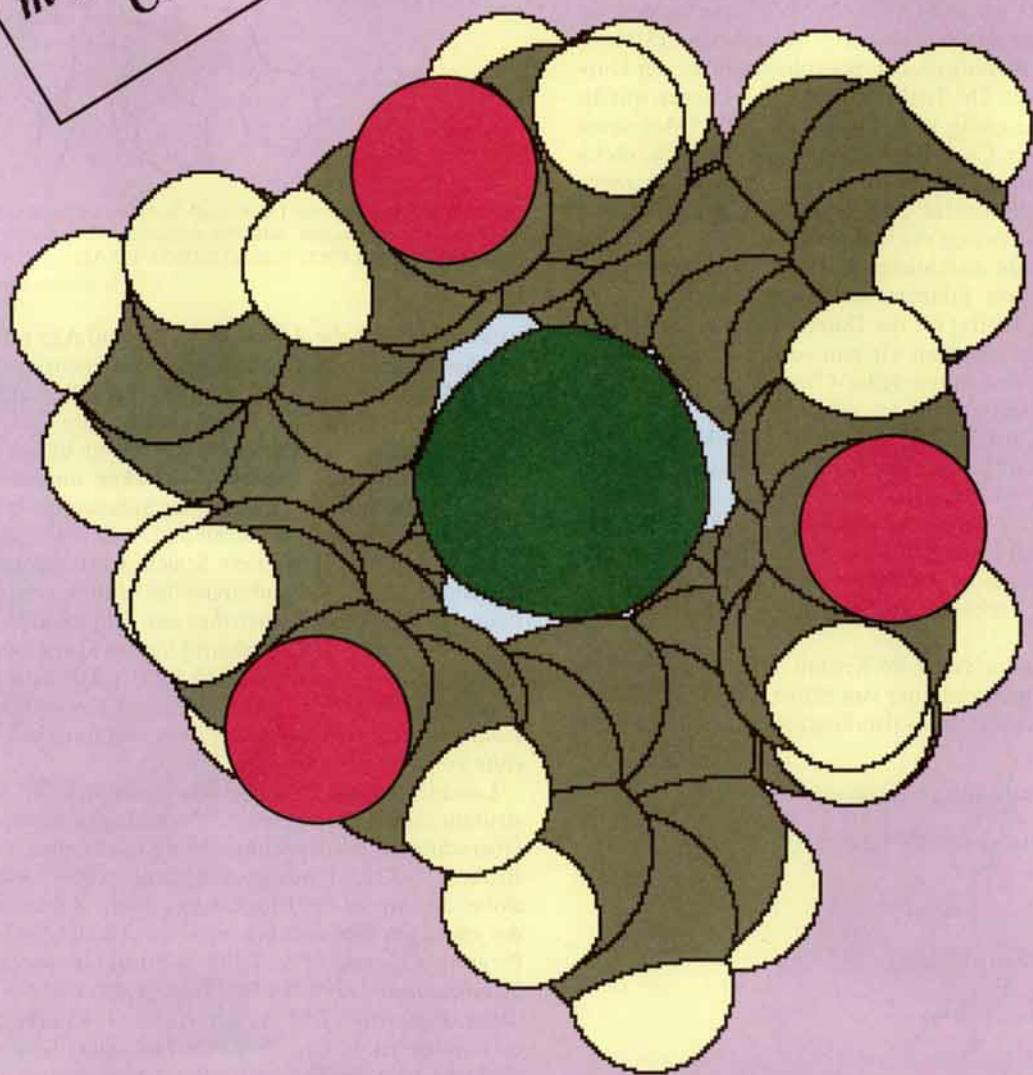


maßgeschneidertes  
Chemzym



Die gezielt entwickelten Lewis-sauren Rezeptoren ATPH und *p*-F-ATPH (Kalottenmodell gezeigt) ermöglichen eine früher unerreichte Stereoselektivitätssteuerung bei radikalischen Cyclisierungen sowie die konjugierte Addition von Allyllithiumreagentien an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde. Mehr über diese faszinierenden Reaktionen berichten K. Maruoka et al. auf den Seiten 1230 ff. ATPH = Aluminiumtris(2,6-diphenylphenolat).

## Vielkernige Silbertellurolatkomplexe: von isolierten Clustereinheiten zu ausgedehnten, vielkernigen Ketten\*\*

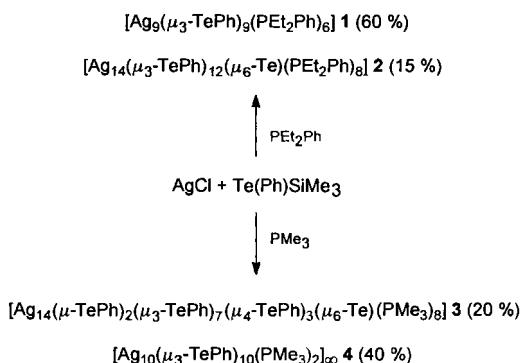
John F. Corrigan, Dieter Fenske\* und William P. Power

Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Chemie von Übergangsmetallselenolat- und -tellurolatkomplexen ist ein aufblühendes Forschungsgebiet, wie kürzlich in einem Übersichtsartikel von Arnold<sup>[1]</sup> veranschaulicht wurde. Dennoch ist ihre Bedeutung für die Synthese großer Clusterverbindungen praktisch nicht erforscht. Wir untersuchten bereits die Eignung der zweifach silylierten Reagentien  $E(SiMe_3)_2$  ( $E = S, Se$ ) für die Bildung großer, phosphanstabilisierter Kupferchalkogenidcluster. Die Triebkraft dieser Reaktionen war die Bildung und Eliminierung von  $SiMe_3X$  ( $X = Cl, OAc$ ) sowie das Knüpfen starker Cu-E-Bindungen.<sup>[2]</sup> Der Versuch, dieses Synthesekonzept auf Silber zu übertragen, war bisher wenig erfolgreich, da anstelle der mit  $PR_3$ -Liganden (kinetisch) stabilisierten Moleküle bevorzugt die binären Silberchalkogenide gebildet werden, welche anschließend aus der Reaktionslösung ausfallen. Vor kurzem konnten wir zeigen, daß sich Alkyltellurolatliganden ( $TenBu$ ) für die Darstellung von Ag-Te-Clustern eignen.<sup>[3]</sup> Hier berichten wir nun von ersten Ergebnissen bei der Synthese von Silber-Tellur-Clusterkomplexen durch Umsetzungen mit  $Te(Ph)SiMe_3$ .

Im Gegensatz zu analogen Reaktionen mit  $E(SiMe_3)_2$  bleiben Lösungen von  $AgCl/PR_3$  bei Raumtemperatur homogen, wenn man  $Te(Ph)SiMe_3$  als Reagens verwendet. Die Zugabe eines Moläquivalents  $Te(Ph)SiMe_3$  zu  $AgCl:PEt_2Ph$  (1:2) führt zur Bildung einer gelben Lösung, aus der leuchtend gelbe Kristallplättchen der Verbindung **1** und Polyeder der Verbindung **2** mit der gleichen Farbe in guten Ausbeuten kristallisieren (Schema 1).

Die Molekülstruktur von **1** im Kristall (Abb. 1) besteht aus einer schichtartigen Anordnung von Silber und Tellur.<sup>[4]</sup> Der Cluster befindet sich auf einer kristallographischen dreizähligen



Schema 1. Die Formeln für **1**–**4** geben hier lediglich die  $Ag:TeR:PR_3$ -Verhältnisse an.

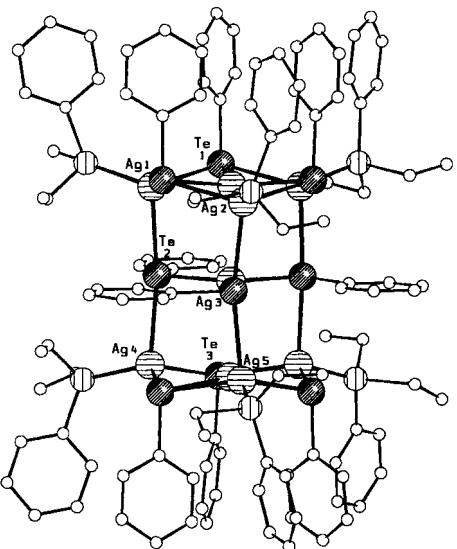


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Te-Atome werden durch dunkle Kreise, Ag-Atome mit horizontaler Schraffur dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å]: Te1, 3-Ag 2.867(1)–2.879(2); Te2-Ag3 2.731(1); Te2-Ag1, 4 2.931(2)–2.932(2).

Achse, die durch die Atome Ag2, Ag3 und Ag5 verläuft. Abgesehen von der relativen Orientierung der Phenylgruppen an Te1 und Te3 läßt sich außerdem eine (nichtkristallographische) SpiegelEbene in der Mitte des Moleküls erkennen. Die „obere“ und „untere“ Schicht besteht aus je vier Silber- und drei Telluratomen, wobei letztere stets als  $\mu_3$ -Brücken fungieren ( $Te-Ag = 2.867(1)–2.879(2)$  Å). Drei der vier Silberatome binden zusätzlich an einen Phosphanliganden und erreichen so eine tetraedrische Umgebung. Die mittlere Schicht wird von einer planaren Anordnung eines Ag- und dreier Te-Zentren gebildet, in deren Ebene auch die drei Phenylringe der Tellurolatliganden liegen. Bemerkenswert ist die annähernd lineare Koordinationsgeometrie um Te2 ( $Ag1\text{-Te2-Ag4} = 168.80(5)$ °). Die neun Silberatome weisen mit Abständen von 2.809(1)–3.126(4) Å keine signifikanten Wechselwirkungen auf, was sich mit einer Oxidationsstufe von **1** vereinbaren läßt.

Leuchtend gelbe Kristalle von **2**, die sich für eine Kristallstrukturuntersuchung eignen,<sup>[4]</sup> erhält man durch zusätzliche Überschichten der Reaktionslösung mit Pentan. Die Molekülstruktur im Kristall wird in Abbildung 2 (oben) wiedergegeben, wobei die Atome des Clusterkerns durch Zahlen in der Farbe des jeweiligen Elements gekennzeichnet sind (Ag: blau, Te: rot, P: grün, C: grau). Die Tellur-Substruktur besteht aus zwölf Tellurolatliganden ( $Te1\text{--}Te8, Te10\text{--}Te13$ ) und einem zentralen Telluridliganden ( $Te9^{2-}$ ), der durch Te-C-Bindungsspaltung entstanden ist.<sup>[5]</sup> Die Te-C-Abstände der Tellurolatliganden sind innerhalb der Fehlergrenze des Experiments alle identisch (2.131(5)–2.145(5) Å), und die Telluratome weisen zusätzlich je drei bindende Wechselwirkungen zu den Silber(I)-Zentren des Clusterkerns auf. Insgesamt bilden die Telluratome ein stark verzerrtes, zentriertes Ikosaeder mit Te-Te-Abständen im nicht-bindenden Bereich ( $Te \cdots Te = 3.981(1)$ –5.256(1) Å). Bezuglich einer vertikalen Achse durch die Atome Te2 und Te10 weicht der Fünfring aus Te5, 6, 11–13, nur wenig von einer Ebene ab ( $\Delta_{\max} = 0.15$  Å), während die Atome Te1, 3, 4, 7, 8 des zweiten Fünfrings unregelmäßig angeordnet sind ( $\Delta_{\max} = 0.51$  Å). Die acht  $PEt_2Ph$ -Liganden besetzen die Ecken eines Würfels. Acht der 20 Dreiecksflächen des  $Te_{12}$ -Ikosaeders werden von der Ag- $PEt_2Ph$ -Einheiten überkappt. Die Ag-Te-Kontakte liegen hierbei im Bereich von 2.838(1) bis 3.026(1) Å. Dabei sind die Ag-Te-Abstände der vierfach koordinierten

[\*] Prof. Dr. D. Fenske, Dr. J. F. Corrigan  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. +721/661921

Dr. W. P. Power  
Department of Chemistry, University of Waterloo  
Waterloo, Ontario N2L 3G1 (Kanada)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der EU (HCM-Programm) unterstützt. J. F. C. dankt dem Natural Sciences and Engineering Research Council (Kanada) für ein Postdoktoranden-Stipendium.

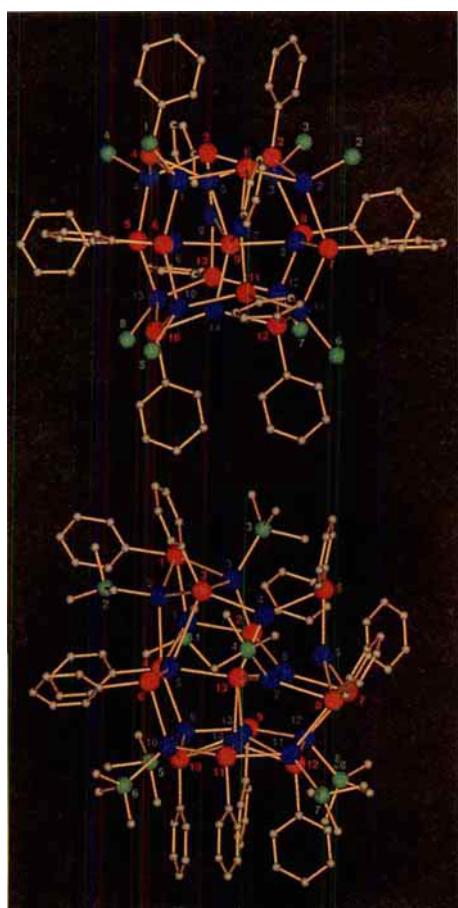


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** (oben, ohne C-Atome an P) und **3** (unten) (Ag: blau, Te: rot, P: grün, C: grau). Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] in **2**:  $\mu_3\text{-TePh-Ag}$  2.666(1)–3.026(1);  $\mu_6\text{-Te9-Ag}$  2.768(1)–2.825(1);  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  3.077(1)–3.287(1). Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] in **3**:  $\mu_2\text{-TePh-Ag}$  2.683(2)–2.782(1);  $\mu_3\text{-TePh-Ag}$  2.753(2)–3.288(2);  $\mu_4\text{-TePh-Ag}$  2.712(2)–3.049(2);  $\mu_6\text{-Te13-Ag}$  2.749(2)–2.913(2);  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  2.866(2)–3.294(2). Ag-, Te- und P-Atome werden mit blauen, roten bzw. grünen Zahlen gekennzeichnet.

Silberatome gegenüber denen der dreifach koordinierten Atome, welche innerhalb des  $\text{Te}_{13}$ -Gerüsts liegen, stark vergrößert. Letztere weisen Ag-Te-Distanzen zwischen 2.660(1) und 2.825(1)  $\text{\AA}$  auf und zeigen eine nahezu planare Koordination am Silber (Winkelsummen = 359.4–360.0°). Die Koordinationsphäre ist jedoch sehr asymmetrisch, da stets einer der Te9-Ag-Te-Winkel nahe bei 90° liegt, wie man es auch bei den TePh-Ag-TePh-Anordnungen in **1** beobachtet. Ähnliche Ag-Te-Abstände an dreifach koordinierten Silber(I)-Zentren findet man im homoleptischen Komplex  $[\text{Ag}_4(\mu_2\text{-TeC}_4\text{H}_3\text{S})_6]^{2-}$ .<sup>[16]</sup> Der einsame Telluridligand in **2** (Te9) bildet sechs bindende Kontakte zu den pseudointerstitiellen Silberatomen ( $\text{Ag-Te9} = 2.768(1)$ – $2.825(1)$   $\text{\AA}$ ) aus. Diese Ag-Te9-Kontakte sind die längsten der drei Sorten von Te-Ag-Bindungen, die hier beobachtet werden. Wenn man von 12  $\text{Te}^{2-}$ - und einem  $\text{Te}^{2-}$ -Liganden ausgeht, läßt sich den 14 Silberatomen die Oxidationsstufe 1 ( $d^{10}$ ) zuordnen.  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Distanzen im Bereich von 3.077(1) bis 3.287(1)  $\text{\AA}$  schließen das Vorliegen starker bindender Metall-Metall-Wechselwirkungen aus. Obgleich ein eindeutiger struktureller Zusammenhang zwischen **1** und **2** nicht auf den ersten Blick auffällt, so läßt sich die Molekülstruktur der Verbindung **2** doch vom Aufbau in **1** ableiten: Zwei Moleküle des Clusters **1** werden in **2** über eine gemeinsame  $\text{Te}_5$ -Fläche (Te1, 3, 9, 11, 13) verknüpft (Abb. 2, oben).

Eine der Synthese von **1** und **2** entsprechende Reaktion mit  $\text{PMe}_3$  führt zur Bildung der Produkte **3** und **4** in 20% bzw. 40% Ausbeute (Schema 1). Obgleich die  $\text{Ag:TeR:PR}_3$ -Verhältnisse von **2** und **3** identisch sind, erkennt man klare Unterschiede in den Molekülstrukturen der beiden Cluster. In **3** (Abb. 2, unten) werden die 14 Silberzentren durch eine Kombination von sieben  $\mu_3$ -, drei  $\mu_4$ - und zwei  $\mu_6$ -TeR<sup>2-</sup>-Liganden sowie einem zentralen  $\text{Te}^{2-}$ -Atom (Te13) verknüpft. Die  $\text{Te}_{13}$ -Teilstruktur, deren Te-Te-Abstände im nichtbindenden Bereich liegen, läßt sich am besten durch ein innenzentriertes Ikosaeder beschreiben, bei dem Te1 die von Te2–Te4 gebildete Dreieckfläche überdeckt (Abb. 3). Wie in Verbindung **2** weisen nur phosphan-

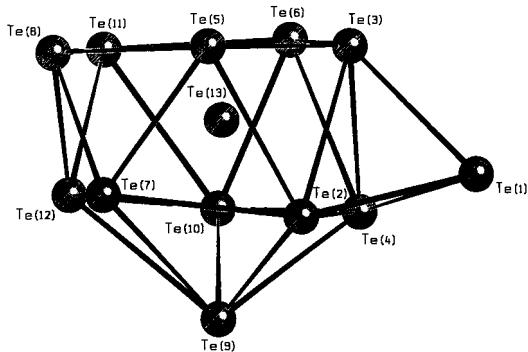


Abb. 3. Das  $\text{Te}_{13}$ -Gerüst in **3**.

gebundene Silberatome eine tetraedrische Koordination auf, wenngleich auch Ag5 und Ag8 eine vierte, allerdings schwächere Wechselwirkung ausbilden. Die mittleren Ag-Te-Abstände, die von den zwei  $\mu_6$ -TePh-Liganden ausgehen, sind die kürzesten im Cluster ( $\text{Te5-Ag} = 2.704$   $\text{\AA}$  (Mittelwert);  $\text{Te6-Ag} = 2.736$   $\text{\AA}$  (Mittelwert)).

Unter der Annahme, daß die  $\mu_2$ -TePh-Liganden drei Valenzelektronen zum Clustergerüst beisteuern, die  $\mu_4$ -TePh-Gruppen jeweils fünf und der zentrale Telluridligand sechs Elektronen zur Verfügung stellt, zählt man in **2** und **3** 212 (oder 236) bzw. 218 (oder 232) Clustervalenzelektronen (CVE), je nachdem, ob die  $\mu_3$ -TePh-Brücken als Drei- oder Fünfelektronendonoren gerechnet werden. Sofern man Metall-Metall-Bindungen vernachlässigt, benötigen dann 14 Ag-Zentren insgesamt 224 CVE.

Im Unterschied zu der molekularen Natur von **1**–**3** besteht Komplex **4** aus einem ausgedehnten (polymeren), eindimensionalen Netzwerk, in dem die Tellurolatliganden sowohl intra- als auch intermolekular verbrücken.<sup>[4]</sup> **4** kristallisiert in Form roter Nadeln in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Ein Inversionszentrum verknüpft zwei Hälften des  $\text{Ag}_{10}$ -Clustergerüsts (Abb. 4), das sich unter Ausbildung polymerer Ketten (Abb. 5) periodisch wiederholt. Alle Phenyltellurolatliganden fungieren als  $\mu_3$ -Brücken; Te3 und Te4 verbinden dabei die  $\text{Ag}_{10}$ -Einheiten. Die Silberatome werden mit Ausnahme von Ag1, welches ein  $\text{PMe}_3$ -Molekül bindet und eine tetraedrische Koordinationsphäre annimmt, dreifach koordiniert (Winkelsummen = 350.3–357.2°). Die inter- und intramolekulare Te-Ag-Distanzen unterscheiden sich nicht signifikant, und die  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände (2.911(1)–3.230(1)  $\text{\AA}$ ) deuten nur auf schwache Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen hin. Der Aufbau von **4** ist schalenartig: Einen inneren Kern aus Ag-Atomen umgibt eine Te/Ag-Schicht, die wiederum von  $\text{PMe}_3$ - und Ph-Liganden eingehüllt wird. Da die Phenylringe nicht gleich ausgerichtet sind, gibt es keine Anzeichen für  $\pi$ -Wechselwirkungen derselben entlang der polymeren Kette. Bochmann et al. berichteten von

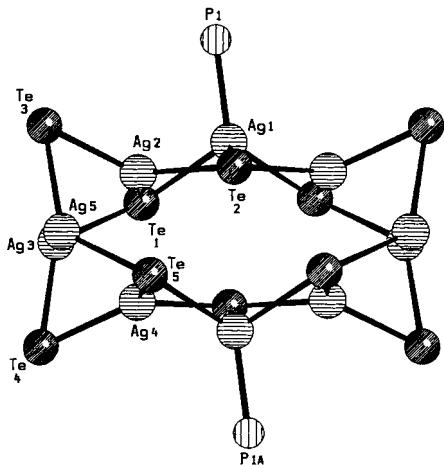


Abb. 4. Struktur der monomeren Untereinheit  $[\text{Ag}_{10}(\mu_3\text{-TePh})_{10}(\text{PMe}_3)_2]$  in 4. Ausgewählte Abstände [Å]:  $\mu_3\text{-TePh-Ag}$  2.746(1)–2.959(1);  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$  2.911(1)–3.230(1).

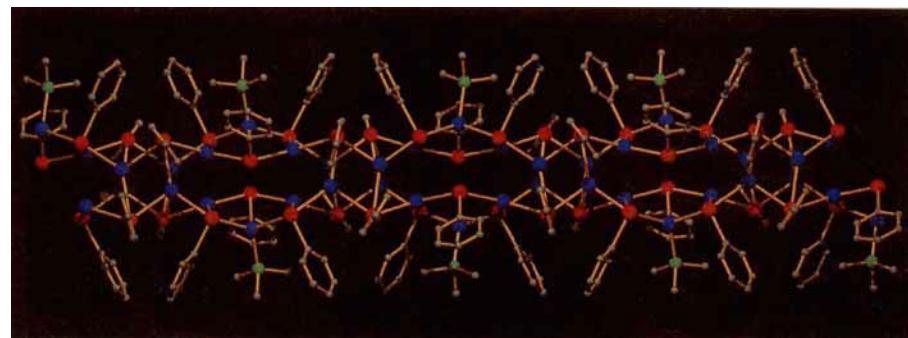


Abb. 5. Seitliche Ansicht eines Ausschnitts aus der polymeren Kette von 4 (Ag: blau, Te: rot, P: grün, C: grau).

einem homoleptischen Polymer,  $[\text{Cd}_2(\mu\text{-TeC}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2]_\infty$ , das aus lokalisierten, tetraedrischen Zentren aufgebaut ist.<sup>[7]</sup> Vor kurzem haben Levason et al. Bis(telluroether) zur Bildung ligandverbrückter Silberpolymere mit isolierten Ag-Zentren eingesetzt.<sup>[8]</sup> In 4 hingegen besteht die Struktur aus sich wiederholenden Aggregaten aus Silber und Tellur, die zusammen einen AgTe-„Draht“ bilden. Wegen der hohen Ionen- und elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{Ag}_2\text{Te}$ <sup>[9]</sup> werden die physikalischen Eigenschaften von 1–4 derzeit untersucht.

Festkörper- $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren (MAS = Magic Angle Spinning) von 1 und 4 zeigen deutliche Unterschiede, wie aufgrund der Strukturen im Festkörper zu erwarten ist. Im  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum 4 beobachtet man nur eine Sorte kristallographisch unabhängiger Phosphoratome, was sich auf die Beziehung der beiden Phosphanliganden der Elementarzelle über das Inversionszentrum erklären lässt. Die zweifache Fehlordnung dieses  $\text{PMe}_3$ -Liganden spiegelt sich im NMR-Spektrum nicht wider.<sup>[4]</sup> Die chemische Verschiebung beträgt  $\delta = -41.1$  und weist eine „gemittelte“  $^1\text{J}(\text{Ag},\text{P})$ -Kopplung mit den beiden Silberisotopen ( $^{107}\text{Ag}$ , 51.82% und  $^{109}\text{Ag}$ , 48.18%) von 425 Hz auf. Aufgrund annähernder Gleichverteilung der Isotope und Überlappungen der Einzelsignale infolge der Liniendichte lässt sich die Beobachtung dieses gemittelten Signals mit den individuellen Werten von  $^1\text{J}(\text{Ag}^{107},\text{P}) = 395$  Hz und  $^1\text{J}(\text{Ag}^{109},\text{P}) = 465$  Hz in Einklang bringen. Im  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von 1 hingegen erkennt man ein einziges  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal, obgleich anhand der Strukturanalyse zwei zu erwarten wären. Es ist mit einer chemischen Verschiebung von

$\delta = -6.6$  ppm um einiges zu höherem Feld verschoben und hat einen „gemittelten“  $^1\text{J}(\text{Ag},\text{P})$ -Betrag von 395 Hz. Wiederum werden die unabhängigen Signale, die durch die Kopplung mit den beiden Silberisotopen entstehen (mit  $^1\text{J}(\text{Ag}^{107},\text{P}) = 367$  Hz und  $^1\text{J}(\text{Ag}^{109},\text{P}) = 423$  Hz) nicht aufgelöst, was sich auch in diesem Fall auf das annähernde 1:1-Verhältnis der magnetischen Momente von  $^{107}\text{Ag}$  und  $^{109}\text{Ag}$  sowie die Linienbreite der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale zurückführen lässt. Die Beobachtung von nur einem Signal im  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von 1 zeigt, daß die unabhängigen Lagen der Phosphoratome einander sehr ähnlich sind. Die unterschiedlichen Kopplungskonstanten von 1 und 4 lassen sich als Folge von Änderungen des s-Charakters der Metalle im Rahmen eines Fermi-Kontakt-dominierten Modells indirekter Spin-Spin-Kopplung verstehen.

Anhand der  $^{31}\text{P}$ -Static-powder-NMR-Spektren von 1 und 4 erkennt man die Anisotropie der chemischen Abschirmung bzw. die Orientierungsabhängigkeit der chemischen Verschiebung von Phosphor im Magnetfeld. Interessanterweise zeigen die Anisotropien, ebenso wie die isotropen chemischen Verschiebungen, deutliche Unterschiede. Diese beruhen in erster Linie auf den unterschiedlichen Substituenten am Phosphor ( $\text{PEt}_2\text{Ph}$  vs.  $\text{PMe}_3$ ), liefern jedoch zusätzliche Informationen über den Charakter der Ag-P-Bindung. Verbindung 1 zeigt eine axialsymmetrische Verschiebungsanisotropie. Wenn das Magnetfeld parallel zur Ag-P-Bindung angeordnet ist, ergibt sich aus dieser Orientierung eine chemische Verschiebung von  $\delta \approx 22.5$ , während eine zueinander senkrechte Ausrichtung von Ag-P-Bindung und Magnetfeld eine chemische Verschiebung von

$\delta = -21.7$  hervorruft. Für Verbindung 4 kehrt sich dagegen die Richtung der Anisotropie um: Die eine Komponente (entsprechend einer Orientierung der Ag-P-Bindung in Richtung des Magnetfeldes) erscheint bei einer chemischen Verschiebung von  $\delta = -56.4$ . Bei senkrechter gegenseitiger Orientierung tritt das Signal bei  $\delta = -34.9$  auf. Auffällig ist, daß die größten Abweichungen der chemischen Verschiebungen von 1 und 4 für Ausrichtungen der Ag-P-Bindungen entlang des Magnetfeldes zu beobachten sind ( $\delta = 22.5$  vs.  $\delta = -56.4$ ). Daraus läßt sich schließen, daß die Unterschiede der isotropen chemischen Verschiebungen vor allen Dingen von Änderungen am Phosphor verursacht werden. Die Unterschiede bezüglich der Abschirmung sind mit  $\delta = -21.7$  vs.  $\delta = -34.9$  gering. Diese Änderung entspricht derjenigen der einzelnen chemischen Verschiebungen, was darauf hinweist, daß hierfür eher die unterschiedlichen Substituenten als irgendwelche signifikanten Änderungen des Ag-P-Bindungscharakters verantwortlich sind.

Die direkte Synthese der phosphanstabilisierten Ag-Te-R-Komplexe 1–4 zeigt, daß sich durch Variation des Phosphan und/oder der Tellurolatoliganden eine große Strukturvielfalt ergibt. Darüber hinaus sollten durch den Einbau zusätzlicher interstitieller  $\text{Te}^{2-}$ -Liganden mit  $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$  sogar noch größere Clustergerüste zugänglich sein. Dieser Ansatz zur Bildung von Tellurolat/Tellurid-Komplexen entspricht der Methode zur Darstellung von Cd/Se/SeR-Kolloiden nach Steigerwald et al.<sup>[10]</sup> und wird derzeit in unserer Arbeitsgruppe verfolgt.

## Experimentelles

1 und 2:  $\text{AgCl}$  (0.24 g, 1.67 mmol) wird unter Zusatz von 2 Moläquivalenten  $\text{PEt}_2\text{Ph}$  in 24 mL THF/Pentan (1:3) gelöst. Nach Zugabe von 0.33 mL (1.67 mmol)  $\text{Te}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$  entsteht eine leuchtend gelbe Lösung. Auf das Reaktionsgemisch wird langsam zusätzliches Pentan aufdiffundiert, was zur Bildung leuchtend gelber Kristallplättchen von 1 (Ausbeute: 60%) und leuchtend gelber Polyeder von 2 (15%) führt. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von 1 erhält man durch Reaktion in  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

3 und 4:  $\text{AgCl}$  (0.29 g, 2.02 mmol) wird mit 2 Moläquivalenten  $\text{PMe}_3$  in 25 mL Pentan suspendiert und 40 Minuten lang gerührt. Anschließend gibt man  $\text{Te}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$  zu (0.47 mL, 2.02 mmol), worauf eine trübe, gelbe Lösung entsteht. 12 h wird gerührt, dann das Pentan im Vakuum abgezogen und der Rückstand in THF (10 mL) aufgenommen. Durch langsames Aufdiffundieren von Pentan erhält man 0.27 g (40%) der Verbindung 4 und unterschiedliche Mengen (15–20%) von 3.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Bruker (AMX-500) bei 202.46 MHz aufgenommen. MAS-Spektren entstanden bei 5 kHz in 4-mm-ZrO<sub>2</sub>-Rotoren. Die Kontaktzeiten betrugen 3 ms mit  $^1\text{H}$ -90°-Pulsen von 3.4  $\mu\text{s}$  bei 500.13 MHz. Es wurde ein spektrales Fenster von 120 kHz Breite durchlaufen, und als Referenz diente 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  über  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  als externem Standard.

Eingegangen am 23. Dezember 1996 [Z 9919]

**Stichworte:** Cluster · NMR-Spektroskopie · Polymere · Silber · Tellur

- [1] J. Arnold, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 343.
- [2] a) S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 746; b) D. Fenske, J.-C. Steck, *ibid.* **1993**, *105*, 254 bzw. **1993**, *32*, 238; c) H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *ibid.* **1993**, *105*, 1364 bzw. **1993**, *32*, 1303; d) D. Fenske, H. Krautscheid, *ibid.* **1990**, *102*, 1513 bzw. **1990**, *29*, 1452.
- [3] J. F. Corrigan, D. Fenske, *Chem. Commun.* **1996**, 943.
- [4] Daten zu den Kristallstrukturanalysen: STOE-IPDS-Diffraktometer mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ); Datensammlung und Verfeinerung:  $\text{C}_{144}\text{H}_{135}\text{P}_8\text{Ag}_9\text{Te}_9$ , 1 bei 190 K: gelbe Plättchen,  $0.55 \times 0.55 \times 0.02 \text{ mm}$ , trigonal, Raumgruppe  $R\bar{3}$ ,  $a = 14.255(1)$ ,  $c = 56.896(4)$ ,  $\bar{V} = 10013(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.896 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 33.30 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 45.0^\circ$ , 9702 gemessene Reflexe, davon 5062 unabhängige ( $R_{\text{int.}} = 0.0642$ ) und 4629 beobachtete mit  $F > 4\sigma(F_0)$ . Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und gegen  $F^2$  mit SHELXTL verfeinert. Die Daten wurden mit Lorentz- und Polarisationskorrekturen versehen. Es erfolgte keine Absorptionskorrektur. Alle Ag-, Te- und P-Atome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome wurden nicht berechnet (177 Parameter).  $R = 0.0678$ ,  $wR_2 = 0.1899$ ,  $\text{GOF} = 1.077$ , absoluter Strukturparameter  $= -0.06(7)$ . Maximale Restelektronendichte  $= 1.62 \text{ e \AA}^{-3}$ .  $-\text{C}_{152}\text{H}_{180}\text{P}_8\text{Ag}_{14}\text{Te}_{13} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , 2 bei 190 K: leuchtend gelbe Kristalle,  $0.22 \times 0.38 \times 0.52 \text{ mm}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 20.310(4)$ ,  $b = 25.687(5)$ ,  $c = 34.949(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.83(3)^\circ$ ,  $\bar{V} = 18211(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.031 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 36.25 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 48.0^\circ$ , 70966 gemessene Reflexe, davon 27783 unabhängige ( $R_{\text{int.}} = 0.0479$ ) und 24431 beobachtete mit  $F > 4\sigma(F_0)$ . Strukturlösung und Verfeinerung erfolgten wie für 1. Alle Nicht-H-Atome (mit Ausnahme der beiden Lösungsmittelmoleküle) wurden anisotrop verfeinert, H-Atome wurden an berechneten Positionen mit verfeinertem  $U_{\text{iso}}$ -Wert ergänzt (1724 Parameter).  $R = 0.0302$ ,  $wR_2 = 0.0743$ ,  $\text{GOF} = 0.922$ . Maximale Restelektronendichte  $= 1.01 \text{ e \AA}^{-3}$ .  $-\text{C}_{96}\text{H}_{132}\text{P}_8\text{Ag}_{14}\text{Te}_{13}$ , 3 bei 200 K: gelbe Kristalle,  $0.30 \times 0.23 \times 0.06 \text{ mm}$ , monoklin, Raumgruppe  $Pn$ ,  $a = 19.288(4)$ ,  $b = 13.982(3)$ ,  $c = 26.058(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.44(3)^\circ$ ,  $\bar{V} = 7021(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.224 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 46.77 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 52.1^\circ$ , 42526 gemessene Reflexe, davon 25065 unabhängige ( $R_{\text{int.}} = 0.0536$ ) und 18072 beobachtete mit  $F > 4\sigma(F_0)$ . Strukturlösung und Verfeinerung erfolgten wie für 1. Alle Ag-, Te- und P-Atome wurden anisotrop, alle C-Atome isotrop verfeinert (554 Parameter).  $R = 0.0557$ ,  $wR_2 = 0.1424$ ,  $\text{GOF} = 0.989$ , absoluter Strukturparameter  $= -0.03(3)$ . H-Atome wurden nicht berechnet, und die Phenylringe C13–C18 bzw. C25–C30 wurden jeweils mit gleichen Werten  $U_{\text{iso}}$  für alle sechs C-Atome verfeinert. Maximale Restelektronendichte  $= 1.40 \text{ e \AA}^{-3}$ .  $-\text{C}_{66}\text{H}_{68}\text{P}_8\text{Ag}_{10}\text{Te}_{10} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , 4 bei 190 K: orangefarbene Kristallnadeln,  $0.04 \times 0.04 \times 0.46 \text{ mm}$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 17.749(4)$ ,  $b = 25.261(5)$ ,  $c = 21.105(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.98(3)^\circ$ ,  $\bar{V} = 9000(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.525 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 53.77 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 51.8^\circ$ , 16057 gemessene Reflexe, davon 7952 unabhängige ( $R_{\text{int.}} = 0.0462$ ) und 6129 beobachtete mit  $F > 4\sigma(F_0)$ . Strukturlösung und Verfeinerung erfolgten wie für 1. Alle Ag-, Te- und P-Atome wurden anisotrop, alle C-Atome isotrop verfeinert (554 Parameter).  $R = 0.0393$ ,  $wR_2 = 0.0797$ ,  $\text{GOF} = 1.039$ . Die Atome P1 und C25–C33 sind zweifach fehlgeordnet (Besetzung = 50:50). Fehlgeordnete C-Atome und Lösungsmittelatome wurden isotrop verfeinert, H-Atome wurden an berechneten Positionen mit verfeinertem  $U_{\text{iso}}$ -Wert ergänzt. Maximale Restelektronendichte  $= 1.06 \text{ e \AA}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als

„supplementary publication no. CCDC-100334“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

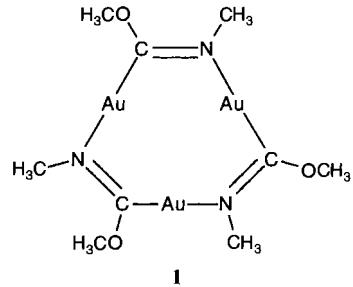
- [5] J. F. Corrigan, S. Balter, D. Fenske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 729.
- [6] J. Zhao, D. Adcock, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4360.
- [7] M. Bochmann, A. P. Coleman, K. J. Webb, M. B. Hursthouse, M. Mazid, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 973.
- [8] J. R. Black, N. R. Champness, W. Levenson, G. Reid, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1820, 4432.
- [9] D. M. Chizhikov, V. P. Shchastlivki, *Tellurium and Tellurides*, Collet's Publishers, Wellingborough, 1970, S. 156–159.
- [10] M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3046.

## Solvensorientierte Lumineszenz eines supramolekular assoziierten dreikernigen Gold(I)-Komplexes mit starken intermolekularen Au-Au-Wechselwirkungen\*\*

Jess C. Vickery, Marilyn M. Olmstead, Ella Y. Fung und Alan L. Balch\*

Wir berichten hier über die bemerkenswerte solvensstimulierte Lumineszenz des trimeren metallorganischen Komplexes  $[\text{Au}_3(\text{CH}_3\text{N}=\text{COCH}_3)_3]$  1.<sup>[1]</sup> Die Lichtemission wird durch den Kontakt einer Flüssigkeit mit Kristallen der Verbindung ausgelöst, die zuvor mit langwelligem UV-Licht (366 nm) bestrahlt worden sind. Die Emission ist intensiv und deutlich wahrzunehmen (Abb. 1). Für diese Photographie wurden zunächst farblose Kristalle von 1 auf eine Glasfritte gebracht und in einem abgedunkelten Raum mit einer UV-Lampe bestrahlt. Anschließend wurde die Lampe abgeschaltet und Chloroform auf die Probe getropft, um die Emission auszulösen. Die weitere Zugabe von Chloroform führt erneut zu Emissionen, die aber weniger intensiv sind. Dieser Vorgang kann durch „Wiederanladen“ der Probe mit Licht, gefolgt von der Zugabe einiger Aliquote des Solvens wiederholt werden und lässt sich am einfachsten beobachten, wenn das Solvens durch Absaugen schnell wieder den Kontakt zur Probe verliert. Wie der Leser nach dieser Schilderung wohl schon vermutet, wurde das Phänomen erstmals im Zuge der Isolierung des Komplexes durch Filtration beim anschließenden Waschen mit Lösungsmittel beobachtet.

Ähnliche Emissionen gelben Lichts lassen sich mit einer ganzen Reihe von Solventien auslösen: Chloroform, Dichlormethan, Toluol, Methanol, Hexan und Wasser. Es scheint qualitativ ein Zusammenhang zwischen der Lumineszenzintensität und



[\*] Prof. Dr. A. L. Balch, J. C. Vickery, Dr. M. M. Olmstead, Dr. E. Y. Fung  
Department of Chemistry, University of California  
Davis, CA 95616 (USA)  
Telefax: Int. + 916/752-8995  
E-mail: albalch@ucdavis.edu

[\*\*] Wir danken der National Science Foundation für Unterstützung (Grant No. CHE 9321257) und Professor A. H. Maki für hilfreiche Diskussionen.