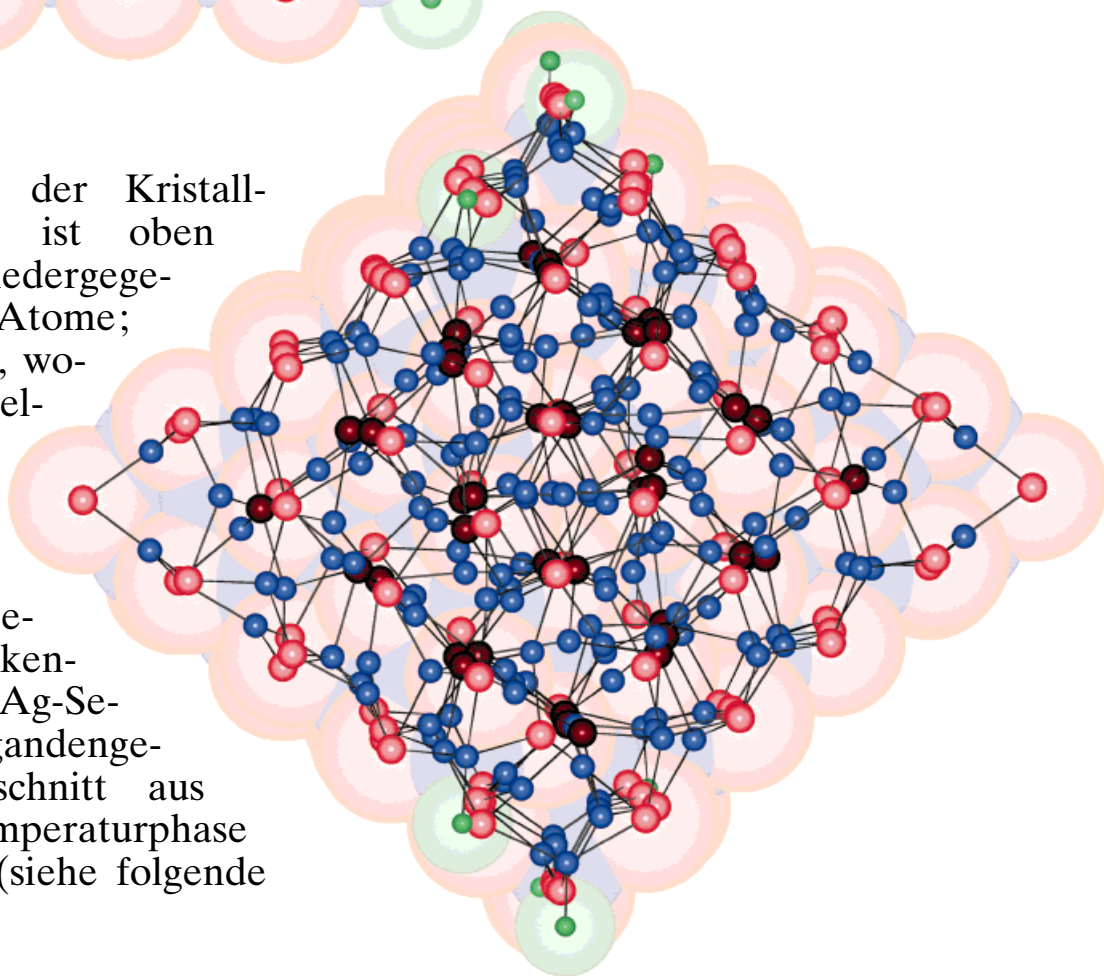


Einen verzerrten würfelförmigen Cluster mit etwa 2.3 nm Kantenlänge bilden die Ag-Atome (blau), Se^{2-} -Liganden (dunkelrot) und Se-Atome (hellrot) der SenBu-Gruppen im Cluster $[\text{Ag}_{172}\text{Se}_{40}(\text{SenBu})_{92}(\text{dppp})_4]^-$ (dppp = Bis(diphenylphosphanyl)propan).

Das Resultat der Kristallstrukturanalyse ist oben und rechts wiedergegeben (ohne C-Atome; P-Atome grün), wobei die Darstellungen um 90° gegeneinander verdreht sind. Die Teilstruktur der Se-Atome läßt erkennen, daß der Ag-Se-Cluster ein ligandengeschützter Ausschnitt aus der Hochtemperaturphase von Ag_2Se ist (siehe folgende Seiten).



**Synthesen und Strukturen der neuen
Ag-Se-Cluster $[\text{Ag}_{30}\text{Se}_8(\text{SerBu})_{14}(\text{PnPr}_3)_8]$,
 $[\text{Ag}_{90}\text{Se}_{38}(\text{SerBu})_{14}(\text{PET}_3)_{22}]$,
 $[\text{Ag}_{114}\text{Se}_{34}(\text{SenBu})_{46}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_{14}]$,
 $[\text{Ag}_{112}\text{Se}_{32}(\text{SenBu})_{48}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_{12}]$ und
 $[\text{Ag}_{172}\text{Se}_{40}(\text{SenBu})_{92}(\text{dppp})_4]$ ****

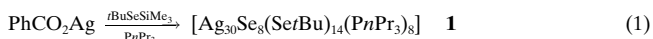
Dieter Fenske,* Nianyong Zhu und Timo Langetepe

Professor Hans Bock zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Synthesen, Strukturen und physikalischen Eigenschaften großer Metallcluster werden in vielen Arbeitsgruppen untersucht.^[1] Ein Teil des Interesses gilt dabei Metallchalkogenidclustern. Obwohl über bemerkenswert viele Übergangsmetall-Schwefel-Cluster berichtet wurde, kennt man bedeutend weniger analoge Selen- und Tellurderivate und Cluster mit Selenato- und Telluratoliganden.^[2, 3] In den letzten Jahren nahm das Interesse an diesen Verbindungen stark zu, da man sie z. B. als Vorstufen bei der Herstellung von halbleitenden Metallseleniden und Metaltelluriden einsetzen könnte. Inzwischen sind beachtlich viele mehrkernige Clusterkomplexe der Metallselenide bekannt, die durch eine Ligandenhülle vor Umsetzungen zu stabilen binären Seleniden geschützt werden. Beispiele dafür sind $[\text{Ni}_{34}\text{Se}_{22}(\text{PPh}_3)_{10}]$, $[\text{Cu}_{70}\text{Se}_{35}(\text{PET}_3)_{22}]$ und $[\text{Cu}_{146}\text{Se}_{73}(\text{PPh}_3)_{30}]$.^[4–6] Diese Verbindungen können durch Reaktionen von PR_3 -Komplexen (R = organische Gruppe) der Metallhalogenide mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ hergestellt werden. Die Triebkraft dieser Umsetzungen ist die Bildung von Me_3SiCl . Sehr häufig entstehen aber die thermodynamisch stabileren Metallselenide. Rechnungen belegen zudem, daß die PR_3 -stabilisierten Clusterkomplexe metastabil sind.^[7, 8] Mit der oben genannten Methode ist z. B. die Herstellung von Kupferchalkogenidclustern möglich, die als Ausschnitte aus den Strukturen der binären Cu_2E -Phasen ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) angesehen werden können, die von PR_3 -Liganden umgeben sind.

Wesentlich schwieriger sind dagegen Synthesen analoger Ag-Cluster. So erhält man bei Umsetzungen von AgCl und z. B. $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von PR_3 normalerweise unlösliches Ag_2Se . Dagegen entstehen bei der Reaktion von AgCl , PR_3 und $\text{R}^t\text{SeSiMe}_3$ bevorzugt mehrkernige Ag-Cluster mit Te^{2-} - und TeR^- -Liganden. Die Strukturen der gebildeten Clusterkomplexe hängen dabei sehr stark vom verwendeten tertiären Phosphan ab und von der an Tellur gebundenen organischen Gruppe. Beispiele für Verbindungen mit bekannten Strukturen sind:^[9] $[\text{Ag}_6(\text{TenBu})_6(\text{PET}_3)_4]$, $[\text{Ag}_{10}(\text{TePh})_{10}(\text{PMe}_3)_2]_\infty$, $[\text{Ag}_{30}(\text{TePh})_{12}\text{Te}_9(\text{PET}_3)_{12}]$, $[\text{Ag}_{32}(\text{TenBu})_{18}\text{Te}_7(\text{PET}_3)_6]$, $[\text{Ag}_{46}(\text{TeMes})_{12}\text{Te}_{17}(\text{PET}_3)_{16}]$ und $[\text{Ag}_{48}(\text{TenBu})_{24}\text{Te}_{12}(\text{PET}_3)_{14}]$. Wir berichten hier über weitere Ag-Cluster, die bei der Umsetzung von Silbercarboxylaten mit RSeSiMe_3 und PR_3 sowie zweizähligen Phosphanen isoliert werden können.

Setzt man PnPr_3 , $t\text{BuSeSiMe}_3$ und Silberbenzoat in Pentan bei -40°C um, erhält man $[\text{Ag}_{30}\text{Se}_8(\text{SerBu})_{14}(\text{PnPr}_3)_8]$ **1** in Form lichtempfindlicher, orangefarbener Kristalle [Gl. (1)]. Bei einer höheren Reaktionstemperatur kann dagegen nur



Ag_2Se isoliert werden. **1** kristallisiert in der Raumgruppe $\bar{P}1$ und weist ein Inversionszentrum auf. Die Struktur von **1** ist in Abbildung 1 (oben) wiedergegeben. Danach besteht **1** aus

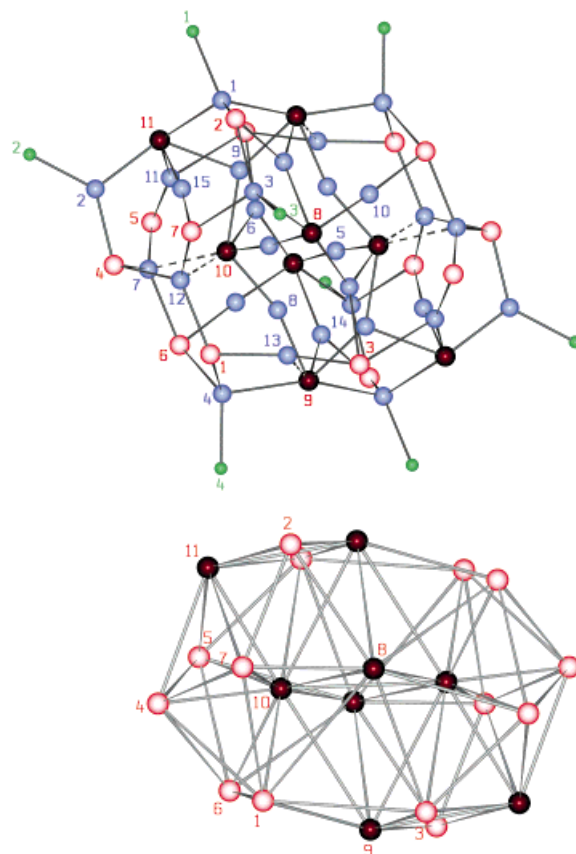


Abb. 1. Oben: Struktur von **1** im Kristall (ohne C-Atome).^[12] P- und Ag-Atome sind grün bzw. blau, Se^{2-} -Liganden dunkelrot und Se-Atome der SerBu -Liganden hellrot dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Atome mit Zahlen bezeichnet, deren Farben denen der Atomsorte entsprechen. Unten: Teilgerüst der Se-Atome. Wichtigste Abstände (± 0.2 pm) und Bindungswinkel ($\pm 0.1^\circ$): Ag1-P1 247.3, Ag1-Se2 270.5, Ag1-Se9 285.5, Ag1-Se11 288.5, Ag5-Se8 251.5, Ag5-Se10 250.7, Ag7-Se4 260.6, Ag7-Se5 258.2, Ag7-Se6 269.4, Ag7-Se10 299.9, Ag9-Se9 261.8, Ag9-Se10 270.3, Ag9-Se11 280.5; Se8-Ag5-Se10 174.8, Se9-Ag9-Se10 143.1, Se9-Ag9-Se11 113.6, Se10-Ag9-Se11 102.3.

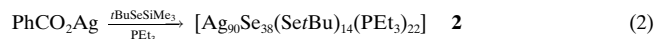
einem $\text{Ag}_{30}\text{Se}_{22}$ -Cluster, in dem die Ag-Atome auf unterschiedlichste Weisen koordiniert sind und die Se-Atome als Se^{2-} -Liganden und SerBu -Gruppen auftreten. Die Se^{2-} -Liganden sind unterschiedlich gebunden: Die Atome Se8 bis Se10 sind als μ_6^- , und Se11 ist als μ_5^- -Ligand gebunden. Sie weisen kleine (249.8–270.2(2) pm) und große Abstände (276.2–305.0(2) pm) zu den Ag-Atomen auf. Die Se-Atome der SerBu -Liganden sind μ_2^- - und μ_3^- -verbrückend gebunden (μ_2^- -Se:Se3, Se5; Ag-Se: 252.1–262.0 pm; μ_3^- -Se:Se1, Se2, Se4, Se6, Se7; Ag-Se: 251.5–276.4(2) pm).

[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dr. N. Zhu, T. Langetepe
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Fax: (+49) 721-661921

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) gefördert.

Zehn Ag-Atome (Ag5, Ag8, Ag10, Ag11, Ag15 und symmetrieäquivalente Lagen) werden etwa linear von je zwei Se-Atomen koordiniert (Se–Ag–Se: 157.2–176.7°). Diese Ag-Atome sind dabei an Se²⁻-Liganden sowie an Se-Atome der SerBu⁻-Liganden gebunden (Ag–Se: 249.8–255.9(2) pm). Die an ein P-Atom gebundenen acht Ag-Atome (Ag1–Ag4 und symmetrieäquivalente) sind unterschiedlich koordiniert: Ag2 ist verzerrt trigonal-planar von P2, einem SerBu- und einem Se²⁻-Liganden umgeben. Ag1 ist dagegen verzerrt tetraedrisch an zwei Se²⁻- (Se9, Se11), einen SerBu-Liganden (Se2) und P1 gebunden. Ag3 und Ag4 sind ebenfalls verzerrt tetraedrisch koordiniert, aber sie sind jeweils an ein P-Atom einer PnPr₃-Gruppe, zwei SerBu- und einen Se²⁻-Liganden gebunden. Die anderen zwölf Ag-Atome sind verzerrt trigonal koordiniert (Ag6, Ag9, Ag13, Ag14), und Ag7 sowie Ag12 sind verzerrt tetraedrisch von SerBu- und Se²⁻-Liganden umgeben. Abbildung 1 (unten) zeigt, daß die Se-Atome eine schichtartige Struktur bilden, die in der ersten und dritten Schicht jeweils sechs Se-Atome enthält. Die restlichen zehn Se-Atome bilden die mittlere Schicht. Innerhalb des verzerrten Dreieckspolyeders sind alle Se–Se-Abstände größer als 386 pm.

Bei der Reaktion von Silberbenzoat, PEt₃ und *t*BuSeSiMe₃ in THF erhält man den Cluster **2** in einer Ausbeute von 60% [Gl. (2)]. Bei dieser Umsetzung darf die Reaktionstemperatur nicht über –20°



ansteigen, da man dann nur amorphe Produkte und Ag₂Se isolieren kann. **2** weist ein Inversionszentrum auf und kristallisiert in Form schwarzer Blättchen in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$. Die Struktur von **2** ist in Abbildung 2 gezeigt. Auf die Darstellung der an P und Se gebundenen organischen Gruppe wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet. **2** besteht aus 90 Ag- und 38 Se²⁻-Zentren sowie aus 14 SerBu- und 22 PEt₃-Liganden. Die Se-Zentren bilden ein torusförmiges Polyeder, das aus Se₃-Flächen besteht, die jedoch nicht durch bindende Wechselwirkungen verbunden sind (Abb. 3). Dabei befinden sich die hellrot dargestellten Se-Atome der SerBu-Gruppen auf der Oberfläche des Polyeders, das annähernd *D*_{6h}-symmetrisch ist. Se7 und Se26 befinden sich auf der sechszähligen Achse. Die restlichen Se-Atome bilden zwei Schalen, die in der ersten Sphäre nur aus Se²⁻- und in der zweiten Sphäre aus Se²⁻- und Se-Zentren der SerBu-Liganden bestehen. Die Se-Atome der 14 SerBu-Gruppen wirken als μ_2 - (Se5, Ag–Se5: 250.4–252.5(2) pm) und als μ_3 -Brücken (Se1–Se4, Se6, Se7; Ag–Se: 251.5–297.8(2) pm). Auch die Se²⁻-Liganden sind unterschiedlich koordiniert. Alle Se-Atome der äußeren Schale wirken als μ_4 - und μ_5 -Brücken (Se10–Se13, Se15–Se17, Se21, Se24; Ag–Se: 250.2–305.6(2) pm). Die rest-

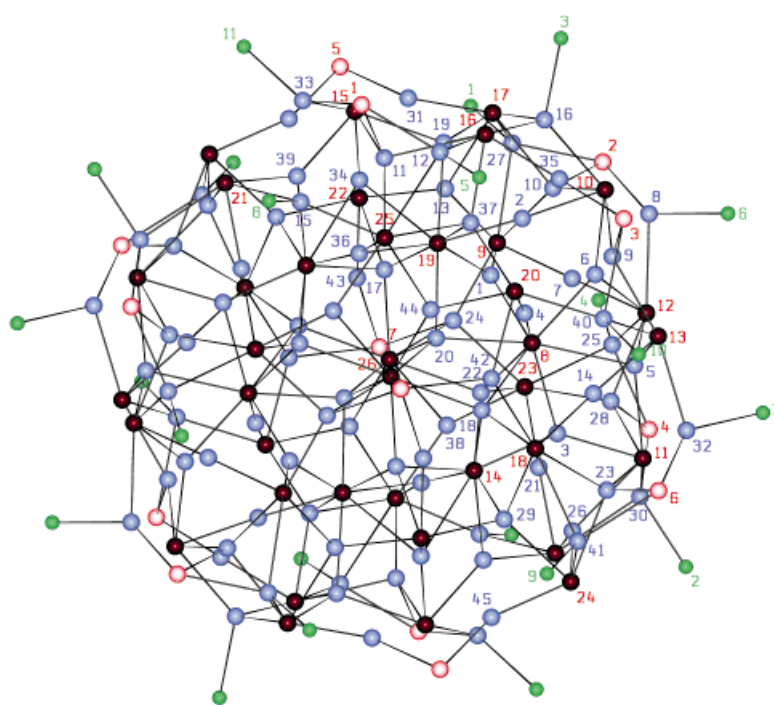


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (ohne C-Atome).^[12] P-Atome sind grün, Se-Atome der SerBu-Liganden hellrot, Se²⁻-Liganden dunkelrot und Ag-Atome blau dargestellt. Die Atome sind mit Zahlen bezeichnet, deren Farben denen der Atomsorte entsprechen. Wichtigste Abstände (± 0.4 pm) und Bindungswinkel ($\pm 0.1^\circ$): Ag7–Se9 249.3, Ag7–Se12 250.2, Ag1–Se8 271.7, Ag1–Se9 261.9, Ag1–Se19 280.1, Ag19–Se15 274.8, Ag19–Se16 276.9, Ag19–Se17 272.2, Ag19–Se19 292.5; Se9–Ag7–Se12 176.7, Se8–Ag1–Se19 94.0, Se8–Ag1–Se9 136.4, Se9–Ag1–Se19 129.5, Se15–Ag19–Se16 106.1, Se15–Ag19–Se17 118.3, Se15–Ag19–Se19 106.3, Se16–Ag19–Se17 117.1, Se17–Ag19–Se19 108.2, Se16–Ag19–Se19 98.8.

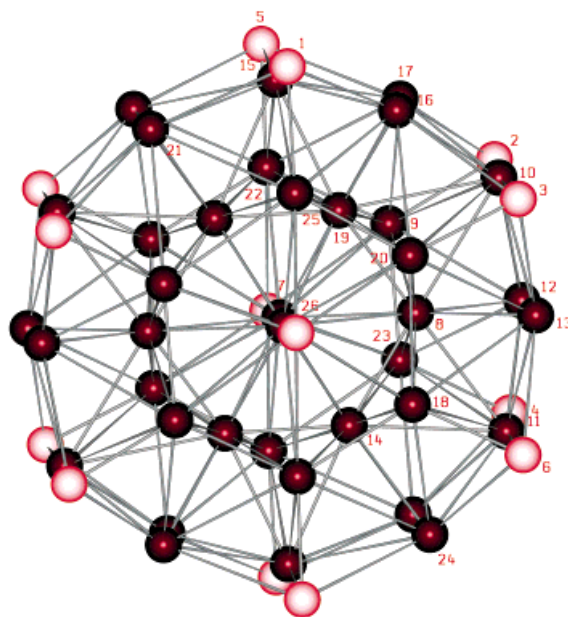


Abb. 3. Se-Teilstruktur in **2**. Se²⁻-Zentren sind dunkelrot und Se-Atome der SerBu-Liganden hellrot dargestellt.

lichen Se²⁻-Zentren weisen dagegen zu fünf bis acht Ag-Atomen Bindungen auf (Ag–Se: 251.7–305.6(2) pm).

Eine Beschreibung der Koordinationsverhältnisse ist schwierig, da die Ag–Se-Bindungslängen über einen großen Bereich variieren. Für die Ag-Atome erkennt man unter-

schiedlich verzerrte Koordinationspolyeder. Die an PEt_3 gebundenen Ag-Atome sind entweder trigonal-planar (Ag8, Ag15, Ag32, Ag33) oder verzerrt tetraedrisch (Ag12, Ag16, Ag25, Ag27, Ag30, Ag40, Ag41) an die Se-Atome der Se^{2-} - und $\text{Se}(\text{tBu})$ -Liganden gebunden, die restlichen 68 Ag-Atome sind nur an Se^{2-} -Zentren gebunden. 20 der 68 Ag-Atome weisen jeweils zwei Se-Nachbarn in verzerrter linearer Anordnung auf (Ag2, Ag4, Ag7, Ag9, Ag14, Ag21, Ag31, Ag35, Ag38, Ag43, Ag45; Ag-Se: 249.3–259.1(4) pm; Se-Ag-Se: 147.5–176.7(3)°). 28 weitere Ag-Atome sind verzerrt trigonal-planar koordiniert (Ag1, Ag3, Ag6, Ag10, Ag13, Ag17, Ag23, Ag26, Ag34, Ag36, Ag39, Ag42, Ag44, Ag-Se: 255.9–293.2(4) pm), und die restlichen 20 Ag-Atome sind verzerrt tetraedrisch an Se gebunden (Ag5, Ag11, Ag18, Ag19, Ag20, Ag22, Ag24, Ag28, Ag29, Ag37; Ag-Se: 258.6–305.6(4) pm).

Die Reaktion von Silberlaureat, PrBu_3 und $n\text{BuSeSiMe}_3$ führt zu $[\text{Ag}_{114}\text{Se}_{34}(\text{SenBu})_{46}(\text{PrBu}_3)_{14}]$ **3** (Abb. 4). Ersetzt man den einzähnigen Phosphanliganden durch Bis(diphenylphosphanyl)propan (dppp), erhält man unter gleichen Reaktionsbedingungen (–30°) den größten bisher bekannten Ag-Cluster: $[\text{Ag}_{172}\text{Se}_{40}(\text{SenBu})_{92}(\text{dppp})_4]$ **4** [Gl. (3)]. Die Cluster **1** und **2**

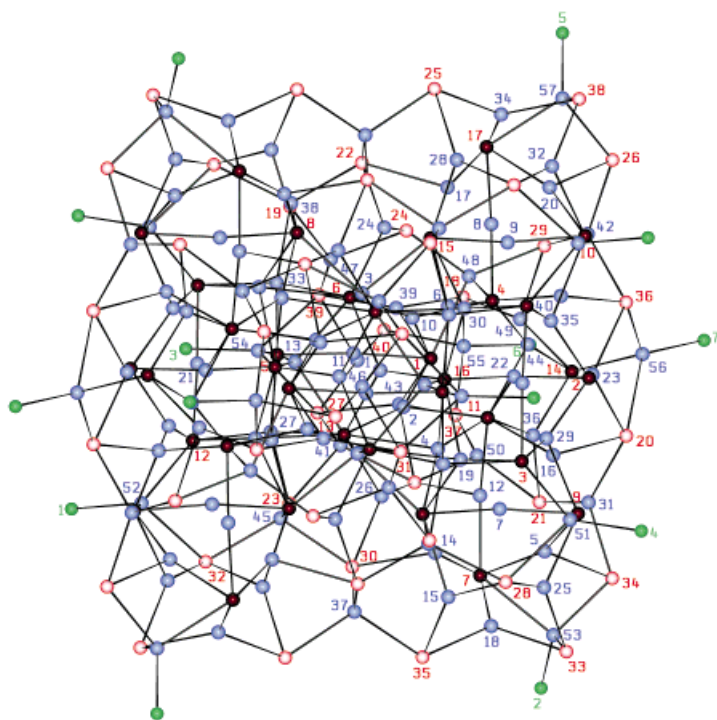
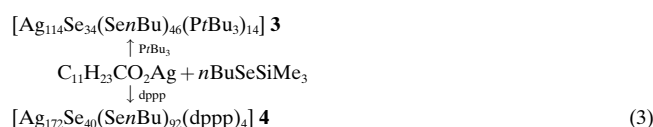


Abb. 4. Struktur von **3** im Kristall.^[12] Der Übersichtlichkeit halber sind die Atome der PrBu_3 - und SenBu -Liganden nicht wiedergegeben. (P-Atome sind grün, Ag-Atome blau, Se^{2-} -Liganden dunkelrot und die Se-Atome der SenBu -Liganden hellrot dargestellt). Die Atome mit Zahlen bezeichnet, deren Farben denen der Atomsorte entsprechen. Wichtigste Bindungslängen (± 0.4 pm) und Bindungswinkel ($\pm 0.1^\circ$): Ag11-Se1 250.3, Ag11-Se5 247.2; Ag1-Se6 272.3, Ag1-Se13 269.4, Ag1-Se16 262.6; Ag3-Se6 262.9, Ag3-Se8 285.5, Ag3-Se13 264.1, Ag3-Se15 282.8, Se1-Ag11-Se5 175.1; Se6-Ag1-Se13 108.9, Se6-Ag1-Se16 127.3, Se13-Ag1-Se16 122.6, Se6-Ag3-Se8 86.2, Se6-Ag3-Se13 163.9, Se6-Ag3-Se15 103.1, Se8-Ag3-Se13 105.4, Se8-Ag3-Se15 98.3, Se13-Ag3-Se15 86.6.

sind sphärisch, und die Anordnung der Se-Atome weist keine Ähnlichkeit mit den Festkörperstrukturen von Ag_2Se und Ag_2S auf.^[9] Dagegen besteht zwischen den Strukturen von **3**, **4** und Ag_2E (E = S, Se) eine bemerkenswerte Übereinstimmung bezüglich der Topologie der Se-Zentren. Die in Abbildung 5

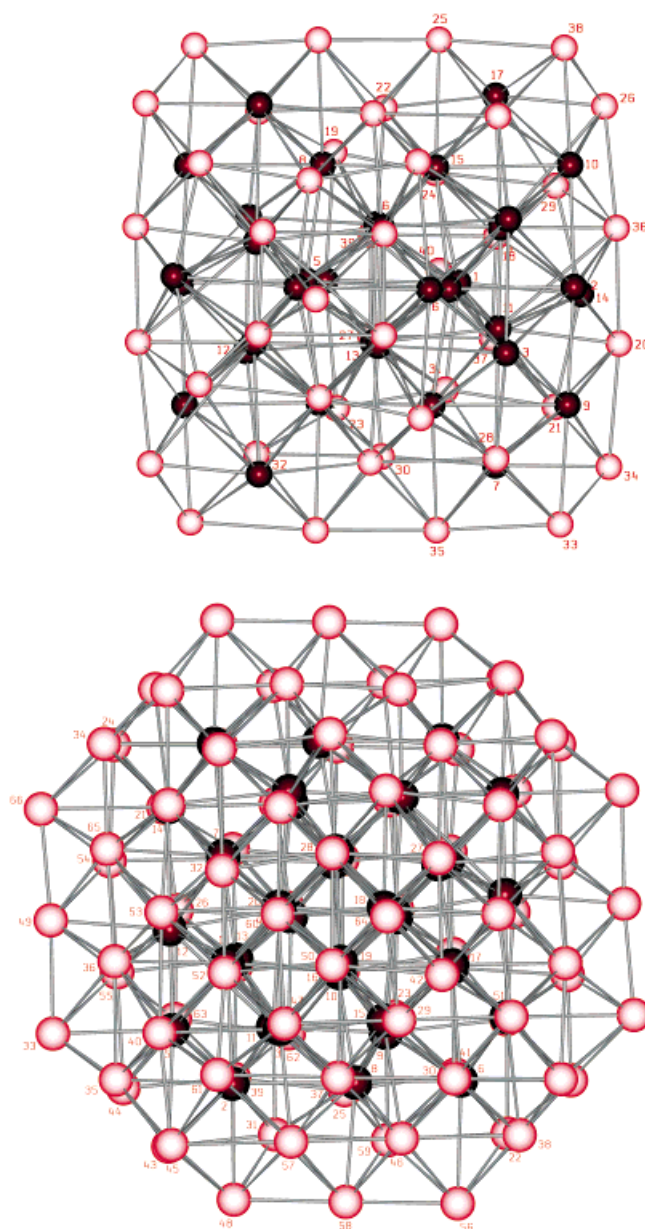


Abb. 5. Teilstrukturen der Se-Zentren in **3** (oben) und **4** (unten). Die Se^{2-} -Liganden sind dunkelrot, die Se-Atome der SenBu -Liganden hellrot dargestellt.

wiedergegebenen Teilstrukturen der Se-Atome in **3** und **4** entsprechen einer verzerrten kubisch innenzentrierten Struktur, in der auch Ag_2Se vorliegt. Damit kann man die Clusterstrukturen von **3** und **4** als verschiedenen große Ausschnitte aus der Struktur des festen Ag_2Se beschreiben.

Ähnliche größenabhängige Strukturänderungen haben wir auch schon bei PR_3 -stabilisierten Cu_2E -Clustern (E = S, Se) nachgewiesen,^[4–6, 11] allerdings tritt hier der Übergang zu einem Ausschnitt aus der Struktur der binären Cu_2E -Phase

bereits bei 70 Cu-Atomen auf. Dies überrascht nicht, da die Abhängigkeit der Strukturen von ionischen Clustern in der Gasphase ebenfalls von der Zahl der Ionen bestimmt wird. Beispiele dafür sind $(\text{MgCl}_2)_n$, $(\text{KCl})_n$ und $(\text{LiF})_n$ ^[13] sowie Cu_2E -Cluster in der Gasphase.^[14]

Wie bereits bei den Strukturen von **1** und **2** beschrieben wurde, wirken auch in **3** (Abb. 4) und **4** (Abb. 6) die Se^{2-} - und SenBu^- -Liganden als Brücken zwischen den Ag-Zentren.

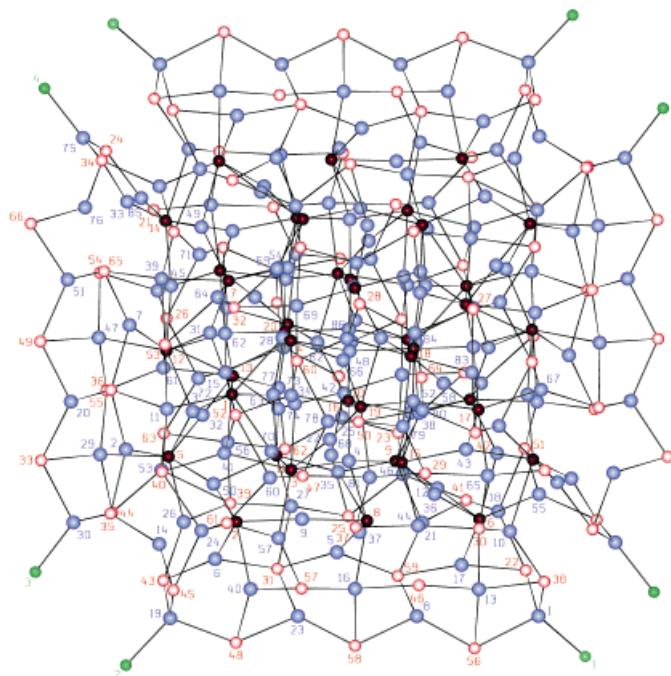


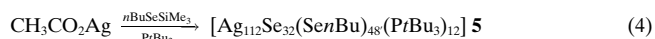
Abb. 6. Molekülstruktur von **4** im Kristall (ohne C-Atome).^[12] P-Atome sind grün, Se^{2-} -Liganden dunkelrot, Se-Atome der SenBu -Liganden hellrot und Ag-Atome blau dargestellt. Die Atome sind mit Zahlen bezeichnet, deren Farben denen der Atomsorte entsprechen. Wichtigste Abstände (± 0.7 pm) und Bindungswinkel ($\pm 0.2^\circ$): Ag9-Se2 254.4(6), Ag9-Se8 255.0(6), Ag2-Se5 272.6, Ag2-Se5 258.5, Ag2-Se36 257.2, Ag4-Se3 279.9, Ag4-Se8 278.1, Ag4-Se15 278.4, Ag4-Se16 267.1; Se2-Ag9-Se8 176.2, Se5-Ag2-Se35 92.3, Se5-Ag2-Se36 121.9, Se35-Ag2-Se36 145.3, Se3-Ag4-Se8 112.6, Se3-Ag4-Se15 101.1, Se3-Ag4-Se16 112.4, Se8-Ag4-Se15 97.2, Se8-Ag4-Se16 120.4, Se15-Ag4-Se16 110.2.

Alle SenBu -Gruppen sind entweder μ_3 - oder μ_4 -Brückenliganden. (**3**: Ag-Se: 249.8–306.4(3) pm; **4**: Ag-Se: 241.3–306.5(3) pm). Die Se^{2-} -Zentren fungieren in **3** als μ_4 -, μ_5 -, μ_6 - und μ_7 -Liganden und die Ag-Se-Abstände reichen von 247–303 pm. In **4** sind die Koordinationsverhältnisse wesentlich komplexer. Innerhalb eines Ag-Se-Abstandsspektrums von 244–303 pm wirken die Se^{2-} -Zentren als μ_5 -, μ_6 -, μ_7 - und μ_8 -Brücken.

Im Ag_2Se sind die Ag-Atome trigonal und tetraedrisch koordiniert. In Übereinstimmung damit sind die Ag-Atome in **3** und **4** ebenfalls trigonal planar oder tetraedrisch von Se-Atomen umgeben. Auf der Clusteroberfläche von **3** sind vierzehn PrBu_3 -Liganden (P1–P7) und auf der von **4** vier Bis(diphenylphosphanyl)propanliganden (P1, P4 und P2, P3) gebunden. Die daran gebundenen Ag-Atome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert.

Mit zunehmender Clustergröße ist die Verteilung der Ag-Zentren in den Molekülstrukturen von **1**–**4** zunehmend ungeordnet. Als Folge davon treten besonders große Pro-

bleme bei der Verfeinerung der Struktur von **4** auf. Dies zeigt aber, daß man bei **1**–**4** in der Tat von ligandengeschützten Ausschnitten aus der Ag_2Se -Struktur ausgehen kann, da auch im festen Ag_2Se die Ag^+ -Ionen fehlgeordnet sind.^[9] Dies ist möglicherweise auch der Grund dafür, daß bei der zu Gleichung (3) analogen Umsetzung von Silberacetat, PrBu_3 und $n\text{BuSeSiMe}_3$ der Cluster **5** gebildet wird, der mit **3** strukturell nahezu identisch ist [Gl. (4)]. Der Unterschied zu



3 besteht in der Zahl der an der Clusteroberfläche koordinierten Phosphanliganden. Daher enthält **5** zwei Ag-Atome weniger. Die Zahl der Se-Atome und deren Teilstruktur ist in **3** und **5** identisch, unterscheidet sich aber durch das Verhältnis von Se^{2-} - zu SenBu^- -Liganden.

Die Ag-Cluster **1**–**5** bilden sich unter teilweiser Spaltung der Se-C-Bindungen in $t\text{BuSeSiMe}_3$ und $n\text{BuSeSiMe}_3$. Als Folge einer Redoxreaktion entstehen Komplexe mit Se^{2-} - und SeR^- -Liganden ($\text{R} = n\text{Bu}$, $t\text{Bu}$), deren Clusteroberfläche von den Phosphanliganden und den an Selen gebundenen organischen Gruppen bedeckt wird. Der Einfluß der Phosphanliganden auf die Struktur des Silber-Selen-Kerns wird dadurch verdeutlicht, daß diese offenbar die Bildung des stabilen Ag_2Se und AgSeR auf bestimmten Stufen unterbrechen können. Unklar ist jedoch, warum dies zur Bildung definierter Strukturen führt, die unter den angegebenen experimentellen Bedingungen reproduzierbar sind. Möglicherweise wird dies z. B. durch die Oberflächenenergie der Clustermoleküle bedingt. Rechnungen dazu werden zur Zeit durchgeführt. Unter der Voraussetzung, daß in **1**–**5** Se^{2-} - und SeR^- -Liganden vorliegen, erhalten alle Ag-Zentren die formale Ladung $1+$ (d^{10} -Konfiguration). Dementsprechend gibt es keine Hinweise auf Ag-Ag-Wechselwirkungen. Alle Ag-Ag-Abstände sind größer als 290 pm.

Experimentelles

1: 0.15 g (0.65 mmol) PhCO_2Ag in 10 mL Pentan werden bei -40°C mit 0.26 mL (1.31 mmol) PnPr_3 versetzt. Danach gibt man 0.20 mL (0.86 mmol) $t\text{BuSeSiMe}_3$ zu. Nach kurzer Zeit bildet sich eine klare Lösung. Innerhalb von 2 d erhält man eine dunkelgrüne Lösung, aus der orangefarbene Kristalle von **1** ausfallen (Ausbeute 60 %).

2: Analog zu **1** werden 0.15 g (0.65 mmol) PhCO_2Ag in 10 mL THF bei -40°C mit 0.10 mL (0.64 mmol) PET_3 und 0.20 mL (0.86 mmol) $t\text{BuSeSiMe}_3$ umgesetzt. Nach wenigen min bildet sich eine dunkelbraune Lösung, aus der nach 2 d schwarze Blättchen von **2** kristallisieren (Ausbeute 60 %).

3: 0.10 g (0.33 mmol) $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}_2\text{Ag}$, 0.30 mL (1.26 mmol) PrBu_3 und 0.10 mL (0.43 mmol) $n\text{BuSeSiMe}_3$ werden bei -30°C in 10 mL Pentan umgesetzt. Schwarze Kristalle von **3** werden nach ca. 14 d aus der dunklen Lösung erhalten (Ausbeute 30 %).

4: 0.32 g (1.04 mmol) $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}_2\text{Ag}$, 0.11 g (0.26 mmol) dppp und 0.25 mL (0.05 mmol) $n\text{BuSeSiMe}_3$ werden bei -20°C in 10 mL einer Mischung aus CHCl_3 und Toluol (1:3) umgesetzt. Nach 2 d Reaktionszeit wird die Temperatur langsam auf Raumtemperatur erhöht. Innerhalb von 14 d bilden sich aus der dunkelbraunen Lösung schwarze Kristalle von **4** (Ausbeute 20 %) und Ag_2Se .

5: 0.10 g (0.60 mmol) AgAc , 0.25 mL (1.05 mmol) PrBu_3 und 0.20 mL (0.86 mmol) PnBu_3 werden bei -30°C in 10 mL eines Gemisches aus Pentan und THF (1:1) umgesetzt. Nach 28 d erhält man schwarze Kristalle von **5** (Ausbeute 60 %).

Die Ergebnisse der Elementaranalysen von **1–5** (Ag, P, Se) stimmen mit den angegebenen Formeln überein.

Eingegangen am 15. Mai 1998 [Z11863]

Stichwörter: Cluster • Selen • Silber • Strukturaufklärung

- [1] *Clusters and Colloids. From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**; *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds* (Hrsg.: L. J. de Jongh), Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [2] I. Dance, K. Fisher, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 637; L. C. Roof, J. W. Kolis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1037; J. Arnold, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 353.
- [3] D. Ohlmann, H. Pritzkow, H. Grützmaker, M. Anthamatten, R. Glaser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1011; B. J. Bonasis, G. P. Mitchell, F. J. Hollander, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1797; J. Zhao, D. Adcock, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4358; I. Dance, G. Lee, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* **1993**, *131*; J. G. Brennan, T. Siegrist, P. J. Carrol, S. H. Stuczynski, P. Reynders, L. E. Brus, M. L. Steigerwald, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 403.
- [4] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 993; D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277.
- [5] H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1303.
- [6] D. Fenske, H. Krautscheid, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 796.
- [7] S. Dehnen, A. Schäfer, R. Ahlrichs, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 429; S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 786; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 746.
- [8] D. van der Putten, D. Olevano, R. Zanon, H. Krautscheid, D. Fenske, *J. Electron Spectrosc.* **1995**, *76*, 207.
- [9] J. F. Corrigan, D. Fenske, *Chem. Commun.* **1996**, 943; J. F. Corrigan, D. Fenske, *Chem. Commun.* **1997**, 1837; J. F. Corrigan, D. Fenske, W. P. Power, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1176.
- [10] G. A. Wiegiers, *Am. Mineral.* **1971**, *56*, 1882; Z. G. Pinsker, C. Chiang-liang, R. M. Imamov, E. L. Lapidus, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **1965**, *7*, 225.
- [11] S. Dehnen, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2287; S. Dehnen, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1407; S. Dehnen, D. Fenske, A. C. Deveson, *J. Cluster Sci.* **1996**, *3*, 351; A. C. Deveson, S. Dehnen, D. Fenske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4491.
- [12] Röntgenstrukturanalysen: STOE-IPDS (Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung); Datensammlung und Verfeinerung (SHELXS-86, SHELXL-93; empirische Absorptionskorrektur (Habitus). **1:** triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z=1$, Gitterkonstanten (190 K): $a=1770.4(4)$, $b=1849.1(4)$, $c=1856.1(4)$ pm, $\alpha=96.21(3)^\circ$, $\beta=101.49(3)^\circ$, $\gamma=93.34(3)^\circ$, $V=5900 \times 10^6$ pm 3 , $\mu(\text{MoK}\alpha)=5.901$ mm $^{-1}$, $2\theta_{\text{max}}=50^\circ$, 22182 Reflexe, davon 16085 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}}=0.082$), 11914 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 667 Parameter (Ag, Se, P, anisotrop und C isotrop). Max. Restelektronendichte: $2.7 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$; $R_1=0.070$; $wR_2=0.18$. **2:** triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z=1$, Gitterkonstanten (170 K): $a=2025.0(4)$, $b=2521.2(5)$, $c=2643.1(5)$ pm, $\alpha=61.15(2)^\circ$, $\beta=80.10(3)^\circ$, $\gamma=67.36(3)^\circ$, $V=11629 \times 10^6$ pm 3 , $\mu(\text{MoK}\alpha)=7.85$ mm $^{-1}$, $2\theta_{\text{max}}=52^\circ$, 64995 Reflexe, davon 41759 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}}=0.10$) und 21790 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 1110 Parameter (Ag, Se, P, anisotrop, C isotrop). Max. Restelektronendichte $2.8 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$; $R_1=0.098$; $wR_2=0.28$. **3:** triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z=1$, Gitterkonstanten (170 K): $a=2619.4(5)$, $b=2765.9(6)$, $c=2815.7(6)$ pm, $\alpha=116.39(3)^\circ$, $\beta=91.46(3)^\circ$, $\gamma=100.30(3)^\circ$, $V=17851.0 \times 10^6$ pm 3 , $\mu(\text{MoK}\alpha)=7.18$ mm $^{-1}$, $2\theta_{\text{max}}=50^\circ$, 56227 Reflexe, davon 43345 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}}=0.10$), 20294 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 1330 Parameter (Ag, Se anisotrop, P, C isotrop). Max. Restelektronendichte $2.7 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$; $R_1=0.089$; $wR_2=0.22$. **4:** triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z=1$, Gitterkonstanten (170 K): $a=2824.0(6)$, $b=2980.0(6)$, $c=3225.0(6)$ pm, $\alpha=67.14(3)^\circ$, $\beta=68.02(3)^\circ$, $\gamma=67.94(3)^\circ$, $V=22333 \times 10^6$ pm 3 , $\mu(\text{MoK}\alpha)=9.09$ mm $^{-1}$, $2\theta_{\text{max}}=48^\circ$, 99240 Reflexe, davon 64156 unabhängige Reflexe, 22753 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 1933 Parameter (Ag, Se, P, anisotrop, C isotrop). Max. Restelektronendichte $4.8 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$;

$R_1=0.12$; $wR_2=0.35$. Der schlechte R -Wert hängt damit zusammen, daß ein Teil der C-Atome der $n\text{Bu}$ -Gruppen nicht lokalisiert werden konnte. Außerdem ist die Zuordnung von fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen nicht möglich. **5:** $5 \times 2 \text{ THF}$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z=1$, Gitterkonstanten (170 K): $a=2598.3(5)$, $b=2626.1(8)$, $c=2952.9(6)$ pm, $\alpha=112.85(3)^\circ$, $\beta=112.11(3)^\circ$, $\gamma=90.61(3)^\circ$, $V=16911 \times 10^6$ pm 3 , $\mu(\text{MoK}\alpha)=7.52$ mm $^{-1}$, $2\theta_{\text{max}}=50^\circ$, 70408 Reflexe, davon 49109 unabhängige Reflexe, 35916 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 1623 Parameter (Ag, Se, P, anisotrop, C isotrop). Max. Restelektronendichte $3.1 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$; $R_1=0.065$; $wR_2=0.18$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-408688 bis CSD-408692 angefordert werden.

- [13] K. Eichkorn, U. Schneider, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **102**, *19*, 7557; C. Ochsenfeld, R. Ahlrichs, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 34; C. Ochsenfeld, J. Gauss, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 7401; C. Ochsenfeld, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 5977; C. Ochsenfeld, R. Ahlrichs, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1191.
- [14] I. G. Dance, K. J. Fisher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2563.

IR-thermographische Erkennung katalytischer Aktivität in kombinatorischen Bibliotheken heterogener Katalysatoren

Arnold Holzwarth, Hans-Werner Schmidt und Wilhelm F. Maier*

Der ständig zunehmende Bedarf an selektiven heterogenen Katalysatoren für die chemische Produktion kann nicht durch konventionelle Katalysatorentwicklung befriedigt werden. Kombinatorische Verfahren sind eine vielversprechende Alternative zur Auffindung neuer Katalysatormaterialien und sollten deswegen in Erwägung gezogen werden. Kombinatorische Synthese- und Testverfahren organischer Verbindungen werden bereits häufig zur Entwicklung neuer Pharmazeutika eingesetzt,^[1] während sich die kombinatorische Entwicklung neuer Festkörpermateriale noch in den Anfängen befindet. 1995 wurden die ersten Arbeiten auf dem Gebiet der kombinatorischen Entwicklung neuer Materialien, z.B. neuer magnetoresistenter Materialien,^[2] sowie neuer Supraleiter^[3] veröffentlicht. 1997 wurde eine Methode zur naßchemischen Herstellung von Materialbibliotheken unter Anwendung von Tintenstrahltechnologie für die Entwicklung neuer lumineszierender Materialien^[4] eingesetzt. 1998 wurden dann mit kombinatorischen Methoden neue, blau photolumineszierende Materialien entdeckt.^[5] Das Potential kombinatorischer Methoden wird in einer Veröffentlichung deutlich, in der über Bibliotheken mit 25000 Proben auf einem 7.5 cm großen Träger berichtet wird.^[6] Die dünnen Schichten auf diesen Bibliotheken wurden unter Anwendung verschiedener Aufdampfungsverfahren hergestellt. Um ähnliche Techniken für die Entwicklung neuer Katalysatoren einzusetzen, bedarf es vor allem einer Methode zur räumlich aufgelösten Erkennung katalytischer Aktivität. Vielverspre-

[*] Prof. Dr. W. F. Maier, Dr. A. Holzwarth, H.-W. Schmidt
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Fax: (+49) 208-306-2987
E-mail: maier@mpi-muelheim.mpg.de