

- [12] R. Whyman, *CHEMTECH* **1991**, *21*, 414–419.
- [13] C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112–1114.
- [14] W. G. Golden, D. D. Saperstein, M. W. Severson, J. Overend, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 574–580.
- [15] L. A. Nafie in *Advances in Applied Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Hrsg.: M. W. Mackenzie), Wiley, London, **1988**, S. 67–104.
- [16] G. A. Beitel, A. Laskov, H. Oosterbeek, E. W. Kuipers, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12494–12502.
- [17] P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobek, H. van der Heijden, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12117–12118.
- [18] I. Tóth, C. J. Elsevier, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10388–10389.
- [19] F. Ozawa, T. Hayashi, H. Koide, A. J. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1469–1470.
- [20] W. Huang, R. Frech, R. A. Wheeler, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 100–110.
- [21] R. J. Cross, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *34*, 219–292.

## Induktion lamellarer mesomorpher Strukturen in columnare Phasen bildenden 1,3,5-Triazinen durch Charge-Transfer-Wechselwirkungen mit Elektronenacceptoren\*\*

Daniela Goldmann, Dietmar Janietz,\* Claudia Schmidt und Joachim H. Wendorff

Die molekulare Organisation in thermotropen flüssigkristallinen Phasen resultiert ganz wesentlich aus der starren anisometrischen Architektur der beteiligten Einzelmoleküle. Triebkraft für molekulare Selbstorganisation können jedoch auch starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen nichtflüssigkristallinen Molekülen sein, durch die nichtkovalent gebundene anisometrische Aggregate gebildet werden. Die beiden Prinzipien können durch den Einbau einer intramolekularen Funktion in Moleküle mit formanisotroper Gestalt kombiniert werden.<sup>[1]</sup> Dadurch kann die Bildung von Flüssigkristallen durch gerichtete intermolekulare Wechselwirkungen mit einer komplementären Komponente gesteuert werden. Columnare flüssigkristalline Strukturen beispielsweise können durch die Bildung von Donor-Acceptor-Komplexen<sup>[2]</sup> oder von Wasserstoffbrückenbindungen<sup>[3]</sup> zwischen zwei unterschiedlichen Molekülen spezifisch manipuliert werden.

Denkbar sind Systeme mit „seitlich offenem“ Kernbereich, die als Einzelkomponenten columnare Phasen bilden, die aber auch das Andocken einer zweiten Komponente an einer

molekularen Erkennungsfunktion in der inneren Kernregion ermöglichen (Side-by-Side-Wechselwirkungen). Ist der zentrale Molekülteil zugleich ein Elektronendonator, dann sollte Strukturbildung zusätzlich durch Assoziation mit Elektronenacceptoren via CT-Wechselwirkungen senkrecht zur Molekülperipherie (Face-to-Face-Wechselwirkungen) möglich sein (Abbildung 1). Um dieses Konzept zu realisieren, synthetisierten wir 2,4,6-Triarylarnino-1,3,5-triazine mit langen

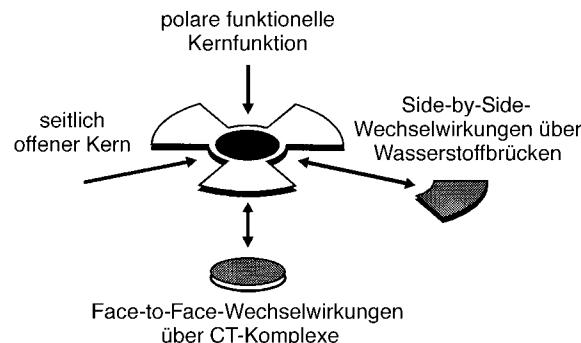
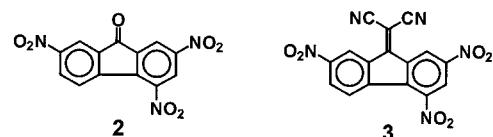
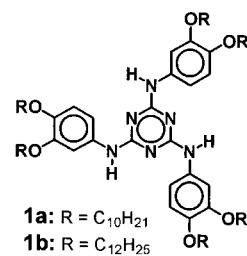


Abbildung 1. Aspekte zur Steuerung der Strukturbildung bei funktionalisierten, columnaren Phasen bildenden Flüssigkristallen durch nichtkovalente Assoziation mit komplementären Molekülen über Wasserstoffbrückenbindungen oder durch Donor-Acceptor-Komplexbildung.

peripheren Alkoxy-substituenten und mit einer elektronenreichen polaren Gruppe im Zentrum.<sup>[7]</sup> Triazine mit sechs lipophilen Seitenketten bilden im reinen Zustand columnare Mesophasen.<sup>[8]</sup> Durch Wasserstoffbrücken zu komplementären, alkoxy-substituierten Benzoesäuren können die zweidimensionalen Gittersymmetrien gesteuert<sup>[1, 9]</sup> und auch eine hexagonal columnare Mesophase induziert werden.<sup>[10]</sup>

Wir berichten hier über mesomorphe Aggregate aus den als Elektronendonoren wirkenden hexagonal columnar (Col<sub>hd</sub>) flüssigkristallinen, sechsfach alkoxy-substituierten 2,4,6-Triarylarnino-1,3,5-triazinen **1a**, **b**<sup>[8]</sup> und den nichtmesogenen Aczeptoren 2,4,7-Trinitrofluoren-9-on **2** und (2,4,7-Trinitrofluoren-9-yliden)malodinitril **3**.<sup>[11]</sup> Laut Polarisationsmikros-



kopie und Differentialthermoanalyse (DSC) bilden die Mischungen der Melamine **1** mit **2** und **3** zumindest bei einem Molverhältnis der Komponenten von 1:1 eine enantiotrope Mesophase (Tabelle 1).

[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Janietz, Dr. D. Goldmann  
 Fachbereich Chemie und Institut für Dünnschichttechnologie und  
 Mikrosensorik  
 Universität Potsdam  
 Kantstraße 55, 14513 Teltow (Deutschland)  
 Fax: (+49) 3328-46510  
 E-mail: janietz@rz.uni-potsdam.de  
 Dr. C. Schmidt, Prof. Dr. J. H. Wendorff  
 Institut für Physikalische Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für  
 Materialwissenschaften der Philipps-Universität Marburg (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. D. J. dankt Prof. C. Tschierske, Universität Halle, für die hilfreichen Diskussionen.

Tabelle 1. Durch DSC ermittelte Phasenumwandlungstemperaturen [°C] äquimolarer Mischungen aus **1** und **2** bzw. **3**; zweites Heizen mit 10 K min<sup>-1</sup>, Umwandlungsenthalpien [kJ mol<sup>-1</sup>] in Klammern.<sup>[a]</sup>

<b>1a/2</b>	Cr	68.1 (21.19)	SmA	110.4 (1.91)	I
<b>1b/2</b>	Cr	68.6 (27.05)	SmA	115.0 (2.33)	I
<b>1b/3</b>	Cr	93.7 (17.72)	Col <sub>r</sub>	147.2 (2.48)	I

[a] Cr: kristallin; SmA: smektisch A; Col<sub>r</sub>: rechtwinklig columnar; I: isotrop.

Um die Mesophasenstrukturen der gemischten Systeme **1/2** und **1/3** im Detail zu identifizieren, wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Die Beugungsdiagramme der CT-Komplexe aus **1** und **2** enthalten mehrere Reflexe im Kleinwinkelbereich und eine diffuse Streuung im Weitwinkelbereich (Abbildung 2). Die Reflexe können als (h00) mit  $h = 1-5$  (siehe Tabelle 2) indiziert werden. Gemischte

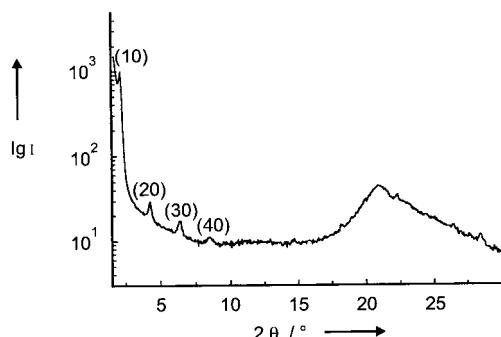


Abbildung 2. Röntgenweitwinkeldiffraktogramm des 1:1-CT-Komplexes **1b/2**.

Reflexe ( $hkl$ ) sind nicht vorhanden. Daraus folgt, dass eine in einer Dimension periodische Schichtstruktur vorliegt. Die Schichtdicke beträgt 36.2 Å für **1a/2** und 41.5 Å für **1b/2**. Die Bragg-Abstände sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Aus dem Halo im Weitwinkelbereich folgt, dass innerhalb der Schichten keine Fernordnung vorhanden ist. Die Röntgenbeugungsuntersuchungen und die polarisationsmikroskopisch beobachteten Fächertexturen weisen damit auf eine smektische A-Mesophase für **1a/2** und **1b/2** hin.

Tabelle 2. Röntgenbeugungsdaten der Mesophasen der binären CT-Komplexe **1/2** und **1/3**.

	Reflexlagen [Å]						Gitterkonstanten [Å]	
	$d_{100}$	$d_{010}$	$d_{200}$	$d_{300}$	$d_{400}$	$d_{500}$	$a$	$b$
<b>1a/2</b>	36.3	–	18.1	12.1	9.0	7.3	36.2	
<b>1b/2</b>	41.5	–	20.7	13.8	10.4	–	41.5	
<b>1b/3</b>	36.3	27.7	18.2	12.9	–	–	36.3	27.6

Das Röntgendiffraktogramm der 1:1-Mischung aus **1b** und **3** unterscheidet sich von den Streumustern der Donor-Acceptor-Komplexe **1/2**. Nicht alle Reflexe können einer eindimensionalen Struktur zugeordnet werden, was als Hinweis auf das Vorliegen zumindest eines zweidimensionalen Gitters gewertet werden kann. Bei größeren Streuwinkeln wird lediglich ein für fluide Alkylketten charakteristischer diffuser Halo beobachtet.

Die drei Arylsubstituenten der Verbindungen **1** sind mit dem zentralen Triazinkern über sekundäre Aminogruppen

verknüpft. Wegen der Drehbarkeit der Benzolringe um die C-N-Einfachbindungen können nicht nur die flexiblen Alkylseitenketten, sondern auch die Kernbereiche der Moleküle unterschiedliche Konformationen einnehmen, so dass sie nicht inhärent planar sind, also keine spezifische anisometrische Gestalt aufweisen. Daher können weder die von den Triazinen in reinem Zustand gebildeten hexagonal columnaren Mesophasen noch die CT-induzierten lamellaren Phasen im herkömmlichen Sinn als Ergebnis einer starren scheiben- oder stäbchenförmigen Molekülgeometrie erklärt werden.

Durch Röntgenbeugung wurden die hexagonalen Gitterkonstanten zu 30.2 Å für **1a** und 32.8 Å für **1b** ermittelt.<sup>[8]</sup> Diese Werte sind etwas kleiner als der Moleküldurchmesser radialer, zweidimensionaler Konformere von **1a, b** in der ausgedehntesten, in Abbildung 3a gezeigten Form. Wir folgern daher, dass die Säulen der hexagonalen Mesophasen der reinen Melamine **1** aus polaren Triarylamino-triazinkernen in

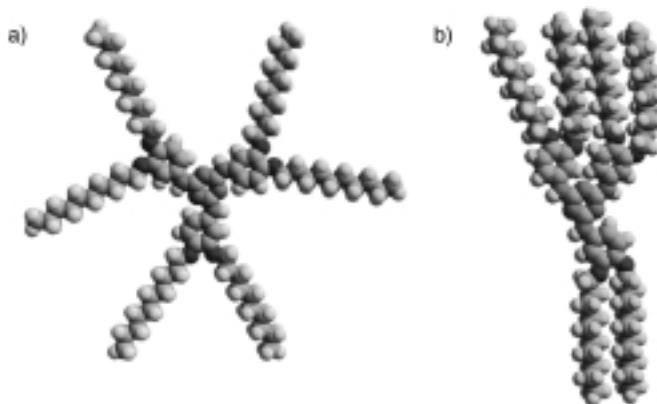


Abbildung 3. Zweidimensionale Konformere des sechsfach decyloxy-substituierten Triarylmelamins **1a** (Cerius 2; Kraftfeld Dreiding 2). a) Radiale Konformation mit all-trans-Alkoxyketten, b) lineare Konformation mit langgestreckten Ketten.

vorzugsweise flacher, radialer Konformation aufgebaut sind. Die flexiblen Seitenketten sind zweidimensional ungeordnet verteilt, woraus eine optimale Raumerfüllung der äußeren Sphäre der Moleküle resultiert. Die Haupttriebkraft für die Flüssigkristallinität der Triarylmelamine ist somit eine Mikrosegregation<sup>[12]</sup> der polaren von den unpolaren Molekülteilen, bei der zylindrische Aggregate mit den polaren Molekülteilen im Zentrum und den lipophilen Ketten als Hülle entstehen.

Berücksichtigt man, dass eine interkalierte Struktur mit engen, möglichst großflächigen (Face-to-Face-) Kontakt von Donor und Acceptor am wahrscheinlichsten ist, dann folgt, dass die Induktion der lamellaren Phasen aus einer zweidimensionalen linearen Konformation der Triarylaminotriazine **1** resultiert, welche durch die CT-Wechselwirkungen mit den Acceptor-molekülen **2** bevorzugt eingestellt wird. Abbildung 3b zeigt eine solche Konformation mit gestreckten Alkylketten für das Triazin **1a**. Die Moleküllänge solcher linearer Konformere wurde mittels Moleküldynamik-simulationen bestimmt und beträgt etwa 41 Å für **1a** und 46 Å für **1b**. Diese Werte sind etwas größer als die durch Röntgenbeugung bestimmten Schichtabstände in den lamellaren Phasen der binären Mischungen mit **2** (siehe Tabelle 2). Es

scheint daher, dass die Alkylketten, welche die polaren Kerne benachbarter Schichten separieren, zu einem gewissen Grad verzahnt sind. Die Abstände sind jedoch durchaus auch in Einklang mit einer nichtverzahnten smektischen A-Schichtstruktur der CT-Komplexe **1/2** mit ungeordneter Packung der flexiblen Alkylgruppen. Ein Strukturmodell für die lamellare Mesophase der Donor-Acceptor-Komplexe **1/2** ist in Abbildung 4a dargestellt.

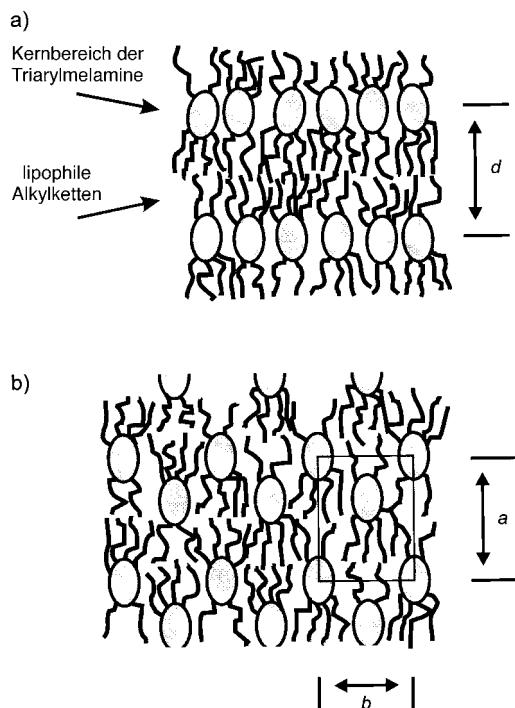


Abbildung 4. Modelle für die flüssigkristallinen Phasen der Melamine **1** in binären Mischungen mit den Elektronenacceptoren **2** und **3**. a) Lamellare smektische A-Mesophase der CT-Komplexe **1/2**, b) rechtwinklig columnare Phase (Col.) des Komplexes **1b/3**. Die schattierten Ellipsen symbolisieren die linearen Konformere der polaren Triarylaminotriazin-Kerne (siehe Abbildung 3b).

Die Entwicklung eines Strukturmodells für die 1:1-Mischung **1b/3**, welche zumindest eine zweidimensional geordnete Struktur aufweist, bereitet große Schwierigkeiten, da die Zahl der Reflexe sehr gering ist. Den einfachsten Fall, eine rechtwinklig columnare Phase annehmend, finden wir, dass die Gitterparameter  $a$  und die Schichtdicken der CT-induzierten smektischen A-Phasen der binären Mischungen **1/2** sehr ähnlich sind (siehe Tabelle 2). Der Gitterparameter  $b$  würde in diesem Fall dem lateralen seitlichen Abstand pro Wiederholungseinheit entsprechen, und wir würden eine sehr einfache molekulare Anordnung – eine columnare Struktur auf einem flächenzentrierten rechtwinkligen Gitter – vorliegen haben. Das Problem ist jedoch, dass die für eine solche flächenzentrierte Struktur zu erwartenden systematischen Auslöschen nicht auftreten. Wir müssen annehmen, dass die Moleküle entweder, wie in Abbildung 4b gezeigt, aus uns unbekannten Gründen systematisch von der flächenzentrierten Position verschoben sind<sup>[13]</sup> oder dass eine komplexere Anordnung vorliegt. In der Tat können wir eine schiefwinklige Gittersymmetrie nicht ausschließen.<sup>[14]</sup>

Die sterische Konformation der polaren Kernregion der Triarylmelamine **1a, b** ist in den CT-Komplexen mit **2** und **3** im Mittel gleich. Dennoch bewirkt offensichtlich bereits eine geringfügige Änderung der chemischen Natur des Elektronenacceptors die Zerstörung der CT-induzierten lamellaren Phase (Abbildung 3a) und führt im Fall von **1b/3** zur Bildung der Col.-Phase. Die rechtwinklig columnare Phase des CT-Komplexes **1b/3** kann ferner als ein Intermediat zwischen den hexagonal columnaren Mesophasen der reinen Triarylmelamine und den durch Donor-Acceptor-Wechselwirkungen mit **2** induzierten lamellaren mesomorphen Strukturen angesehen werden.

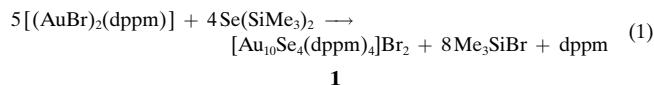
Zusammenfassend kann man sagen, dass die Triazine **1** die ersten Beispiele für columnare Phasen bildende Elektronendonoren sind, bei denen durch Donor-Acceptor-Wechselwirkungen die Induktion smektischer flüssigkristalliner Strukturen gelingt. Die Strukturen der reinen Triarylmelamine wie auch der CT-Komplexe resultieren aus der deutlichen Segregation polarer und unpolarer Molekülregionen sowie aus den unterschiedlichen anisometrischen Konformationen, die während der Selbstorganisation bevorzugt eingestellt werden. Das Wechselspiel mehrerer Triebkräfte der Selbstorganisation macht diese Materialien attraktiv für weitere Untersuchungen zur gezielten Erzeugung supramolekularer Strukturen durch attraktive Wechselwirkungen mit komplementären Molekülspezies.

eingegangen am 29. September 1999,  
veränderte Fassung am 23. Februar 2000 [Z 14079]

- [1] D. Janietz, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 265.
- [2] Es ist beispielsweise bekannt, dass elektronenreiche, scheibenförmige aromatische Verbindungen wie radiale Multialkinylbenzol-Derivate und Triphenylenether mit flachen, auf Nitrofluorenon basierenden Elektronenacceptoren Charge-Transfer-Komplexe bilden. Die CT-Wechselwirkungen können die Stabilisierung wie auch die Induktion columnarer Mesophasen bewirken. Die von den binären Gemischen gebildeten columnaren Phasen sind gewöhnlich hexagonal (Col<sub>h</sub>) oder nematisch (N<sub>col</sub>): H. Bengs, M. Ebert, O. Karthaus, B. Kohne, K. Praefcke, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, R. Wüstefeld, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 141; M. Ebert, G. Frick, C. Baehr, J. H. Wendorff, R. Wüstefeld, H. Ringsdorf, *Liq. Cryst.* **1992**, *11*, 293; K. Praefcke, J. D. Holbrey, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1996**, *24*, 19.
- [3] Die Assoziation von 2,6-Diacylaminopyridinen mit komplementären Uracilderivaten beispielsweise führt zur Induktion columnarer Phasen auf einem entweder hexagonalen<sup>[4, 5]</sup> oder rechtwinkligen<sup>[6]</sup> zweidimensionalen Gitter. Die beiden Einzelkomponenten sind hier nicht flüssigkristallin.
- [4] M. J. Brienne, J. Gabard, J.-M. Lehn, I. Stibor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1868.
- [5] C. Fouquey, J.-M. Lehn, A.-M. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 254.
- [6] J.-M. Lehn, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *69*, 1.
- [7] D. Goldmann, Dissertation, Universität Potsdam, **1998**.
- [8] D. Goldmann, D. Janietz, R. Festag, C. Schmidt, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 619.
- [9] D. Goldmann, R. Dietel, D. Janietz, C. Schmidt, J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 407.
- [10] D. Janietz, D. Goldmann, C. Schmidt, J. H. Wendorff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, *332*, 141.
- [11] Die Mischungen wurden durch Vereinigen von Lösungen der Triazine **1** und der Acceptoren **2** bzw. **3** in Dichlormethan erhalten. Ähnlich wie im Fall von Triphenylenethern belegt die dabei resultierende dunkelbraune Farbe die Komplexbildung durch CT-Wechselwirkungen. Die thermischen Untersuchungen erfolgten nach Verdampfen

- des Lösungsmittels, Trocknen der Rückstände im Vakuum und Tempern der Proben in der isotropen Phase.
- [12] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1485.
- [13] Bezuglich einer rechtwinklig columnaren Phase, jedoch nicht mit einer flächenzentrierten, sondern mit einer asymmetrischen Position des zweiten Moleküls siehe: G. Lattermann, S. Schmidt, R. Kleppinger, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 30.
- [14] Vorschlag eines der Gutachter.

Im Folgenden sollen  $[\text{Au}_{10}\text{Se}_4(\text{dppm})_4]\text{Br}_2$  **1** und  $[\text{Au}_{18}\text{Se}_8(\text{dppe})_6]\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ : **2a**,  $\text{X} = \text{PF}_6^-$ : **2b**,  $\text{X} = \text{BPh}_4^-$ : **2c**), zwei bemerkenswert stabile ionische Verbindungen dieser Substanzklasse, vorgestellt werden ( $\text{dppm} = \text{Bis}(\text{diphenylphosphanyl})\text{methan}$ ,  $\text{dppe} = \text{Bis}(\text{diphenylphosphanyl})\text{ethan}$ ). **1** entsteht bei der Umsetzung von  $[(\text{AuBr})_2(\text{dppm})]$  mit  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  in Form gelber Kristalle [Gl. (1)].



## Selenverbrückte Gold(I)-Komplexkationen [Au<sub>10</sub>Se<sub>4</sub>(dppm)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> und [Au<sub>18</sub>Se<sub>8</sub>(dppe)<sub>6</sub>]<sup>2+\*\*</sup>

Dieter Fenske,\* Timo Langetepe, Manfred M. Kappes, Oliver Hampe und Patrick Weis

Mit der Synthese und den möglichen Anwendungen von Mehrkernkomplexen beschäftigen sich eine Reihe von Arbeitsgruppen.<sup>[1]</sup> Beispielsweise wurde über Übergangsmetallkomplexe berichtet, in denen die Metallatome durch Hauptgruppenelementatome verbrückt werden.<sup>[2, 3]</sup> Hierzu gehören schwefelverbrückte Clusterkomplexe der neunten und zehnten Gruppe des Periodensystems der Elemente. Selen- oder tellurverbrückte Verbindungen werden weitaus seltener beschrieben. Gerade von chalcogenverbrückten Münzmetallmehrkernkomplexen erhofft man sich aber besondere physikalische Eigenschaften. Die etwas eingeschränkte Koordinationschemie des einwertigen Goldes ist sicher mit einer der Gründe, weshalb bisher im Vergleich der Münzmetalle sehr viel mehr Kupfer- und Silberverbindungen synthetisiert wurden.<sup>[4, 5]</sup> Eine Stabilisierung der Komplexzentren erfolgt häufig mit abschirmenden Phosphanliganden, die eine Weiterreaktion zu den binären Metallchalcogeniden verhindern. Offensichtlich sind die bisher charakterisierten Verbindungen meist metastabil, was quantenchemische Rechnungen<sup>[6]</sup> von  $\text{PR}_3$ -substituierten  $\text{Cu}_2\text{E}$ -Clusterverbindungen (R = organische Gruppe; E = S, Se) belegen. In letzter Zeit konnte jedoch gezeigt werden, dass auch Gold eine Vielzahl interessanter Strukturen dieser Verbindungsklasse bildet.<sup>[7]</sup> Beispiele hierfür sind  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}]_4\text{S}^{2+}$  (Laguna et al.),<sup>[7h]</sup>  $[(\text{CSAu}(\text{PPh}_3)_6)]$  (Schmidbaur et al.)<sup>[7i]</sup> und  $[\text{Au}_{12}\text{S}_8]^{4-}$  (Strähle et al.).<sup>[7c]</sup> Es sind jedoch nur wenige Beispiele für chalcogenverbrückte Goldkomplexe mit zweizähnigen Phosphanliganden bekannt.<sup>[8]</sup>

- [\*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. T. Langetepe  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-661921  
E-mail: dieter.fenske@chemie.uni-karlsruhe.de
- Prof. Dr. M. M. Kappes, Dr. P. Weis  
Institut für Physikalische Chemie II der Universität Karlsruhe  
(Deutschland)
- Dr. O. Hampe  
Institut für Nanotechnologie (INT), Forschungszentrum, Karlsruhe  
(Deutschland)
- [\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) gefördert. dppm = Bis(diphenylphosphanyl)methan, dppe = Bis(diphenylphosphanyl)ethan.

Die Struktur des Komplexkations in **1** wurde durch Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> bestimmt. Im Kation von **1** bilden acht Goldatome ( $\text{Au}_3$ – $\text{Au}_{10}$ ) ein unregelmäßiges, gewelltes Oktagon, in dessen Mitte sich zwei weitere Goldatome ( $\text{Au}_1$ ,  $\text{Au}_2$ ) befinden (Abbildung 1). Dadurch entstehen sechs  $\text{Au}_3$ -Dreiecksflächen und zwei  $\text{Au}_4$ -Rechtecke. Vier Dreiecksflächen ( $\text{Au}_2$ ,  $\text{Au}_3$ ,  $\text{Au}_4$ ;  $\text{Au}_1$ ,  $\text{Au}_5$ ,  $\text{Au}_6$ ;  $\text{Au}_1$ ,  $\text{Au}_7$ ,  $\text{Au}_8$ ;  $\text{Au}_2$ ,  $\text{Au}_9$ ,  $\text{Au}_{10}$ ) sind derart mit Selenatomen  $\mu_3$ -verbrückt, dass

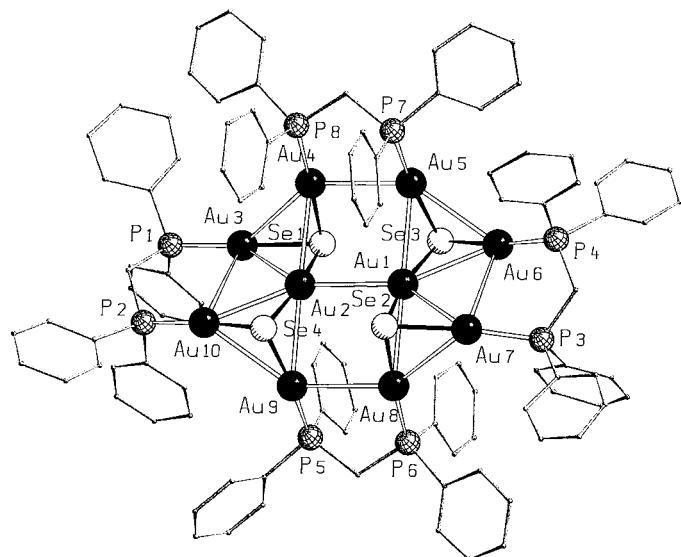


Abbildung 1. Struktur des Kations von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängste [pm] und -winkel [°]:  $\text{Au}_1\text{-Au}_2$  312.7(1),  $\text{Au}_1\text{-Au}_5$  306.1(1),  $\text{Au}_1\text{-Se}_2$  246.1(2),  $\text{Au}_2\text{-Au}_3$  314.4(1),  $\text{Au}_3\text{-Au}_4$  336.3(1),  $\text{Au}_3\text{-Au}_{10}$ ,  $\text{Au}_3\text{-P}_1$  227.8(6),  $\text{Au}_3\text{-Se}_1$  242.9(2),  $\text{Au}_4\text{-Au}_5$  309.6(1),  $\text{Au}_4\text{-Se}_1$  242.3(2),  $\text{Au}_4\text{-P}_8$  226.6(5),  $\text{Se}_1\text{-Se}_3$  362.1(4);  $\text{Au}_2\text{-Se}_1\text{-Au}_3$  80.20(7),  $\text{Au}_3\text{-Au}_4\text{-Au}_5$  136.28(4),  $\text{Au}_3\text{-Au}_2\text{-Au}_4$  65.16(3),  $\text{Au}_4\text{-Au}_2\text{-Au}_9$  175.93(4),  $\text{Se}_1\text{-Au}_3\text{-P}_1$  168.5(2),  $\text{Se}_1\text{-Au}_4\text{-P}_8$  177.2(2),  $\text{Se}_1\text{-Au}_2\text{-Se}_4$  168.60(9).

sich bei den beiden benachbarten Dreiecksflächen ein Selenatom oberhalb und ein Selenatom unterhalb der mittleren Ebene der Goldatome befindet. Die so auf der gleichen Seite liegenden Selenatome (Se1, Se3 und Se2, Se4) sind über die Viereckfläche leicht aufeinander zu gerückt. Dabei beträgt der  $\text{Se}_1\text{-Se}_3$ -Abstand 362.1(4) pm und der  $\text{Se}_2\text{-Se}_4$ -Abstand 372.4(4) pm. Die äußeren acht Goldatome ( $\text{Au}_3$ – $\text{Au}_{10}$ ) sind zusätzlich an ein Phosphoratom der dppm-Liganden gebunden. Jedes dieser acht Metallatome ist etwa linear an ein Phosphor- und ein Selenatom gebunden. Dagegen werden die inneren Goldatome ( $\text{Au}_1$ ,  $\text{Au}_2$ ) linear von zwei Selenidnachbarn koordiniert. Alle  $\text{Au}\text{-Se}$ -Abstände liegen mit 242.3(2)–246.1(2) pm im erwarteten Bereich, und die Bindungswinkel