

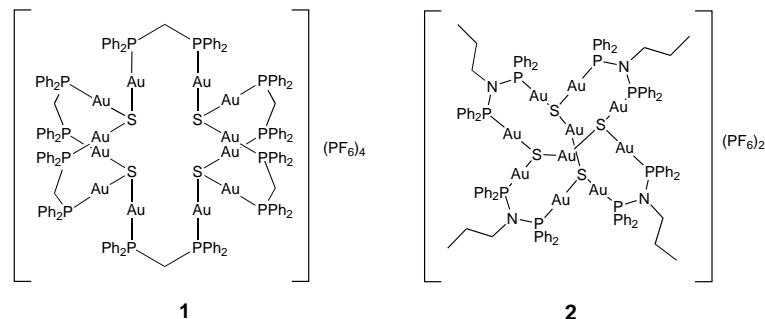
Molekulares Gold – mehrkernige Gold(I)-Komplexe

Vivian W.-W. Yam* und Eddie C.-C. Cheng

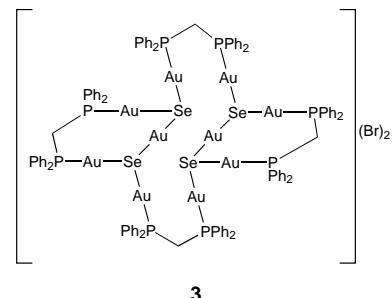
Im Gegensatz zur Alchemie, wo die faszinierende Idee der Goldherstellung von großer Bedeutung war, hat sich die Chemie des Goldes eher langsam entwickelt, was vermutlich der großen Stabilität des Elements zuschreiben ist. Dies hat sich in den letzten Jahren entscheidend geändert. Das jüngste Interesse an der Erforschung mehrkerniger Gold(I)-Verbindungen hängt mit der Beobachtung zusammen, dass Gold(I)-Atome mit abgeschlossener Elektronenschale stark dazu neigen, über aurophile Wechselwirkungen Aggregate zu bilden. Diese Verbindungen verfügen über interessante strukturelle Eigenschaften und könnten somit als Modellsysteme für Strukturen und Bindungen in festen Nanomaterialien dienen.^[1]

Gold(I)-Chalkogenidcluster gehören zu einer Verbindungs classe, die Chemiker gleichermaßen begeistert und ihnen eine synthesechemische Herausforderung liefert. Im Gegensatz zu den vielen bekannten Clustern der niedrigeren Homologen Kupfer(I) und Silber(I) sind mehrkernige Gold(I)-Chalkogenidcluster selten.^[2] Für Kupfer(I) und Silber(I) lässt sich die Koordinationszahl 4 in der Regel leicht erreichen, während bei Gold(I) gewöhnlich die Koordinationszahl 2 beobachtet wird. Dass nur wenig über diese Cluster bekannt ist, liegt sicherlich an der eingeschränkten Koordinationschemie von einwertigem Gold. Erschwerend kommt hinzu, dass einwertiges Gold die Eigenschaft hat, unlösliche binäre Chalkogenide oder Polymere zu bilden, was man durch Stabilisieren der Komplexe mit Phosphanliganden umgehen kann. Dies führt allerdings zu einer weiteren Einschränkung bei der Zahl der freien Bindungsstellen für die Koordination von Chalkogeniden. Trotz all dieser Probleme und Schwierigkeiten sind zumindest einige Gold(I)-Chalkogenidcluster bekannt, z.B. die cubanähnlichen Cluster $[\text{Au}_{12}\text{S}_8]^{4-}$ und $[\text{Au}_{12}\text{Se}_8\text{Na}]^{3-}$ sowie die phosphanhaltigen Aggregate $[(\text{AuPR}_3)_3(\mu_3-\text{S})]^+$ und $[(\text{AuPR}_3)_4(\mu_4-\text{S})]^{2+}$.^[3, 4] Obwohl die Verwendung von Phosphan-Brückenliganden für den Aufbau mehrkerniger Cluster viel versprechend wirkt, sind diese nach wie vor äußerst selten.^[5] Kürzlich wurden zwei Sulfid-Gold(I)-Cluster beschrieben: $[\text{Au}_{12}\text{S}_4(\text{dppm})_6](\text{PF}_6)_4$ und $[\text{Au}_{10}\text{S}_4(\text{Ph}_2\text{PN}(n\text{Pr})\text{PPh}_2)_4](\text{PF}_6)_4$ **2**, mit den Diphosphanliganden Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm) bzw. Bis(diphenylphosphanyl)-*n*-propylamin ($\text{Ph}_2\text{PN}(n\text{Pr})\text{PPh}_2$).^[6]

Der Cluster **1** ähnelt einem „Kreuzungsverkehrsschild“, während der Cluster **2** eine propellerartige Struktur aufweist. Beide Komplexe haben ausgeprägte Lumineszenzeigenschaften.^[6] Mit der Isolierung der Gold(I)-Selenid-Cluster $[\text{Au}_{10}\text{Se}_4$



$(\text{dppm})_4\text{Br}_2$ **3** und $[\text{Au}_{18}\text{Se}_8(\text{dppe})_6]^{2+}$ **4** (Abbildung 1; dppe = Bis(diphenylphosphanyl)ethan) erweiterten Fenske et al. die spärliche Liste vielkerniger Gold(I)-Cluster.^[7]



Obwohl man die Cluster **2** und **3** durch ähnliche Molekülformeln beschreiben kann, haben sie sehr unterschiedliche Strukturen im festen Zustand. Während die vier Schwefelatome in **2** einen Tetraeder bilden, sind die vier Selenatome in **3** coplanar. Die Zahl der Metallatome hängt sehr von der Art des Disphosphanliganden ab, so zeigen **3** und **4** drastische Unterschiede in der Molekülgröße und Struktur, die allein durch den Austausch von dppm und dppe entstehen. Der Cluster **4** hat eine interessante Struktur (Abbildung 1), in der die Goldatome in zwei verschiedenen Schichten angeordnet sind. Die innere und äußere Schicht sind über sechs Selenatome verknüpft. Im Kern des Clusters findet sich eine verzerrte Au_6Se_2 -Cubanstruktur, während sich die übrigen zwölf dppe-verknüpften Goldatome in der äußeren Schicht des Clusters befinden. Ein zu **4** isostruktureller Gold-Sulfid-Cluster, $[\text{Au}_{18}\text{S}_8(\text{dppe})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ **5**, wurde 1987 von Waters et al. sowie in einem Übersichtsartikel von Pyykkö beschrieben.^[8] Leider konnte das Anion durch eine Röntgenstrukturanalyse nicht lokalisiert werden, ein Problem, das in ähnlicher Weise bei der Strukturanalyse von **4** auftrat. Aufgrund der $\text{Au}^{\text{I}}-\text{Au}^{\text{I}}$ -Bindungslängen ($2.909(5)$ – $3.330(6)$ Å) erscheint es sinnvoll, **5** genau wie **4** als mehrkernigen Gold(I)-Cluster aufzufassen und nicht als gemischtsvalente $\text{Au}^{\text{I}}-\text{Au}^{\text{0}}$ -Spezies. In **5** konnte das Anion nicht identifiziert und lokalisiert werden, während in **4** eine Fehlordnung der CH_2Cl_2 -Cokristallite festgestellt

[*] V. W.-W. Yam, E. C.-C. Cheng

Department of Chemistry
The University of Hong Kong
Pokfulam Road, Hong Kong SAR (China)
Fax: (+852) 2857-1586
E-mail: wwyam@hku.hk

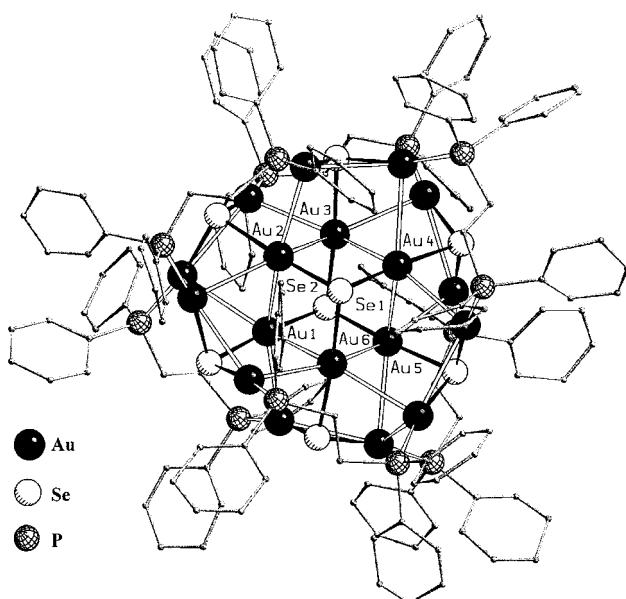
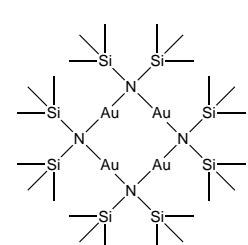


Abbildung 1. Molekülstruktur von 4. H-Atome sind zur besseren Übersicht weggelassen.

wurde. Derartige Schwierigkeiten treten bei großen Clustern dieser Art häufig auf. Zu weiteren Komplikationen führen Lösungsmittelverluste bei der Kristallisation der Cluster; es ist bekannt, dass das Lösungsmittel eine entscheidende Rolle bei der Kristallisation von d^{10} -Systemen mit abgeschlossener Elektronenschale spielt.

Die Elektrospray-Ionisation (ESI), eine weiche Ionisierungsmethode in der Massenspektrometrie (MS), hat sich als äußerst erfolgreiche und vielseitige Methode zur Charakterisierung mehrkerniger Metallcluster und zur Identifizierung von Koordinationsverbindungen und organometallischen Komplexen bewährt. ESI-MS bietet einen bequemen und effektiven Zugang zur Herstellung intakter Ionen aus thermisch labilen Komplexen und mehrfach geladenen Metallclustern.^[9] Die Cluster **1–4** wurden durch ESI-MS charakterisiert, und es zeigte sich, dass sie auch in Lösung stabil sind. Details des Fragmentierungsmusters und des Dissoziationsverhaltens sowie die Bindungsenergien lassen sich an Hand von Experimenten zur stoßinduzierten Fragmentierung leicht abschätzen.^[9]

Abgesehen von Verbindungen mit weichen Chalkogenidliganden sind einige wenige Komplexe bekannt, bei denen harte Stickstoffdonoren die Gold(i)-Zentralatome verbrücken. Das am besten untersuchte Beispiel ist $[(\text{AuPPh}_3)_3(\mu_3-\text{NR})]^+$ mit einem μ_3 -verbrückten Imidoliganden.^[10]



6

Gold(i) sollte als weiche Lewis-Säure stabile Verbindungen mit

weichen Lewis-Basen bilden. Amide sind harte Lewis-Basen, was sicherlich ein Grund für die Seltenheit von Gold(i)-Amidokomplexen ist. Der Cluster **6** hat eine tetramere Grundstruktur und bildet ein quadratisches Moleköl mit N-Au-N-Kanten. Der Au-Au-Abstand von $3.0100(3)$ – $3.0355(3)$ Å liegt im Bereich aurophiler Wechselwirkungen. Miele et al. und Hitchcock et al. synthetisierten analoge Kupfer(i)- und Silber(i)-Komplexe,^[13] wobei nur der Kupferkomplex $[\{\text{Cu}(\mu-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_4$ Metall-Metall-Wechselwirkungen aufweist. Außerdem phosphoreszert diese Verbindung bei 512 nm mit einer langen Lebensdauer von $30 \mu\text{s}$.^[14] Bei dem ähnlichen tetrameren Stickstoffdonorkomplex, $[\text{Au}_4\text{Cl}_4(\text{pip})_4$ (pip = Piperidin), beobachtet man ebenfalls intensive Phosphoreszenz.^[15]

In den vergangenen Jahren bekam die Gold(i)-Chemie im Zusammenhang mit Mischmetall-Clustern großen Aufschwung. Der Einbau anderer Metallzentren erhöht die strukturelle Vielfalt der Komplexe. Der Ansatz, metallhaltige Liganden zu verwenden, führt die Strukturchemie in ein neues Zeitalter. Laguna et al. beschrieben die Synthese und Charakterisierung einer Reihe neuartiger mehrkerniger Gold(i)-Kupfer(i)- und Gold(i)-Silber(i)-Mischmetallcluster mit unverbrückten Gold-Metall-Bindungen.^[16] Die Isolierung von $[\text{M}(\text{Au}(\text{mes}))_5]\text{X}$ (**7**: $\text{M} = \text{Cu}$, $\text{X} = \text{PF}_6^-$; **8**: $\text{M} = \text{Ag}$, $\text{X} = \text{ClO}_4^-$; mes = 2,4,6-Trimethylphenyl (Mesyl)) gelang durch die Reaktion des elektronenreichen $[\text{Au}(\text{mes})]_5$ -Komplexes mit der entsprechenden Metallionen-Vorstufe im richtigen Molverhältnis. Setzt man eine 2,4,6-Triisopropylphenyl-Gruppe (trip) an Stelle der Mesyl-Gruppe ein, kann der „Wagenrad“-förmige Cluster, $[\text{Ag}(\text{Au}(\text{trip}))_6]\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ **9**, isoliert werden.^[16] In Abbildung 2 ist die Struktur des Kations von **9** im Kristall dargestellt. In dem nahezu planaren AgAu_6 -Kern befindet sich das Silber(i)-Atom in der Mitte eines regelmäßigen Sechsecks aus Gold(i)-Atomen, die in dieser Anordnung am günstigsten Elektronendichte auf das zentrale Silberatom übertragen können. Beobachtete intermetallische bindende Wechselwirkungen könnten eine mögliche Ursache

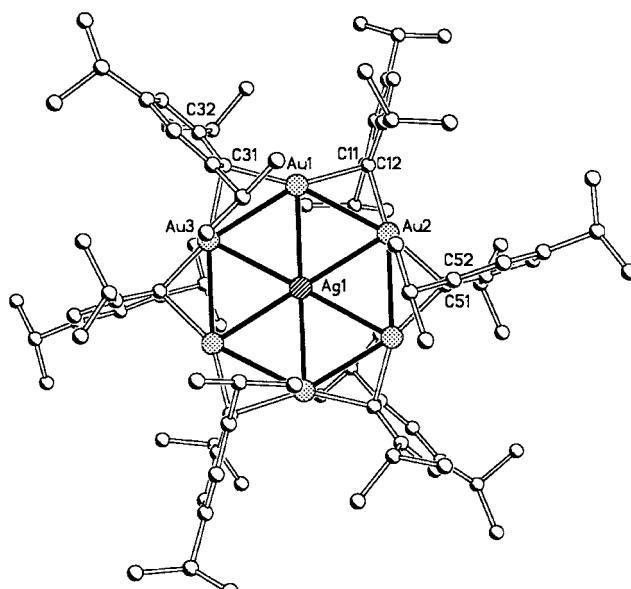


Abbildung 2. Molekülstruktur des Kations von **9**. H-Atome sind zur besseren Übersicht weggelassen. (Nachdruck aus Lit. [16].)

für die Stabilität der siebenkernigen Mischmetallcluster sein. Dies könnte neue, allgemein anwendbare Synthesekonzepte für die Herstellung von Mischmetallclustern eröffnen.

Dank seiner einzigartigen Natur hat Gold bedeutend zur Erforschung und zum Design neuer Klassen mehrkerniger Metallkomplexe und Metallcluster beigetragen. Ein tiefer gehendes Verständnis binärer und ternärer Festkörper, z.B. die Alkaliauridaurate(i) $[MAu_4][M_3AuO_2]$ ($M = Rb, Cs$), die sich durch Disproportionierung von Au in Au^+ und Au^- herstellen lassen,^[17] sollte zu einer Weiterentwicklung der Chemie der homo- und heterometallischen Cluster im Nano-maßstab führen. Mit dem Synthesekonzept, entweder weiche (z.B. Sulfide oder Selenide) oder harte (z.B. Amide) Brückenliganden einzusetzen, lässt sich die Zahl der Kerne von Goldclustern auf eine routinemäßige, systematische und kontrollierbare Weise erhöhen. Durch Verwendung von Metall-Liganden kann die Vielseitigkeit der Synthesestrategien sogar noch weiter entwickelt werden. Mit diesen Möglichkeiten und dem Potential für die Bildung vielkerniger supramolekularer Aggregate hat Gold eine große Bedeutung für das Design und die zukünftige Entwicklung neuer Nanomaterialien.

[1] a) *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry, and Technology* (Hrsg.: H. Schmidbaur), Wiley, Chichester, 1999; b) H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, 23, 11; c) H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 391.

[2] Siehe z.B.: a) A. Deveson, S. Dehnen, D. Fenske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4491; b) J. F. Corrigan, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1981; c) J. F. Corrigan, D. Fenske, W. P. Power, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1176; d) V. W.-W. Yam, K. K.-W. Lo, *Comments Inorg. Chem.* **1997**, 19, 209.

- [3] a) G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 715; b) S.-P. Huang, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 787.
- [4] a) C. Kowala, J. M. Swan, *Aust. J. Chem.* **1966**, 19, 547; b) P. G. Jones, G. M. Sheldrick, E. Hädicke, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 2777; c) K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2387; d) F. Canales, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 769.
- [5] F. Canales, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4839.
- [6] a) V. W.-W. Yam, E. C.-C. Cheng, K.-K. Cheung, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 197; b) V. W.-W. Yam, E. C.-C. Cheng, Z.-Y. Zhou, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1749; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1683.
- [7] D. Fenske, T. Langentepe, M. M. Kappes, O. Hampe, P. Weis, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1925; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1857.
- [8] a) P. A. Bates, J. M. Waters, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1987**, 43, C194; b) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597.
- [9] C. E. C. A. Hop, R. Bakhtiar, *J. Chem. Educ.* **1996**, 73, A162, zit. Lit.
- [10] a) V. Ramamoorthy, P. R. Sharp, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3336; b) A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 783.
- [11] a) K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 817; b) A. Shiotani, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 7003.
- [12] S. D. Bunge, O. Just, W. S. Rees, Jr., *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3082.
- [13] a) P. Miele, J. D. Foulon, N. Hovnanian, J. Durand, L. Cot, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 573; b) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Chem. Commun.* **1996**, 1189.
- [14] A. M. James, R. K. Laxman, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3785.
- [15] A. Vogler, H. Kunkely, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 150, 135.
- [16] E. Cerraga, M. Contel, A. D. Valencia, M. Laguna, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2353.
- [17] A.-V. Mudring, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3066.

Fulleren-Einzelmoleküle und der Welle-Teilchen-Dualismus

Karl Otto Greulich

Einführung

Oft haben in der Vergangenheit Entwicklungen aus der Physik Entwicklungen in der angewandten Chemie vorangebracht. Nun ist es die angewandte Chemie, die zu einem Verständnisschub in der Physik beiträgt: Es geht um nichts Geringeres als den Welle-Teilchen-Dualismus. C_{60} - und C_{70} -Moleküle — Fullerene — tragen dazu bei, zwei der wichtigsten Fragen der Physik zu klären: Gilt der Welle-Teilchen-Dualismus auch für „große“ Objekte, und können Teilchen mit sich selbst interferieren?

C_{70} -Moleküle haben ein Molekulargewicht von ca. 1000 Da, das entspricht einem Peptid aus acht bis neun Aminosäuren oder einem Oligonucleotid von drei bis vier Monomeren. Die

Linearabmessung eines solchen Fulleren liegt bei etwa vier C-Atomen (denn $4^3 = 64$), d.h. drei C-C-Bindungen oder 5 Å. Objekte dieser Größenordnung kann man mit guten Rastertunnel- oder Rasterkraftmikroskopen „sehen“. Kaum jemand wird bezweifeln, dass diese molekularen Schwerpunkte „gestandene“ Teilchen sind.

Wenn es gelänge, zu zeigen, dass Fullerene dieser Größe auch Welleneigenschaften haben, wäre dies ein Durchbruch in einer der grundlegendsten Fragen der modernen Naturwissenschaften. Genau das leistet eine Serie von Experimenten, die von der Wiener Arbeitsgruppe um Anton Zeilinger publiziert wurden.^[1]

Zur Erinnerung

Wenn eine Welle auf einen Doppelspalt auftrifft, wird ein Teil davon durch Spalt A, der andere durch Spalt B gehen. Wenn der Steg zwischen den Spalten etwa eine Wellenlänge breit ist und auch die Spaltbreite selbst in dieser Größenordnung liegt, werden von den Spalten Kugelwellen ausge-

[*] Prof. Dr. K. O. Greulich
Institut für Molekulare Biotechnologie
Postfach 100813, 07708 Jena (Deutschland)
www.imb-jena.de/greulich
Fax: (+49) 3641-656-410
E-mail: kog@imb-jena.de