

- 98 °C, **5a**: 158 °C, **5b**: 162 °C, **5d**: 165 °C, **6b**: >240 °C, **6d**: 195 °C. Über die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten wird an anderer Stelle berichtet.
- [6] R. Schenk, H. Gregorius, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 492–493.
- [7] Erste Messungen für  $n=5$  bestätigen die Verlässlichkeit der verwendeten Funktion. Für  $A=NO_2$  liefert die Funktion  $\tilde{\nu}_{\max}=23151\text{ cm}^{-1}$ , gemessen wurde in  $CHCl_3$   $23148\text{ cm}^{-1}$ .
- [8] Anstelle der verzweigten Dialkylaminogruppen wurden bei den Rechnungen Dimethylaminogruppen verwendet. Für die Grenzorbitale ergeben sich aus AM1- und INDO/S-Rechnungen unwesentliche Unterschiede. Zur INDO/S-Methode siehe W. P. Anderson, W. D. Edwards, M. C. Zerner, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2728–2732. Zur Berechnung von **3c** siehe M. Dekhtyar, W. Rettig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 1602–1610.
- [9] Die Oszillatorstärken  $f$  der Elektronenübergänge wachsen laut Messung und Rechnung mit wachsendem  $n$  für alle Reihen an. Die Absolutwerte von  $f$  können allerdings genauso wie die Absolutwerte von  $\lambda_{\max}$  mit den Methoden der semiempirischen Quantenmechanik nicht hinreichend gut berechnet werden.
- [10] W. Baumann in *Physical Methods of Chemistry*, Vol. 3B (Hrsg.: B. W. Rossiter, J. F. Hamilton), Wiley, New York, **1989**.
- [11] W. Liptay in *Excited States*, Vol. 1 (Hrsg.: E. C. Lim), Academic Press, New York, **1974**.
- [12] S. Beckmann, K.-H. Eitzbach, P. Krämer, K. Lukaszuk, R. Matschiner, A. J. Schmidt, R. Wortmann, F. Würthner, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 536–541.
- [13] M. Blanchard-Desce, M. Barzoukas, *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, 15, 302–307.
- [14] Bei kurzen Push-pull-substituierten Polyenen wurde gefunden, dass die Beteiligung der zwitterionischen Form mit steigendem  $n$  sinkt.<sup>[13]</sup>
- [15] Das häufig verwendete Kriterium der Angleichung von Bindungslängen ist für die hier untersuchten Reihen ebenfalls nicht geeignet. Weder die semiempirische Quantenmechanik noch die experimentelle Untersuchung zeigen innerhalb einer Reihe eine Änderung der Bindungslängen. Die experimentelle Untersuchung erfolgte über die Kopplungskonstanten  $^3J$  der olefinischen Protonen, die bei  $(16.2 \pm 0.2)\text{ Hz}$  liegen.

## Synthesen und Strukturen der Silber-Selen-Clusterkomplexe $[Ag_4(SeiPr)_4(dppm)_2]$ , $[Ag_8(SeEt)_8(dppp)]_\infty$ , $[Ag_{28}Se_6(SenBu)_{16}(dppp)_4]$ und $[Ag_{124}Se_{57}(SePtBu_2)_4Cl_6(tBu_2P(CH_2)_3PtBu_2)_{12}]^{**}$

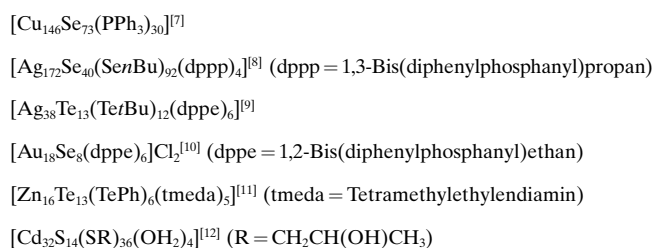
Dieter Fenske\* und Timo Langetepe

Professor Jochen Strähle zum 65. Geburtstag gewidmet

Die gezielte Synthese von Clustern und Kolloiden, deren Durchmesser im Nanometerbereich liegen, ist wegen der elektronischen und optischen Eigenschaften dieser Substanzen

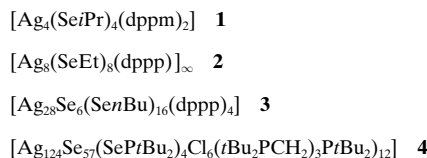
klasse von entscheidender Bedeutung.<sup>[1,2]</sup> Besonders intensiv wurden Kolloide und ligandengeschützte Ausschnitte von Metallen<sup>[3]</sup> und Halbleiterclustern<sup>[4]</sup> untersucht. Als Resultat des Größenquantisierungseffektes findet man bei diesen Verbindungen eine Abhängigkeit der Bandlücke von der Teilchengröße. In den letzten Jahren haben wir uns mit der Synthese von Clusterkomplexen beschäftigt, deren Kern beispielsweise aus Metallchalkogeniden besteht.<sup>[5]</sup> Dieser Kern wird durch eine Hülle von Liganden vor der Selbstaggregation geschützt, die zur thermodynamisch stabileren binären Phase führen würde.<sup>[6]</sup>

Eine Möglichkeit zur Synthese von Metallchalkogen-Clusterkomplexen ist die Reaktion von Übergangsmetallsalzen oder deren Phosphankomplexen mit silylierten Chalkogenderivaten der Zusammensetzung  $E(SiMe_3)_2$  oder  $RESiMe_3$  ( $R = \text{Alkyl, Aryl}$ ;  $E = S, Se, Te$ ). Die Triebkraft der Reaktion ist dabei die Abspaltung von  $XSiMe_3$  ( $X = Cl, Br, OAc$  etc.). Auf diese Art konnte bereits eine große Zahl von Clusterkomplexen synthetisiert und charakterisiert werden, darunter die in Schema 1 zusammengefassten Verbindungen. Diese

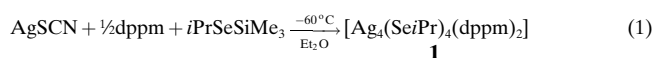


Schema 1. Einige bereits synthetisierte und charakterisierte Übergangsmetall-Selen-Clusterkomplexe.

Verbindungen entstehen reproduzierbar in teilweise sehr hohen Ausbeuten. Dabei zeigte sich, dass die verwendeten Ausgangssubstanzen und die Reaktionsbedingungen von Bedeutung für die Zusammensetzung der isolierbaren Clusterkomplexe sind. Vermutlich liegen in der Reaktionslösung mehrere Spezies im Gleichgewicht vor. Davon kristallisiert dann die Verbindung mit der geringsten Löslichkeit. Insofern kann es kaum überraschen, dass selbst geringe Variationen der Reaktionsbedingungen zu neuen Clusterstrukturen führen. Im Folgenden beschreiben wir die Synthesen und Strukturen der Clusterkomplexe **1–4**.



Bei der Reaktion von Silberrhodanid mit Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm) und  $iPrSeSiMe_3$  in Diethylether erhält man den Komplex **1** [Gl. (1)]. Das gleiche Reaktions-

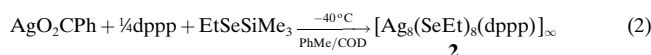


produkt entsteht bei der analogen Umsetzung mit Silberbenzoat, jedoch in geringerer Ausbeute. Die Umsetzung von

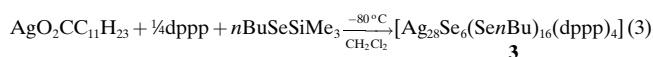
[\*] Prof. Dr. D. Fenske, T. Langetepe  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-8440  
E-mail: dieter.fenske@chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 195) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. dppm = Bis(diphenylphosphanyl)methan, dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan.

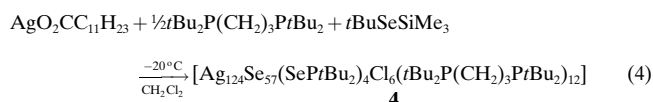
Silberbenzoat mit dppp und EtSeSiMe<sub>3</sub> in einer Mischung aus 1,4-Cyclooctadien (COD) und Toluol [Gl. (2)] führt zu einer orangefarbenen Lösung, aus der sich kleine gelbe Kristalle der Zusammensetzung Ag<sub>8</sub>(SeEt)<sub>8</sub>(dppp) isolieren lassen.



Bei der Reaktion von Silberlaureat mit dppp und *n*BuSeSiMe<sub>3</sub> in Dichlormethan erhält man bei –20 °C kleine, rote Kristalle von **3** [Gl. (3)]. Die Kristalle von **3** sind sehr instabil.



Sie zerfallen bereits oberhalb von –10 °C zu bisher unbekannten Zersetzungsprodukten. Bei der Umsetzung der gleichen Ausgangsverbindungen in einem Gemisch aus Toluol und Chloroform wurde dagegen der größte bisher bekannte Silberclusterkomplex, [Ag<sub>172</sub>Se<sub>40</sub>(*Sen*Bu)<sub>92</sub>(dppp)<sub>4</sub>], erhalten.<sup>[8]</sup> Setzt man Silberlaureat mit 1,3-Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)propan (*t*Bu<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PrBu<sub>2</sub>) und *t*BuSeSiMe<sub>3</sub> in Dichlormethan bei –20 °C um, so entsteht **4** in Form kleiner, schwarzer Kristalle [Gl. (4)].



Von **1–4** wurden die Molekülstrukturen mithilfe der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt.<sup>[13]</sup>

**1** kristallisiert in Form gelber Kuben in der azentrischen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub> mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur eines der unabhängigen Moleküle ist in Abbildung 1a wiedergegeben. Innerhalb der Standardabweichung sind die Bindungslängen und Bindungswinkel der beiden unabhängigen Moleküle identisch. Das Innere des Komplexes **1** besteht aus einem Ag<sub>4</sub>-Tetraeder, bei dem vier Kanten von den Selenatomen der Se*i*Pr-Liganden überbrückt werden. Die Ag–Ag–Abstände liegen mit 305.8(2) bis 335.1(2) pm in einem Bereich, der nicht für bindende Wechselwirkungen spricht. Schreibt man den Selenolatliganden die formale Ladung –1 zu, so sind alle Silberatome einfach positiv geladen. An den Selenatomen Se1–Se4 findet man Ag–Se–Ag–Winkel von 71.2(1) bis 80.6(1)°. Die Ag–Se–Abstände liegen mit 251.7(3) bis 265.4(2) pm im typischen Bereich für μ<sub>2</sub>-Selenolatliganden zwischen Silberatomen. Alle Silberatome sind verzerrt trigonal-planar (Winkelsummen von 352.6 bis 358.4°) durch zwei Selenatome und das Phosphoratom eines dppm-Liganden mit Ag–P–Abständen von 242.0(4) bis 250.5(4) pm koordiniert.

Komplex **2** (Abbildung 1b) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im Kristall liegt **2** polymer vor, wobei verzerrte Se<sub>6</sub>-Oktaeder über gemeinsame Kanten zu einem Strang verknüpft werden (Se–Se–Abstände: 378.6(4) bis 553.9(5) pm). Alle acht (SeEt)<sup>–</sup>-Liganden sind μ<sub>3</sub>-verbrückend an Silber-

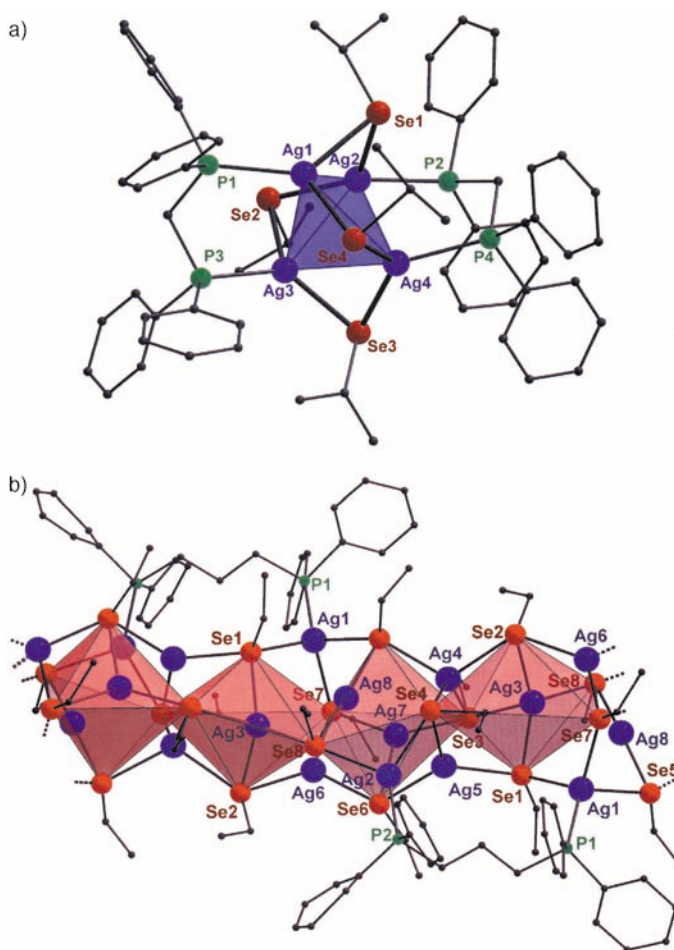


Abbildung 1. Verwendeter Farbcode: Ag: blau, Se: rot, P: grün, C: grau. a) Molekülstruktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ag1–Ag2 335.1(2), Ag3–Ag4 311.3(2), Ag1–Se4 264.5(2), Ag3–Se2 265.4(2), Ag4–Se3 263.9(3), Ag4–Se4 251.7(3), Ag1–P1 250.2(5); Ag2–Ag1–Ag3 56.1(1), Ag2–Ag1–Ag4 58.1(1), Ag3–Ag1–Ag4 59.9(1), Ag2–Se2–Ag3 71.2(1). b) Ausschnitt aus der Struktur der polymeren Verbindung **2** im Kristall. Die kantenverknüpften Se<sub>6</sub>-Oktaeder sind als Polyeder dargestellt. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ag3–Ag4 291.1(3), Ag6–Ag8 332.5(4), Ag1–Se1 268.0(2), Ag1–Se5 274.7(7), Ag1–Se7 260.8(4), Ag3–Se1 262.6(3), Ag3–Se2 280.3(2), Ag3–Se3 284.7(3), Ag3–Se8 273.0(3), Ag4–Se2 280.3(3), Ag6–Se2 255.9(3), Ag8–Se5 250.9(4), Ag8–Se8 252.2(4), Ag1–P1 240.6(6), Ag2–P2 241.3(6); P2–Ag2–Se4 137.8(2), P2–Ag2–Se8 122.7(2), Se4–Ag2–Se8 98.0(2), Se1–Ag3–Se3 87.4(1), Se3–Ag4–Se4 129.5(2), Se1–Ag5–Se4 107.9(1), Se1–Ag5–Se6 135.9(2), Se4–Ag5–Se6 115.4(1), Se5–Ag8–Se8 164.2(2), Ag4–Se3–Ag7 68.5(1), Ag2–Se8–Ag3 151.8(2).

atome gebunden. Die Ag–Se–Bindungslängen reichen von 250.9(4) bis 284.7(3) pm, wobei die Silberatome unterschiedlich koordiniert sind. Ag1 ist tetraedrisch von drei Selenatomen (Se1, Se5, Se7), die eine Oktaederfläche bilden, und einem dppp-Phosphoratom (P1) umgeben. Ag2 verknüpft zwei Se<sub>6</sub>-Oktaederecken (Se4, Se8) mit dem zweiten dppp-Phosphoratom (P2) und ist verzerrt trigonal-planar koordiniert (Winkelsumme 358.6°). Ag3 und Ag4 sind tetraedrisch von vier Selenatomen umgeben. Während Ag4 zwei benachbarte Se<sub>3</sub>-Flächen (Se2, Se3, Se4; Se3, Se4, Se5) besetzt, liegt Ag3 innerhalb eines Se<sub>6</sub>-Oktaeders und bindet an Se1, Se2, Se3 und Se8. Insgesamt findet man für diese Silberatome Se–Ag–Se–Winkel von 87.4(1) bis 129.5(2)°. Drei Silberatome

weisen eine trigonal-planare Koordination durch jeweils drei Selenatome mit Winkelsummen von 359.2 (Ag5), 360.0 (Ag6) bzw. 354.4° (Ag7) auf. Ag5 und Ag6 befinden sich zwischen zwei Se-Oktaederspitzen (Se1, Se6 bzw. Se2, Se6) und einer Ecke (Se4 bzw. Se7). Das Silberatom Ag7 hingegen besetzt eine Se<sub>3</sub>-Oktaederfläche (Se3, Se6, Se7). Die kleinste Koordinationszahl der Silberatome findet man für Ag8. Es ist linear über einer Oktaederkante an die Selenatome Se5 und Se8 mit einem Winkel von 164.2(2)° gebunden. Alle Ag-Ag-Abstände liegen mit 291.1(3) bis 332.5(4) pm in einem Bereich, der nicht für bindende Wechselwirkungen spricht. Auffällig ist die schwache sterische Abschirmung des Ag-Se-Kerns im Polymer.

Komplex **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c und enthält vier Formeleinheiten und zwanzig Moleküle Dichlormethan je Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **3** ( $\bar{1}$ -Symmetrie) zeigt Abbildung 2. Die sechs Selenid-Se-Atome (Se1, Se2, Se3 und symmetrieäquivalente Lagen) bilden

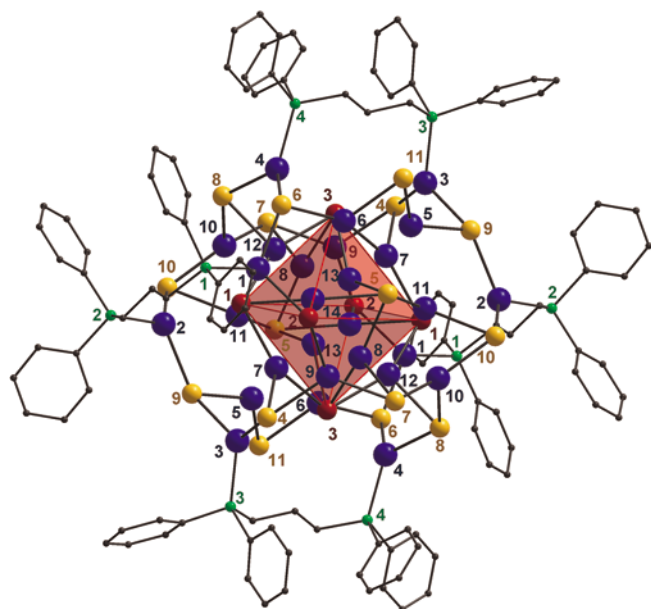


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall (*n*-Butylreste sind zur besseren Übersicht weggelassen). Farbcode für die Kugeln und die Nummern: Ag: blau, Se (Selenidliganden): dunkelrot, Se (Selenolatliganden): orange, P: grün, C: grau. Die Atome sind mit Zahlen bezeichnet, deren Farben denen der Atomsorte entsprechen. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ag1–Ag5 286.5(1), Ag3–Ag5 299.6(1), Ag6–Ag12 321.6(2), Ag6–Se1 256.4(2), Ag7–Se6 257.9(2), Ag9–Se5 261.5(2), Ag9–Se6 310.8(2), Ag11–Se10 287.7(2), Ag1–P1 243.3(3), Ag13–P4 241.9(2); P1–Ag1–Se2 107.3(1), P3–Ag2–Se4 123.9(1), P3–Ag2–Se9 116.0(1), Se4–Ag2–Se9 116.3(1), Se6–Ag6–Se8 98.5(1), Se6–Ag7–Se8 127.1(1), Se6–Ag8–Se7 93.4(1), Se7–Ag8–Se8 101.1(1), Se3–Ag12–Se8 154.4(1), Ag6–Se1–Ag13 76.0(1), Ag1–Se3–Ag11 162.0(1), Ag3–Se3–Ag12 111.5(1), Ag6–Se6–Ag9 56.3(1).

ein verzerrtes Oktaeder. Die Kantenlängen dieses Polyeders (463.0(2)–531.1(2) pm) deuten jedoch darauf hin, dass keine bindenden Wechselwirkungen vorliegen. Zugleich bilden die Selenid-Se-Atome zusammen mit den 16 Selenolat-Se-Atomen eine schichtförmige Teilstruktur, wobei Se3, Se4, Se6, Se7, Se8, Se9 und Se11 sowie Se1, Se2, Se5 und Se10 (und symmetrieäquivalente Lagen) jeweils zu einer Schicht ge-

hören. Die Silberatome liegen unterschiedlich koordiniert vor. Vier Silberatome (Ag5, Ag6 und symmetrieäquivalente Lagen) sind verzerrt tetraedrisch mit Winkeln von 92.8(1) bis 128.1(1)° von Selenatomen umgeben, 14 weitere (Ag7, Ag8, Ag9, Ag10, Ag11, Ag12, Ag13 und symmetrieäquivalente Lagen) verzerrt trigonal-planar (Winkelsumme 356.6–359.9°), wobei die Einzelwinkel teilweise deutlich von 120° abweichen (93.4(1)–165.4(1)°). Ag14/Ag14' binden jeweils an zwei Selenatome (Se2/Se3' bzw. Se2'/Se3). Die restlichen acht Silberatome (Ag1, Ag2, Ag3, Ag4 und symmetrieäquivalente Lagen) sind jeweils durch ein Phosphoratom und Selenatome von *Sen*Bu-Liganden tetraedrisch (Ag1) oder trigonal-planar (Ag2, Ag3, Ag4) koordiniert.

Komplex **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Das sphärische Molekül (Abbildung 3), mit Ausmaßen von etwa 3 nm, enthält 124 Silber- und 61 Selenatome. Neben den Selenliganden findet man sechs Chloridliganden, von denen sich

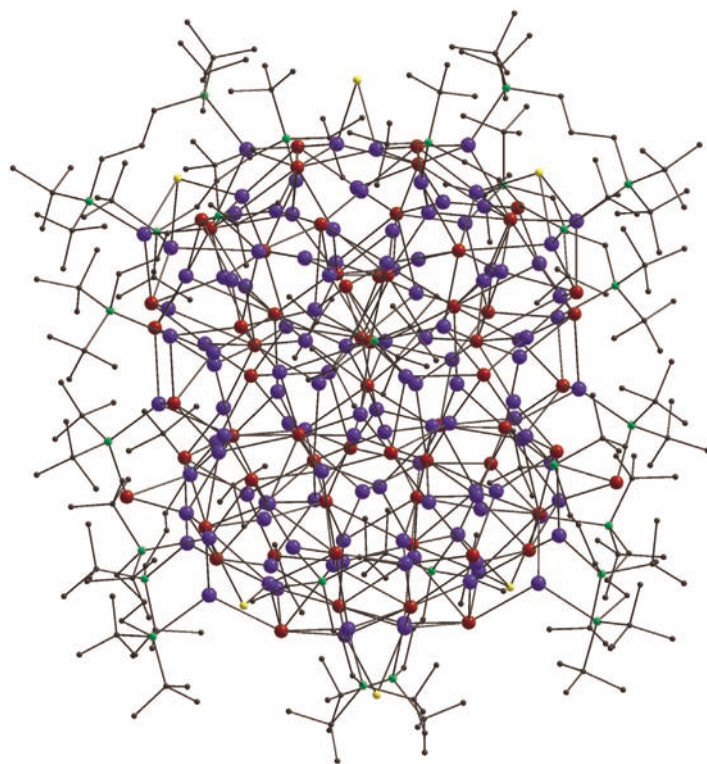


Abbildung 3. Molekülstruktur von **4** im Kristall. Ag: blau, Se: dunkelrot, P: grün, Cl: gelb, C: grau.

vier (Cl3–Cl6)  $\mu_3$ -verbrückend mit Bindungslängen von 257.4(4) bis 290.3(8) pm auf der Clusteroberfläche befinden. Die beiden anderen (Cl1, Cl2) verbrücken jeweils zwei Silberatome mit Abständen von 256.6(9) bis 278.3(9) pm (Abbildung 4). Die Ag–Cl–Ag-Winkel liegen zwischen 60.2(2) und 95.2(2)°. Alle Chloridliganden stammen vermutlich aus dem Lösungsmittel Dichlormethan.

Eine genauere Beschreibung der Struktur von **4** ist außerordentlich schwierig, da keine Ähnlichkeit zu den bisher bekannten Clusterstrukturen besteht. Auffälligstes Strukturmerkmal ist aber ein um das zentrale Atom Se3 gebildetes



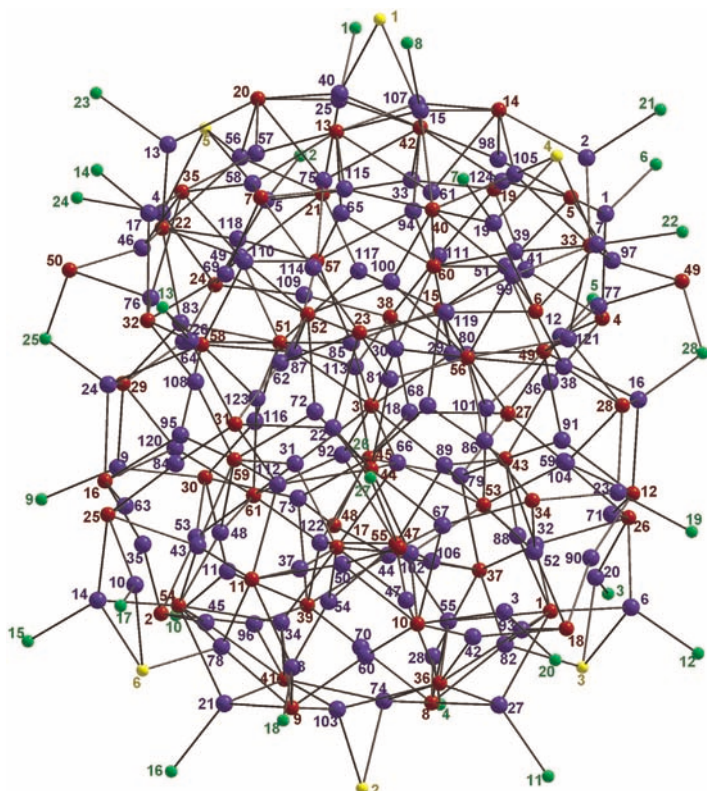


Abbildung 4. Schweratomgerüst des Clusterkomplexes **4** in gleicher Orientierung und mit dem gleichen Farbcode wie in Abbildung 3 (ohne Kohlenstoff- und Wasserstoffatome). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ag41–Ag51 337.9(4), Ag74–Ag103 271.9(4), Ag85–Se3 270.1(3), Ag92–Se3 277.2(3), Ag111–Se38 249.1(4), Ag121–Se56 310.1(4), Ag5–Cl5 290.3(8), Ag40–Cl1 256.6(9), Ag74–Cl2 278.3(9), Ag78–Cl6 257.4(8), Ag2–P21 250.0(11), Ag18–P26 245.8(7), Ag21–P16 244.2(8), Ag24–P25 242.6(8), Se48–P26 224.0(8), Se50–P25 227.2(8); Ag27–Se8–Ag55 54.8(1), Ag89–Se3–Ag87 175.9(2), Se17–Ag37–Se11 170.1(2), Se5–Ag51–Se15 136.3(2), Se48–Ag73–Se39 82.5(8), Se14–Ag98–Se5 128.0(2), P20–Ag3–Se10 132.7(2), P24–Ag4–Se24 129.4(2), P27–Ag22–Se44 104.0(2), P27–Se47–Ag67 103.0(2), P28–Se49–Ag77 98.1(2), Ag24–P25–Se50 115.3(3), Ag18–P26–Se48 116.1(3), Cl5–Ag4–P24 107.7(3), Cl5–Ag4–Se24 118.1(2), Cl1–Ag40–Se20 127.7(2), Cl1–Ag40–Se42 95.7(2), Ag40–Cl1–Ag107 64.1(2), Ag74–Cl2–Ag103 60.2(2), Ag20–Cl3–Ag82 95.2(2).

schwach verzerrtes Frank-Kasper-Polyeder, dessen 16 Selenatome (Se15, Se17, Se43, Se44, Se45, Se46, Se51, Se52, Se53, Se55, Se56, Se57, Se58, Se59, Se60, Se61) 493.2–536.0 pm von Se3 entfernt sind (Abbildung 5). Innerhalb dieses Polyeders betragen die Abstände 434.9 bis 506.0 pm. Die nächste Schale wird von den 44 Selenatomen der restlichen 40 Selenid- und 4 (SePtBu<sub>2</sub>)<sup>–</sup>-Liganden gebildet. Sie sind in einem Abstand von 770.8 bis 938.7 pm um Se3 angeordnet und bilden ein aus 84  $\Delta_3$ -Flächen bestehendes, stark verzerrtes Deltaeder (Se–Se–Abstände: 380.1 bis 599.4 pm), von dem man sich vorstellen kann, dass es durch Wachstum des Se<sub>16</sub>-Frank-Kasper-Polyeders entstanden ist.<sup>[14]</sup> 12 der 28 Tetraederlücken des um Se3 zentrierten Se<sub>16</sub>-Deltaeders werden von Silberatomen besetzt, die jedoch verzerrt koordiniert sind. Weitere 80 Silberatome befinden sich zwischen dem Se<sub>16</sub>- und dem Se<sub>44</sub>-Polyeder in unterschiedlichen Bindungssituationen – tetraedrisch, linear oder trigonal-planar umgeben. Schließlich sind noch 32 Silberatome auf der Clusteroberfläche angeordnet, die ent-

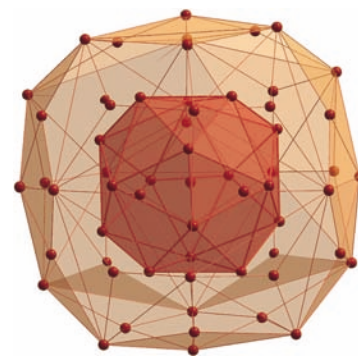


Abbildung 5. Seleniteilgerüst des Clusterkomplexes **4**. Das zentrale Atom Se3 wird in erster Sphäre von dem rot dargestellten Se<sub>16</sub>-Frank-Kasper-Polyeder und in zweiter Sphäre von dem orange dargestellten Se<sub>44</sub>-Polyeder umgeben.

weder eine verzerrt tetraedrische oder eine verzerrt trigonal-planare Koordination haben.

Die Selenidliganden in **4** wirken als  $\mu_3^-$ ,  $\mu_4^-$ ,  $\mu_5^-$ ,  $\mu_6^-$ ,  $\mu_7^-$  und  $\mu_8^-$ -Brücken zwischen den Silberatomen. Alle Ag–Se-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 249.1(4) bis 310.1(3) pm, und die Ag–Se–Ag-Winkel betragen 54.8(1) bis 175.9(1)°. Geht man davon aus, dass 57 Se<sup>2–</sup>-, 6 Cl<sup>–</sup>- und 4 (SePtBu<sub>2</sub>)<sup>–</sup>-Liganden vorliegen, erhalten alle Silberatome die Ladung (+1). In Einklang damit findet man Ag–Ag-Abstände im nichtbindenden Bereich von 271.9(4) bis 337.9(4) pm. Die auf der Clusteroberfläche koordinierten (SePtBu<sub>2</sub>)<sup>–</sup>-Liganden sind über die Selenatome an jeweils zwei Silberatome und über die Phosphoratome an ein weiteres Silberatom gebunden. Offenbar ist die Bildung dieses Ions die Folge einer Zersetzungsreaktion.

In der Struktur von **4** findet man noch nicht die charakteristischen Details der Ag<sub>2</sub>Se-Phasen.<sup>[15]</sup> Dies ist erstaunlich, da wir in früheren Untersuchungen<sup>[8]</sup> gezeigt hatten, dass die Ausbildung von Ag<sub>2</sub>Se-Teilstrukturen in molekularen Clusterkomplexen von der Clustergröße abhängt. Beispielsweise findet man in Selenido- und Selenolato-verbrückten Silberclusterkomplexen einen Übergang zur  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Se-Struktur, der von der Zahl der Silberatome abhängt. In kleineren Clusterkomplexen wie [Ag<sub>30</sub>Se<sub>8</sub>(SeTBu)<sub>14</sub>(PnPr<sub>3</sub>)<sub>8</sub>] und [Ag<sub>90</sub>Se<sub>38</sub>-(SeTBu)<sub>14</sub>(PET<sub>3</sub>)<sub>22</sub>] erkennt man keine Beziehung zur Struktur von binärem Ag<sub>2</sub>Se. Dieser Strukturübergang wird aber in den Verbindungen [Ag<sub>112</sub>Se<sub>32</sub>(SenBu)<sub>48</sub>(PtBu<sub>3</sub>)<sub>12</sub>], [Ag<sub>114</sub>Se<sub>34</sub>-(SenBu)<sub>46</sub>(PtBu<sub>3</sub>)<sub>14</sub>] und [Ag<sub>172</sub>Se<sub>40</sub>(SenBu)<sub>92</sub>(dppp)<sub>4</sub>] deutlich. Welche weiteren Faktoren den Strukturumwandlungspunkt beeinflussen, untersuchen wir zurzeit.

### Experimentelles

**1:** 1.21 mmol (200 mg) AgSCN und 0.60 mmol (230 mg) Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> wurden nach Suspendieren in 10 mL Diethylether bei –60 °C mit 1.21 mmol (0.25 mL) iPrSeSiMe<sub>3</sub> versetzt. Die gelbe Lösung wurde nach 2 h Rühren drei Wochen bei –20 °C gelagert. Nach einer weiteren Woche bei Raumtemperatur hatten sich neben einem mikrokristallinen Feststoff kleine, gelbe Kristalle von **1** gebildet (Ausbeute 45 %).

**2:** 1.14 mmol (260 mg) Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CPh und 0.28 mmol (120 mg) Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>PPh<sub>2</sub> wurden nach Suspendieren in 10 mL Toluol und 0.14 mL COD bei –40 °C mit 1.14 mmol (0.22 mL) EtSeSiMe<sub>3</sub> versetzt. Die orangefarbene Lösung wurde nach 2 h Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer Woche

wurde vom braunen Bodensatz getrennt und die Lösung erneut eine Woche gelagert. In dieser Zeit bildeten sich kleine, gelbe Kristallnadeln von **2** in geringer Ausbeute (30 %).

**3:** 1.04 mmol (320 mg)  $\text{Ag}_2\text{OCC}_{11}\text{H}_{23}$  und 0.26 mmol (110 mg)  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$  wurden nach Suspendieren in 10 mL Dichlormethan bei  $-80^\circ\text{C}$  mit 1.04 mmol (0.23 mL)  $n\text{BuSeSiMe}_3$  versetzt. Die rote Lösung wurde nach langsamem Erwärmen auf  $-20^\circ\text{C}$  drei Tage bei dieser Temperatur gelagert. Rote Kristallnadeln von **3** entstanden in einer Ausbeute von 45 %.

**4:** 0.91 mmol (280 mg)  $\text{Ag}_2\text{OCC}_{11}\text{H}_{23}$  und 0.46 mmol (310 mg)  $t\text{Bu}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PrBu}_2$  wurden nach Suspendieren in 10 mL Dichlormethan bei  $-20^\circ\text{C}$  mit 0.91 mmol (0.25 mL)  $t\text{BuSeSiMe}_3$  versetzt. Die rote Lösung wurde nach 2 h Rühren drei Wochen bei  $-20^\circ\text{C}$  gelagert. Nach einer weiteren Woche bei Raumtemperatur hatten sich neben einem mikrokristallinen Feststoff kleine, schwarze Kristalle von **4** in geringer Ausbeute (20 %) gebildet.

Die Ag,P,C,H-Analysen von **1–4** entsprechen den angegebenen Formeln.

Eingegangen am 24. Juli 2001 [Z17586]

- [1] a) I. Dance, K. Fisher, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 637–803; b) J. Arnold, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 353–417; c) *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds* (Hrsg.: L. J. de Jongh), Kluwer, Dordrecht, **1994**; d) L. C. Roof, J. W. Kolis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1037–80.
- [2] a) H. Weller, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 88–95; b) A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933–937; c) H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 43–55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 41–53; d) W. Sitte, *Solid State Ionics* **1997**, *94*, 85–90; e) W. Sitte, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 1372–1376; f) R. A. Yakshibaev, V. N. Chebotin, S. V. Knyazeva, *Neorg. Mater.* **1985**, *21*, 921–924.
- [3] a) *Clusters and Colloids, From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**.
- [4] a) M. D. Nymann, M. J. Hampden-Smith, E. N. Duesler, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 802–803; b) T. Vossmeier, G. Reck, K. Katsikas, E. T. K. Haupt, B. Schulz, H. Weller, *Science* **1995**, *267*, 1476–1479; c) N. Herron, J. C. Calabrese, W. E. Farneth, Y. Wang, *Science* **1993**, *259*, 1426–1428; d) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1155–1196; e) J. Fendler, *Nanoparticles and Nanostructured Films*, VCH, Weinheim, **1998**.
- [5] a) S. Behrens, D. Fenske, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 1588–1592; b) *Metal Clusters in Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; c) A. Eichhöfer, D. Fenske, H. Pfistner, M. Wunder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1909–1914; d) S. Dehnen, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1407–1416; e) N. Zhu, D. Fenske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1067–1076; f) J. F. Corrigan, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2070–2072; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1981–1983; g) J. F. Corrigan, D. Fenske, *Chem. Commun.* **1997**, 1837–1838; h) M. Semmelmann, D. Fenske, J. F. Corrigan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2541–2546; i) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300–1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277–1297.
- [6] a) S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 786–790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 746–748; b) A. Schäfer, R. Ahlrichs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10686–10692; c) S. Dehnen, A. Schäfer, R. Ahlrichs, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 429–435.
- [7] H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1364–1367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1303–1306.
- [8] D. Fenske, N. Zhu, T. Langetepe, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2783–2788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2639–2644.
- [9] T. Langetepe, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 820–824.
- [10] D. Fenske, T. Langetepe, M. M. Kappes, O. Hampe, P. Weis, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1925–1928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1857–1860.
- [11] H. Pfistner, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 575–582.
- [12] T. Vossmeier, G. Reck, B. Schulz, L. Katsikas, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12881–12882.
- [13] Röntgenstrukturanalyse: STOE-IPDS ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung); Datensammlung und Verfeinerung (SHELXS-97, SHELXL-97); empirische Absorptionskorrektur (Habitus). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-167634 (**1**), -167635 (**2**), -167636 (**3**) und -167637 (**4**), beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). **1:**  $\text{C}_{62}\text{H}_{72}\text{Ag}_4\text{P}_4\text{Se}_4$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4),  $Z=4$ , Gitterkonstanten (190 K):  $a=1340.0(3)$ ,  $b=1646.0(3)$ ,  $c=2969.0(6)$  pm,  $\beta=102.4(1)^\circ$ ,  $V=6396 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}_\alpha)=3.620$  mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max}}=56.18^\circ$ , 52315 Reflexe, davon 28623 unabhängig, 23755 Reflexe mit  $I>2\sigma(I)$ , 1234 Parameter (Ag, Se, P und C anisotrop). Absolute Strukturparameter 0.50(2). Maximale Restelektronendichte  $1.6 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ;  $R_1=0.08$ ;  $wR_2=0.20$ ; GooF=1.070. **2:**  $\text{C}_{50}\text{H}_{65}\text{Ag}_6\text{P}_2\text{Se}_8$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $Z=8$ , Gitterkonstanten (190 K):  $a=2616.1(5)$ ,  $b=1804.9(4)$ ,  $c=2728.8(6)$  pm,  $\beta=90.59(3)^\circ$ ,  $V=12884 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}_\alpha)=6.979$  mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max}}=52.04^\circ$ , 7177 Reflexe, davon 5677 unabhängig, 4883 Reflexe mit  $I>2\sigma(I)$ , 488 Parameter (Ag, Se, P und C anisotrop). Maximale Restelektronendichte  $1.0 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ;  $R_1=0.08$ ;  $wR_2=0.19$ ; GooF=0.991. **3:**  $\text{C}_{172}\text{H}_{248}\text{Ag}_8\text{P}_8\text{Se}_{22} \cdot 5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $Z=4$ , Gitterkonstanten (190 K):  $a=3355.0(7)$ ,  $b=3016.0(6)$ ,  $c=2473.0(5)$  pm,  $\beta=90.33(3)^\circ$ ,  $V=25023 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}_\alpha)=7.935$  mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max}}=52.12^\circ$ , 49340 Reflexe, davon 23253 unabhängig, 19051 Reflexe mit  $I>2\sigma(I)$ , 1179 Parameter (Ag, Se, P anisotrop, C, Cl isotrop). Maximale Restelektronendichte  $3.1 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ;  $R_1=0.05$ ;  $wR_2=0.15$ ; GooF=1.047. **4:**  $\text{C}_{260}\text{H}_{376}\text{Ag}_{124}\text{Cl}_6\text{P}_{28}\text{Se}_{61}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $Z=4$ , Gitterkonstanten (190 K):  $a=3746.3(7)$ ,  $b=4662.6(11)$ ,  $c=3361.8(10)$  pm,  $\beta=90.28(2)^\circ$ ,  $V=58721 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\mu(\text{MoK}_\alpha)=7.935$  mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max}}=41.62^\circ$ , 89967 Reflexe, davon 53085 unabhängig, 32780 Reflexe mit  $I>2\sigma(I)$ , 3180 Parameter (Ag, Se, P, Cl anisotrop, C isotrop). Maximale Restelektronendichte  $5.0 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ;  $R_1=0.08$ ;  $wR_2=0.22$ ; GooF=1.047.
- [14] Herrn Dr. Kreiner (Max-Planck-Institut Dresden) danken wir für die Hilfe bei der Diskussion der Struktur von **4**.
- [15] a) Y. Kumashiro, T. Ohachi, I. Taniguchi, *Solid State Ionics* **1996**, *86*, 761–766; b) W. Sitte, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 1372–1376; c) G. A. Wieggers, *Am. Mineral.* **1971**, *56*, 1882–1888.