

# Synthesen und Kristallstrukturen der ligandenstabilisierten Silber-chalkogenidcluster $[\text{Ag}_{154}\text{Se}_{77}(\text{dppxy})_{18}]$ , $[\text{Ag}_{320}(\text{StBu})_{60}\text{S}_{130}(\text{dppp})_{12}]$ , $[\text{Ag}_{352}\text{S}_{128}(\text{StC}_5\text{H}_{11})_{96}]$ und $[\text{Ag}_{490}\text{S}_{188}(\text{StC}_5\text{H}_{11})_{114}]^{**}$

Christopher E. Anson, Andreas Eichhöfer, Ibrahim Issac, Dieter Fenske,\* Olaf Fuhr, Paloma Sevillano, Claudia Persau, Dietmar Stalke und Jiatao Zhang

Seit einigen Jahren beschäftigen wir uns mit der Synthese und Charakterisierung von Metallchalkogenidclustern. Bei den meisten Übergangsmetallen beobachtet man die Bildung von Clusterkomplexen mit nur wenigen Metallatomen.<sup>[1]</sup> Beispiele dafür sind  $[\text{Co}_6\text{E}_8(\text{PR}_3)_6]$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{R} =$  organische Gruppe) und  $[\text{Ni}_{34}\text{Se}_{22}(\text{PPh}_3)_{20}]$ . Besonders vielfältige Strukturen findet man dagegen bei den Clustern der Münzmetalle Kupfer und Silber.<sup>[2]</sup>

Erst kürzlich haben wir über die Synthesen von metallreichen Silberchalkogenidclustern mit mehreren Nanometern Größe berichtet. Die Oberfläche dieser Partikel ist durch Liganden geschützt, sodass die Bildung der thermodynamisch stabileren binären Silberchalkogenide verhindert wird.<sup>[3]</sup> Zu dieser Verbindungsklasse gehören z. B.  $[\text{Ag}_{70}\text{S}_{20}(\text{SPh})_{28}(\text{dppm})_{20}](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ ,  $[\text{Ag}_{123}\text{S}_{35}(\text{StBu})_{50}]$ ,  $[\text{Ag}_{188}\text{S}_{94}(\text{PnPr}_3)_{20}]$ ,  $[\text{Ag}_{262}\text{S}_{100}(\text{StBu})_{62}(\text{dppb})_6]$  und  $[\text{Ag}_{344}\text{S}_{124}(\text{StBu})_{96}]$  ( $\text{dppm} =$  Bis(diphenylphosphanyl)methan;  $\text{dppb} =$  1,4-Bis(diphenylphosphanyl)butan). Erstaunlicherweise werden die Clusterkomplexe reproduzierbar und in hohen Ausbeuten gebildet, wenn man Silbercarboxylate in Gegenwart von tertiären Phosphanen mit  $\text{S}(\text{tBu})\text{SiMe}_3$  bei Raumtemperatur umsetzt. Bei höheren Temperaturen entsteht dagegen amorphes  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Insofern kann man davon ausgehen, dass die metallreichen Clustermoleküle eine Zwischenstufe bei der Bildung von  $\text{Ag}_2\text{S}$  darstellen. Verfolgt man die Reaktion durch die Messung der dynamischen Lichtstreuung, so fällt auf, dass zunächst keine Partikel entstehen, die oberhalb der Erfas-

zungsgrenze dieser Methode liegen. Nach mehreren Tagen beobachtet man aber 2–4 nm große Teilchen, die dann offenbar kristallisieren können. Bei  $[\text{Ag}_{188}\text{S}_{94}(\text{PnPr}_3)_{20}]$  handelt es sich beispielsweise um ein kugelförmiges Molekül mit einem Durchmesser von etwa 1.9 nm. Die Moleküle von  $[\text{Ag}_{262}\text{S}_{100}(\text{StBu})_{62}(\text{dppb})_6]$  bzw.  $[\text{Ag}_{344}\text{S}_{124}(\text{StBu})_{96}]$  haben dagegen die Form abgeflachter Ellipsoide mit einem maximalen Durchmesser des Ag-S-Kerns von 2.6 bzw. 3.2 nm.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen treten bei den Strukturbestimmungen der großen Clusterkomplexe häufig Schwierigkeiten auf. Kristalle von Clustern mit etwa 100 Metallatomen streuen noch bis zu hohen  $2\theta$ -Werten von 50–60° ( $\text{MoK}\alpha$ ). Die Temperaturfaktoren der Atome sind relativ klein, und innerhalb des Clusters kann man keine hohen Restelextronendichten beobachten. Ab etwa 120 Metallatomen ändert sich diese Situation. Bei diesen größeren Molekülen bricht die Intensität der Reflexe plötzlich oberhalb von  $2\theta \approx 40^\circ$  deutlich ein, und die Strukturverfeinerung ergibt unbefriedigende Gütefaktoren. In diesen Fällen findet man immer hohe Restelextronendichten innerhalb der Clustermoleküle. Erst unter Einbeziehung dieser Lagen erhält man befriedigende  $R$ -Werte bei der Strukturverfeinerung. Da die Positionen dieser Restelextronendichten aber oft relativ dicht bei den Schweratomen liegen, ist eine Interpretation und damit auch die genaue Angabe der Summenformeln außerordentlich erschwert. Für diese Effekte können verschiedene Faktoren verantwortlich sein:

- 1) Es liegt keine perfekte translatorische Ordnung im Gitter vor.
- 2) Insbesondere bei den Silberchalkogenidclustern erkennt man bereits eine Tendenz zur Phasenbreite wie sie in den binären Phasen auftritt.<sup>[4]</sup> Dies könnte eine Folge der geringen Elektronegativitätsdifferenzen zwischen Silber und den Chalkogenen sein: Eine strenge Trennung in  $\text{Ag}^+$  und  $\text{E}^{2-}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) ist nicht mehr möglich, und die Cluster verhalten sich eher wie Legierungen.<sup>[5]</sup>
- 3) Als Folge der Oberflächenspannung der sphärischen Moleküle wird im Innern des Clusters ein Laplace-Druck erzeugt, der zu einer Fehlordnung oder sogar zu einer Phasenumwandlung führen kann.
- 4) Defektwechselwirkungen innerhalb des Clusters führen zu einem Anstieg der Defektkonzentrationen.<sup>[6]</sup>

In einem strengen Sinn ist es daher nicht möglich, eine genaue Zusammensetzung aus der Strukturanalyse abzuleiten. Insofern können nur „idealisierte“ Formeln angegeben werden, die davon ausgehen, dass nichtbindende  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -

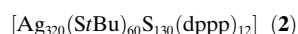
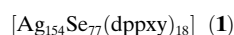
[\*] Dr. C. E. Anson, Dr. A. Eichhöfer, Dr. I. Issac, Prof. D. Fenske, Dr. O. Fuhr, Dr. P. Sevillano, Dr. C. Persau, Dr. J. Zhang  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe  
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-8440  
E-Mail: dieter.fenske@ao1.uni-karlsruhe.de

und  
Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)  
Prof. Dr. D. Stalke  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen  
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)

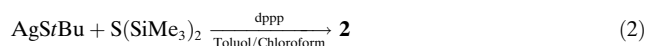
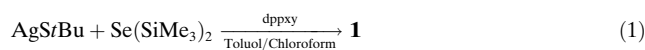
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der DFG (Centrum für Funktionelle Nanostrukturen) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. H. Rösner (Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe) für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen und Dr. G. Buth (Institut für Synchrotronstrahlung, Forschungszentrum Karlsruhe) für die Unterstützung bei der Röntgenbeugungsmessung von **4** am ANKA-Synchrotron Karlsruhe.  $\text{dppxy} =$  1,4-Bis(diphenylphosphanyl)methylbenzol;  $\text{dppp} =$  1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan.

Abstände größer als 280 pm und nichtbindende S-S- bzw. Se-S-Abstände größer als 410 pm sind. Es ist durchaus denkbar, dass sich unter der geordneten Clusteroberfläche unterschiedliche räumliche Verteilungen der Silber- und Chalkogenidionen anordnen können. Dafür spricht der Umstand, dass Datensätze von Kristallen, die aus unterschiedlichen Synthesen isoliert wurden, bei gleicher Gittermetrik nicht mit den gleichen Ortskoordinaten der Ag-, Chalkogen- und C-Atome verfeinert werden können. Außerdem findet man sehr breite Verteilungen der Molekülen in den Massenspektren. Insofern handelt es sich bei den Strukturen der großen Clustermoleküle um Grenzfälle, die mithilfe der zurzeit verfügbaren Methoden nicht befriedigend gelöst werden können.

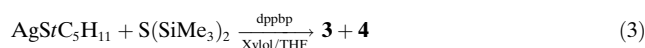
Wir berichten hier über die Synthesen und Strukturen der Verbindungen **1**–**4**.<sup>[7]</sup>



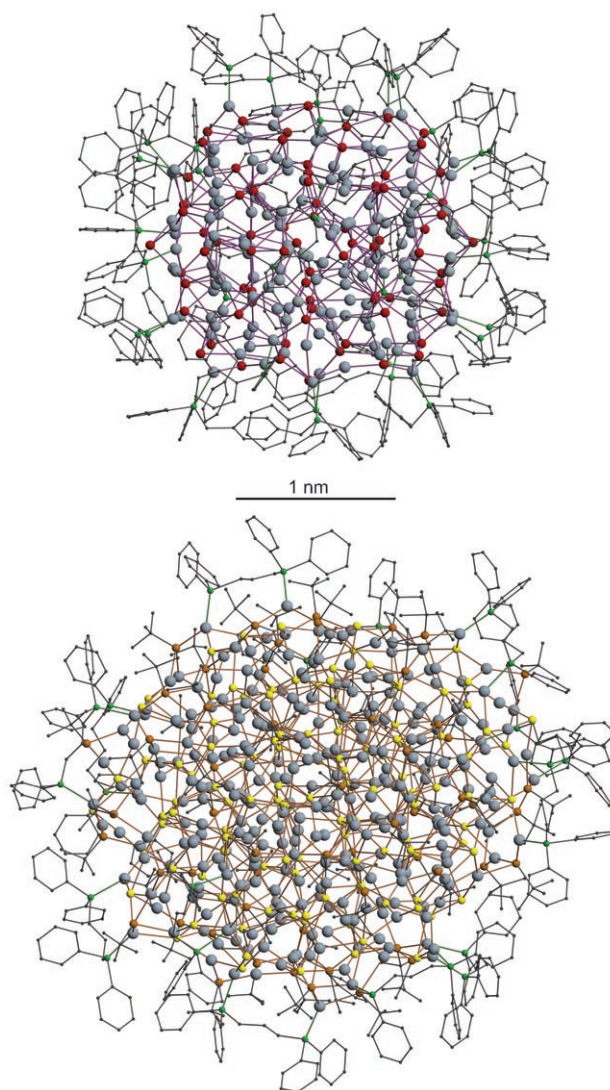
Zur Synthese von **1** setzten wir eine Suspension von AgSrBu und 1,4-Bis(diphenylphosphanyl)methylbenzol (dppxy) in einer Mischung aus Toluol und Chloroform mit Se(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> um. Nach wenigen Tagen entstand eine dunkle Lösung, aus der sich blättchenförmige Kristalle von **1** abschieden [Gl. (1)]. Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen bildeten sich aus AgSrBu, S(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan (dppp) schwarze Kristalle von **2** [Gl. (2)].



Setzte man nun AgSrC<sub>5</sub>H<sub>11</sub> mit S(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 4,4'-Bis(diphenylphosphanyl)biphenyl (dppbp) in Toluol um, erhielt man aus einer schwarzen Lösung sowohl rautenförmige als auch sechseckige Kristalle von **4** sowie wenige stäbchenförmige Kristalle von **3**. Analysen an rautenförmigen Kristallen ergaben bisher nur sehr unbefriedigende Ergebnisse,<sup>[8]</sup> aufgrund von MALDI-TOF-Massenspektren gehen wir aber davon aus, dass es sich um die gleiche Verbindung handelt wie bei den sechseckigen Kristallen [Gl. (3)]. Ohne Zusatz von dppbp entstand eine rote Lösung, aus der bisher keine Verbindungen auskristallisierten.



Eine Kristallstrukturanalyse zeigt, dass **1** in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* mit vier Molekülen pro Elementarzelle und acht Molekülen CHCl<sub>3</sub> pro Formeleinheit kristallisiert. In Anbetracht des berechneten Hohlraumes muss man aber davon ausgehen, dass weitere CHCl<sub>3</sub>-Moleküle eingeschlossen sind, die nicht lokalisiert werden konnten. Abbildung 1 (oben) zeigt das verzerrt kugelförmige Molekül, auf dessen Oberfläche 18 zweizählige dppxy-Liganden koordiniert sind. Die



**Abbildung 1.** Strukturen von **1** (oben) und **2** (unten). Ag grau, Se rot, S in SrBu<sup>−</sup> orange, S<sup>2−</sup> gelb, C grau (kleine Kugeln), P grün.

Ag-P- und Ag-Se-Abstände liegen im Wertebereich für andere Ag-Se-Cluster wie [Ag<sub>90</sub>Se<sub>38</sub>(SrBu)<sub>14</sub>(PET<sub>3</sub>)<sub>22</sub>], [Ag<sub>114</sub>Se<sub>32</sub>(SenBu)<sub>48</sub>(PrBu<sub>312</sub>)] und [Ag<sub>172</sub>Se<sub>40</sub>(SenBu)<sub>92</sub>(dppp)<sub>4</sub>]. In diesen Verbindungen wurde ein Übergang von „molekularen“ Clustern, die keine Beziehung zur Struktur des Ag<sub>2</sub>Se haben, zu ligandengeschützten Ausschnitten aus der Struktur der binären Phase gefunden. Seinerzeit vermuteten wir, dass diese Strukturumwandlung bei 112 bis 114 Ag-Atomen erfolgt.<sup>[9]</sup> Die Struktur von **1** weist dagegen keine Merkmale des Ag<sub>2</sub>Se-Strukturtyps auf. Offenbar ist dies auf die Ligandensphäre zurückzuführen. Im Unterschied zu den genannten Vergleichsverbindungen liegt in **1** ein {Ag<sub>2</sub>Se<sub>77</sub>}-Partikel vor, das nur von neutralen tertiären Phosphanen geschützt wird. Die Strukturbestimmung ist nicht einfach, da ein Teil der Ag- und eventuell auch Se-Atome fehlgeordnet ist. Die Zusammensetzung [Ag<sub>154</sub>Se<sub>77</sub>(dppxy)<sub>18</sub>] ist demnach eine idealisierte Formel. Ohne die fehlgeordneten Lagen beträgt der *R*<sub>1</sub>-Wert 0.107. Dieser Wert verbessert sich auf *R*<sub>1</sub> = 0.09, wenn die Lagen mitverfeinert werden, die der Fehl-

ordnung zugeordnet werden können. Die 77  $\text{Se}^{2-}$ -Ionen wirken als  $\mu_4$ -,  $\mu_5$ -,  $\mu_6$ -,  $\mu_7$ - und  $\mu_8$ -Brücken.

Erwartungsgemäß nehmen die Ag-Se-Abstände mit steigendem Verbrückungsgrad der  $\text{Se}^{2-}$ -Ionen zu. 36 der 154  $\text{Ag}^+$ -Ionen sind an Phosphoratom der Phosphanliganden gebunden. 19 Ag-Ionen haben eine trigonal-planare Koordinationsumgebung mit einem P- und zwei Se-Atomen ( $\Sigma$  der Bindungswinkel:  $353\text{--}360^\circ$ ). 17 Ag-Ionen sind dagegen in verzerrt tetraedrischer Koordinationssphäre an jeweils drei  $\text{Se}^{2-}$ -Ionen und ein P-Atom gebunden. Alle anderen Ag-Ionen haben eine verzerrt lineare, trigonal-planare oder tetraedrische Umgebung von  $\text{Se}^{2-}$ -Ionen.

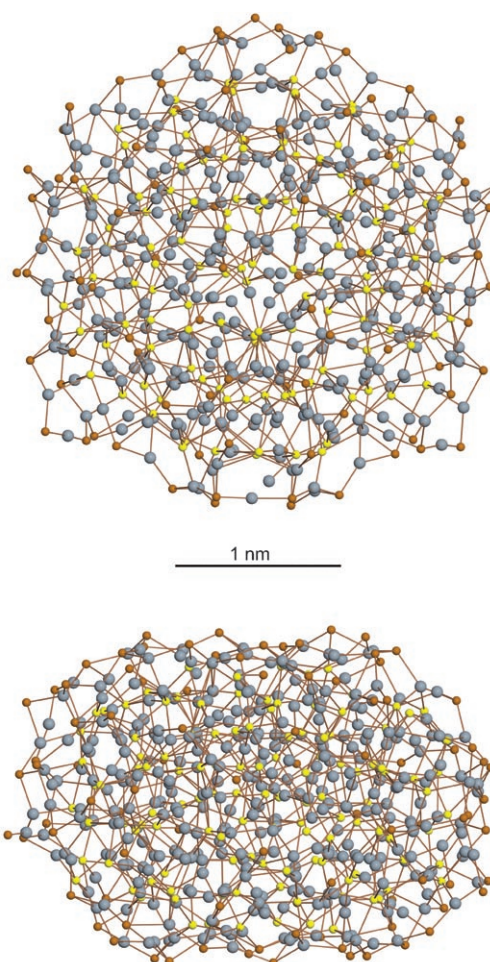
Die Molekülstruktur von **2** (Abbildung 1, unten) besteht aus einem  $\{\text{Ag}_{260}\text{S}_{130}\}$ -Clusterkern, an den 60  $\text{AgStBu}$ -Gruppen gebunden sind. 24 Ag-Ionen werden von P-Atomen der dppp-Liganden koordiniert. Die Phosphanliganden bilden dabei einen Gürtel um den Äquator des kugelförmigen Clusters. Die an P-Atome gebundenen Ag-Ionen haben eine trigonal-planare (8) oder tetraedrische (14) Umgebung und sind zusätzlich an zwei bzw. drei  $\text{S}^{2-}$ -Ionen gebunden. Nur zwei Ag-Ionen (Ag172, Ag188) haben je ein P- und ein S-Atom als Nachbarn in verzerrt linearer Koordination.

Alle anderen Ag-Ionen an der Clusteroberfläche haben entweder eine verzerrte lineare oder trigonal-planare Umgebung von S-Atomen. Nur die Ag-Ionen im Inneren sind an jeweils vier  $\text{S}^{2-}$ -Ionen gebunden. Mit steigender Koordinationszahl nimmt dabei der mittlere Ag-S-Abstand erwartungsgemäß zu. Für die verzerrt lineare S-Ag-S-Baugruppe beträgt dieser Wert im Mittel zwischen 235 und 252 pm. Je kürzer diese Abstände sind, umso näher liegt der S-Ag-S-Bindungswinkel bei  $180^\circ$ . Für trigonal-planare Koordination liegt dieser Bereich zwischen 240 und 290 pm. Die Verzerrung ist dabei umso größer, je weiter die Abstände voneinander abweichen. Insofern wäre es in einigen Fällen besser, von einer (2+1)-Koordination zu sprechen. Für die verzerrt tetraedrisch koordinierten Ag-Atome findet man einen ähnlichen Ag-S-Abstandsbereich (245–298 pm).

Erwartungsgemäß wirken die S-Atome der 60  $\text{StBu}^-$ -Gruppen als  $\mu_2$ -,  $\mu_3$ - und  $\mu_4$ -Brücken. Alle anderen S-Atome liegen als  $\mu_3$ -,  $\mu_4$ -,  $\mu_5$ -,  $\mu_6$ - und  $\mu_8$ -verbrückende  $\text{S}^{2-}$ -Ionen vor. Dabei nimmt der Verbrückungsgrad von außen zum Inneren des Clusters hin zu. Insgesamt hat der ellipsoidförmige Clusterkern von **2** eine Größe von 2.4–2.9 nm; unter Einbeziehung der organischen Hülle ergibt sich eine Partikelgröße von 3.3–3.9 nm. Diese Dimensionen sind in Übereinstimmung mit TEM-Aufnahmen der Cluster **2**.<sup>[10]</sup>

Für die Synthese von **2** wurde der zweizählige dppp-Ligand verwendet, der durch seine sterischen Eigenschaften offenbar für die Bindung an einen Cluster der Größe von **2** geeignet ist. Mit dppbp wird dagegen keine Koordination beobachtet.

Wie bereits erwähnt, ist die Synthese von **3** und **4** nur in Gegenwart des zweizähligen Phosphans möglich. Wir kennen zur Zeit noch nicht den Grund dafür. Im Prinzip handelt es sich bei **3** um einen Cluster mit der Form eines oblaten Ellipsoids (Abbildung 2). Die Struktur weist große Ähnlichkeit mit der Struktur von  $[\text{Ag}_{344}\text{S}_{124}(\text{StBu})_{96}]$  auf, auf der Oberfläche liegen aber  $\text{StC}_5\text{H}_{11}$ - statt  $\text{StBu}$ -Liganden vor. Offensichtlich bewirkt dies eine geringfügige Änderung der

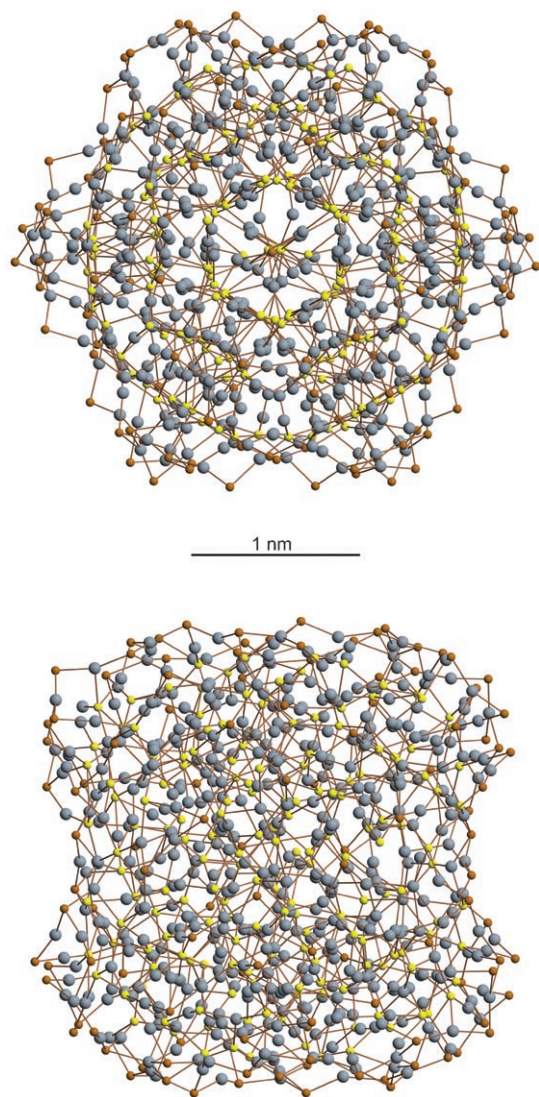


**Abbildung 2.** Oben: Struktur von **3** (ohne C-Atome der  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ -Gruppen); unten: Struktur von **3**, um  $90^\circ$  gedreht. Ag grau, S in  $\text{SC}_5\text{H}_{11}^-$  orange,  $\text{S}^{2-}$  gelb.

Molekülstruktur. Geht man davon aus, dass alle  $\mu_2$ -,  $\mu_3$ - und  $\mu_4$ -S-Atome auf der Clusteroberfläche zu den  $\text{StC}_5\text{H}_{11}$ -Gruppen gehören, so käme man auf 96 solcher Gruppen, es konnten jedoch nur 84 an S gebundene  $\text{tC}_5\text{H}_{11}$ -Gruppen lokalisiert werden. Unter den oben gemachten Einschränkungen bezüglich der Strukturbestimmung könnte die idealisierte Formel  $[\text{Ag}_{352}\text{S}_{128}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_{96}]$  lauten.

Offenbar ist **3** aber nur eine Zwischenstufe auf dem Weg zu dem größeren Cluster **4**. Unter den beschriebenen Synthesebedingungen entsteht **3** immer nur in geringen Mengen. Das Hauptprodukt sind schwarze sechseckige oder rautenförmige Kristalle von **4**. Nach der Strukturanalyse kristallisieren die Sechsecke in der trigonalen Raumgruppe  $P3_221$  und die Rauten in der monoklinen Raumgruppe  $Cc$ . MALDI-TOF-Massenspektren zufolge handelt es sich in beiden Fällen um die gleiche Verbindung. Allerdings hatten wir sehr große Probleme bei der Lösung der Molekülstrukturen. Abbildung 3 zeigt die Struktur von **4** (ohne die an S gebundenen  $\text{tC}_5\text{H}_{11}$ -Gruppen) in zwei verschiedenen Orientierungen. Eine Zuordnung der  $\text{tC}_5\text{H}_{11}$ -Gruppen erwies sich als sehr schwierig. Entsprechend unseren Erfahrungen haben wir die auf der Clusteroberfläche angeordneten  $\mu_2$ -,  $\mu_3$ - und  $\mu_4$ -S-Atome als Teil der  $\text{StC}_5\text{H}_{11}$ -Gruppen angenommen. Demnach sollten



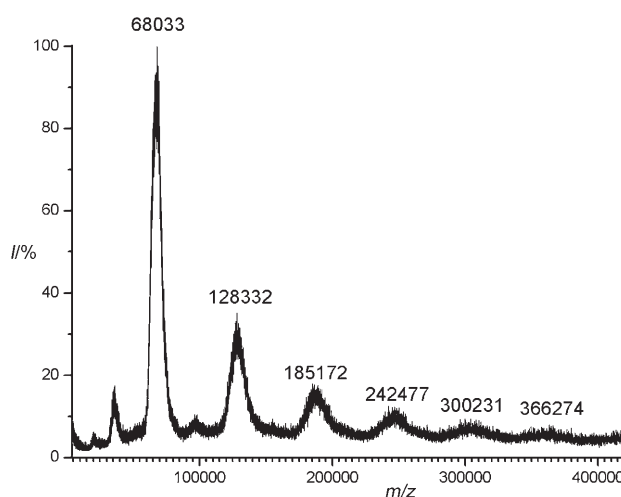


**Abbildung 3.** Oben: Struktur von **4** (ohne C-Atome der  $C_5H_{11}$ -Gruppen); unten: Struktur von **4**, um  $90^\circ$  gedreht. Ag grau, S in  $SC_5H_{11}^-$  orange,  $S^{2-}$  gelb.

114  $SC_5H_{11}$ -Liganden vorliegen. Die Analyse der Kristalle von **4** stimmt im Rahmen der Fehlerabweichungen damit überein,<sup>[11]</sup> von den 114 fehlgeordneten  $tC_5H_{11}$ -Substituenten konnten aber nur 108 gefunden werden.

Der AgS-Kern in **3** hat die Form einer abgeflachten Kugel von etwa 2.3 nm Durchmesser. Mit den  $C_5H_{11}$ -Gruppen vergrößert sich dieser Wert auf 2.5–3.5 nm. Der AgS-Cluster in **4** hat die Form eines eingeschnürten Zylinders mit 2.8–3.1 nm Größe. Einschließlich der  $tC_5H_{11}$ -Gruppen beträgt der Durchmesser 3.3–3.6 nm. Ebenso wie in **3** findet man eine beträchtliche Fehlordnung der Ag- und S-Atome im Innern des Moleküls. Die Formel  $[Ag_{490}S_{188}(SC_5H_{11})_{114}]^-$  ist insofern sicher eine idealisierte Zusammensetzung. Für diese Formel würde man ein Molekulargewicht von 70 650 Da erwarten. Tatsächlich schwanken die Maxima der Molekulargewichte, die MALDI-TOF-massenspektrometrisch gemessen wurden, aber zwischen 65 846 und 68 032.6 Da.<sup>[12]</sup> Bemerkenswerterweise ist die Gittermetrik der Kristalle dabei im Rahmen der

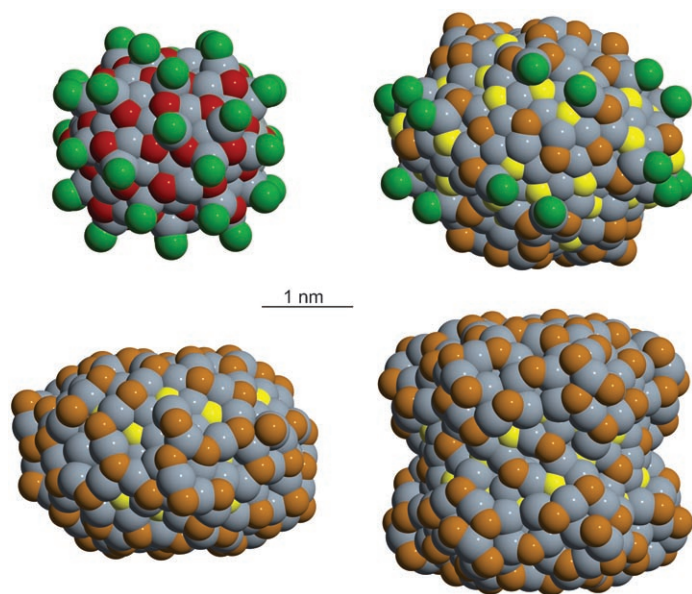
Standardabweichungen immer gleich. Zunächst ist zu bemerken, dass die Massenverteilung der Molekülonen sehr breit ist (61 kDa–74 kDa). Dies entspricht Beobachtungen anderer Autoren, die Nanopartikel bereits durch MALDI-TOF-Methoden charakterisiert haben.<sup>[13]</sup> Da bei ähnlichen Nanoclustern organische Gruppen oder SR-Gruppen unter den Bedingungen der MALDI-TOF-Massenspektrometrie sehr leicht abgespalten werden können,<sup>[3c]</sup> ist eine Deutung der Massenspektren nicht ohne weiteres möglich. Auffällig ist aber, dass im MALDI-TOF-Massenspektrum von **4** Signale für höhere Massen mit sehr breiter Verteilung auftreten (Abbildung 4). Neben dem Maximum bei 68 032 Da erkennt man Signale mit Massenverteilungen um 128 331, 185 171, 242 477, 300 231, 366 273 und sogar 456 879 Da.



**Abbildung 4.** MALDI-TOF-Spektrum von **4**.

Offenbar sind dies Resultate einer Clusteraggregation, die im Plasma der Laseranregung möglich ist. Der Massenunterschied zwischen den Maxima beträgt dabei etwa 57.5 kDa. Dies ist sehr dicht bei der Masse eines Fragmentes, das aus **4** durch Abspaltung aller  $SC_5H_{11}$ -Gruppen entstehen könnte. ( $[Ag_{490}S_{188}]^-$ : 58.88 kDa). Unter anderen experimentellen Bedingungen findet man auch eine sehr schmale Massenverteilung bei 59.2 kDa. Es ist durchaus denkbar, dass sich unter der Hülle aus 114  $AgSC_5H_{11}$ -Gruppen eine variable Menge an  $Ag_2S$ -Einheiten befinden kann. Eine genaue Formel ist daher auf der Grundlage der Strukturanalyse nicht anzugeben. In Übereinstimmung mit den MALDI-TOF-Spektren ist die Angabe einer Phasenbreite. Danach könnte die Zusammensetzung mit der Formel  $[Ag_{(474-490)}S_{(180-188)}-(SC_5H_{11})_{114}]^-$  vereinbar sein. Mit 490 Silberatomen wären alle Positionen der Molekülstruktur voll besetzt. Der untere Bereich der Formel entspricht der niedrigsten gefundenen Molekülmasse. Hier verhalten sich diese Verbindungen bereits wie binäres  $Ag_2S$ , in dem ebenfalls Phasenbreiten gefunden werden.<sup>[4]</sup> Die Koordinationsverhältnisse und Bindungslängen der Ag-Ionen und der Schwefelatome der  $SC_5H_{11}^-$ - bzw.  $S^{2-}$ -Liganden entsprechen weitgehend den Beobachtungen für **2** und **3**. Eine detaillierte Diskussion ist angesichts der Fehlordnung nicht sinnvoll.

Abbildung 5 (oben) gibt die Kalottenmodelle der Ag-, Se- und P-Lagen bzw. Ag-, S- und P-Lagen in **1** und **2** wieder. Die Ag- und S-Teilstrukturen von **3** und **4** sind in Abbildung 5 (unten) dargestellt. Die verzerrten kugelförmigen Moleküle bilden im Gitter dichteste Packungen. Die beträchtlichen Hohlräume enthalten ungeordnete Lösungsmittelmoleküle, die sich wie in einer Lösung verhalten (außer für **1**). In den IR-Spektren von **1–4** erkennt man die für die SR-Gruppen und Phosphanliganden charakteristischen Schwingungen.



**Abbildung 5.** Oben links: Kalottenmodell der Ag-Se-P-Teilstruktur von **1**; oben rechts: Kalottenmodell der Ag-S-P-Teilstruktur von **2**; unten links: Kalottenmodell der Ag-S-Teilstruktur von **3**; unten rechts: Kalottenmodell der Ag-S-Teilstruktur von **4**. Ag grau, Se rot, S in StBu<sup>−</sup> orange, S<sup>2−</sup> gelb, P grün.

Zusammenfassend muss betont werden, dass es sich bei den Strukturbestimmungen für die großen Nanocluster nicht um perfekte Lösungen handelt. Dies kann man aber bei Verbindungen, die sich im Grenzbereich der Molekülchemie befinden, auch nicht erwarten. Die Cluster **1–4** werden in hohen Ausbeuten erhalten. In Zukunft wollen wir daher insbesondere die spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften dieser Substanzklasse untersuchen.

## Experimentelles

**1:** Eine Suspension von AgSrBu (0.1 g, 0.5 mmol) und dppxy (0.12 g, 0.25 mmol) in 15 mL Chloroform und 5 mL Toluol wurde bei  $-55^{\circ}\text{C}$  mit  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$  (0.064 mL) versetzt und unter Rühren auf  $-25^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Nach einer Woche bei  $-25^{\circ}\text{C}$ , einer Woche bei  $0^{\circ}\text{C}$  und einer weiteren Woche bei Raumtemperatur bildeten sich schwarze Kristalle von **1** (30–50% Ausbeute).

**2:** AgSrBu (0.1 g, 0.5 mmol) und dppp (0.1 g, 0.25 mmol) wurden in 25 mL Toluol und 15 mL Chloroform suspendiert und bei  $20\text{--}23^{\circ}\text{C}$  unter Rühren mit  $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$  (0.04 mL, 0.25 mmol) versetzt. Die zunächst noch weiße Suspension wurde gelb und schließlich leuchtend orangefarben. Unter Auflösen des Feststoffs bildete sich nach ca. 10 Minuten eine tiefrote klare Lösung, die bei weiterem Stehenlassen

dunkelbraun wurde. Innerhalb von ca. 2–3 Wochen schieden sich meist stark verwachsene, schwarze Kristalle von **2** ab. Die Ausbeute ließ sich auf 80–90% steigern, wenn man die Lösung bis zu 6 Wochen stehen ließ.

**3:**  $[\text{AgSrC}_5\text{H}_{11}]$  (0.105 g, 0.5 mmol) und dppbp (0.1 g, 0.25 mmol) in 20 mL Tetrahydrofuran wurden bei  $-25^{\circ}\text{C}$  unter Rühren mit  $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$  (0.04 mL, 0.25 mmol) versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur erhielt man nach ca. 3–4 Wochen neben Kristallen von **4** auch stäbchenförmige schwarze Kristalle von **3** in geringer Ausbeute (ca. 10–20%).

**4:**  $[\text{AgSrC}_5\text{H}_{11}]$  (0.105 g, 0.5 mmol) und dppbp (0.1 g, 0.25 mmol) wurden in einem Gemisch aus 15 mL *p*-Xylol und 10 mL Tetrahydrofuran suspendiert und bei  $15^{\circ}\text{C}$  unter Rühren mit  $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$  (0.04 mL, 0.25 mmol) versetzt. Die zunächst noch weiße Suspension wurde erst gelb und dann leuchtend orangefarben. Unter Auflösen des Feststoffs bildete sich nach ca. 10 Minuten eine tiefrote klare Lösung, die bei weiterer Lagerung dunkelbraun wurde. Innerhalb von ca. 2–3 Wochen schieden sich rautenförmige und sechseckige schwarze Kristalle von **4** ab (40–60% Ausbeute).

Eingegangen am 14. September 2007

Online veröffentlicht am 4. Januar 2008

**Stichwörter:** Chalkogene · Clusterverbindungen · Massenspektrometrie · Silber · Strukturaufklärung

- [1] a) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 993–995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 993–995; b) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1300–1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1277–1296; c) D. Fenske in *Clusters and Colloids, From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**.
- [2] a) H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1364–1367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1303–1305; b) D. Fenske, H. Krautscheid, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 799–801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 796–798; c) S. Dehnen, A. Schäfer, R. Ahlrichs, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 429–435; d) S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 786–790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 746–749; e) S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 279–317; f) D. Fenske in *Nanoparticles, From Theorie to Application* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **2004**.
- [3] a) X. J. Wang, T. Langetepe, C. Persau, B. S. Kang, G. S. Sheldrick, D. Fenske, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3972–3977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3818–3822; b) D. Fenske, C. Persau, S. Dehnen, C. E. Anson, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 309–313; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 305–309; c) D. Fenske, C. E. Anson, A. Eichhöfer, O. Fuhr, A. Ingendoh, C. Persau, C. Richert, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5376–5381; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5242–5246.
- [4] a) G. A. Wiggers, *Am. Mineral.* **1971**, 56, 1882–1888; b) Z. G. Pinsker, C. Chiang Ling, R. M. Imamov, E. L. Lapidus, *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **1965**, 7, 225–233; c) F. C. Kracek, *Trans. Am. Geophys. Union* **1946**, 27, 364; d) S. Djurle, *Acta Chem. Scand.* **1958**, 12, 1427; e) P. Rahlfs, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1936**, 31, 157–194; f) E. Rickert, *Z. Phys. Chem.* **1960**, 24, 418–421; g) A. Böttcher, G. Haase, H. Treupel, *Z. Angew. Phys.* **1955**, 7, 478–487; h) P. Junod, *Helv. Phys. Acta* **1959**, 32, 567–600; i) A. J. Früh, *Z. Kristallogr.* **1958**, 110, 136–144.
- [5] a) R. Ahlrichs, D. Fenske, A. Rothenberger, S. Wieber, C. Schrodt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 112–1129; b) R. Ahlrichs, D. Fenske, M. McPartlin, A. Rothenberger, C. Schrodt, S. Wieber, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4002–4005; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3932–3936; c) R. Ahlrichs, C. E. Anson, R. Clérac, D.

- Fenske, A. Rothenberger, M. Sierka, S. Wieber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2933–2936.
- [6] J. Maier, *Solid State Ionics* **2002**, 154–155, 291–301; J. Maier, *Solid State Ionics* **2002**, 148, 367–374; W. Münch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 264–269.
- [7] Röntgenstrukturanalyse: Datensammlung: Stoe IPDS 2, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung bzw. Stoe IPDS 2, Synchrotronstrahlung ( $\lambda = 0.8000 \text{ \AA}$ ), Absorptionskorrektur (Habitus), Verfeinerung und Strukturlösung (SHELX97, SHELXD). CCDC-660926, -660927, -660928 und -660929 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich. **1:**  $\text{C}_{576}\text{H}_{504}\text{Ag}_{154}\text{P}_{36}\text{Se}_{77}\cdot 8\text{CHCl}_3$ ,  $T = 150 \text{ K}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $Z = 4$ ,  $a = 5270.4(6)$ ,  $b = 3270.1(2)$ ,  $c = 5421.9(5)$ ,  $\beta = 98.85(1)^\circ$ ,  $V = 92\,332.5 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $F(000) = 58\,560$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.38 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 38^\circ$ , 269 926 Reflexe, davon 72 624 unabhängig und 47 986 mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_{\text{int}} = 0.117$ ,  $R\sigma = 0.091$ , 3674 Parameter (Ag, Se, P: anisotrop, C: isotrop; Phenylgruppen wurden als starre Gruppen verfeinert. Ag1–Ag152 wurden mit voller Besetzung, Ag153–Ag164 als teilbesetzte Ag-Atome verfeinert. Abbrucheffekte in der Nähe der Ag-Atome (Abstand ca. 10 pm) mit etwa  $5 \text{ e \AA}^{-3}$  Restelektronendichte wurden als teilbesetzte Ag-Atome (Ag–Ag) verfeinert.  $R_1 = 0.098$ ,  $wR_2 = 0.2592$ . **2:**  $\text{C}_{564}\text{H}_{852}\text{Ag}_{320}\text{P}_{24}\text{S}_{190}\cdot 2\text{Toluol}$ ,  $T = 100 \text{ K}$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19),  $Z = 4$ ,  $a = 4769.7(9)$ ,  $b = 5025.2(10)$ ,  $c = 5665.3(11) \text{ pm}$ ,  $V = 135\,789.8 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $F(000) = 90\,640$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.83 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 41.6^\circ$ , 299 136 Reflexe, davon 142 157 unabhängig und 103 936 mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_{\text{int}} = 0.1582$ ,  $R\sigma = 0.1228$ , 6538 Parameter (Ag, P, S: anisotrop, C: isotrop), ein Teil der *t*Bu- und Phenylgruppen wurde als starre Gruppen verfeinert.  $R_1 = 0.0786$ ,  $wR_2 = 0.2230$ , Flack-Parameter = 0.03(3). Abbrucheffekte (S189–S196) wurden als S-Atome verfeinert. Sie befinden sich im Abstand von 10–15 pm von Ag-Atomen. **3:**  $\text{C}_{480}\text{H}_{1056}\text{S}_{224}\text{Ag}_{352}$ ,  $T = 140 \text{ K}$ , monoklin, Raumgruppe  $Cc$  (Nr. 9),  $Z = 4$ ,  $a = 2875.4(6)$ ,  $b = 6572.9(13)$ ,  $c = 5848.9(12) \text{ pm}$ ,  $\beta = 96.89(3)^\circ$ ,  $V = 109\,743.4 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $F(000) = 96\,564$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.61 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 37^\circ$ , 56 074 Reflexe, davon 48 592 unabhängig und 30 580 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_{\text{int}} = 0.0943$ ,  $R\sigma = 0.0595$ , 5086 Parameter (Ag, S: anisotrop, C: isotrop).  $R_1 = 0.1069$ ,  $wR_2 = 0.2947$ . S1–S96 sind S-Atome der  $\text{StC}_5\text{H}_{11}$ -Gruppen. S97–S220 sind S-Atome der  $\text{S}^{2-}$ -Ionen, S300–S311 fehlgeordnete S-Lagen. Ag1–Ag342 wurden als vollbesetzte Ag-Lagen, Ag343–Ag355 als fehlgeordnete Ag-Lagen verfeinert. **4:**  $\text{C}_{570}\text{H}_{1254}\text{Ag}_{490}\text{S}_{302}$ ,  $T = 100 \text{ K}$ , trigonal, Raumgruppe  $P3_221$  (Nr. 154),  $Z = 3$ ,  $a = 3525.3(1)$ ,  $b = 3525.3(1)$ ,  $c = 9789.4(6) \text{ pm}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 105\,364.4 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $F(000) = 97\,608$ ,  $\lambda = 0.8000 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 7.12 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 36^\circ$ , 142 128 Reflexe, davon 41 927 unabhängig und 34 549 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R_{\text{int}} = 0.121$ ,  $R\sigma = 0.095$ , 3622 Parameter (Ag, S: anisotrop, C: isotrop),  $R_1 = 0.110$ ,  $wR_2 = 0.275$ . Ag1–Ag226 wurden mit voller Besetzung, Ag227–Ag253 als teilbesetzte Lagen verfeinert, S1–S149 sind die S-Atome der  $\text{StC}_5\text{H}_{11}^-$  (S1–S57) bzw.  $\text{S}^{2-}$ -Ionen. Ohne die fehlgeordneten S200–S227 verschlechtert sind  $R_1$  auf 0.115.
- [8] Die Struktur konnte bisher nur mit  $R_1 = 0.17$  verfeinert werden. Bei  $T = 100 \text{ K}$  betragen die Gitterkonstanten in der Raumgruppe  $Cc$  (Nr. 7):  $a = 3677.5(2)$ ,  $b = 5953.9(2)$ ,  $c = 6239.9(3) \text{ pm}$ ;  $\beta = 93.93(2)^\circ$ ,  $V = 136\,300 \times 10^6 \text{ pm}^3$ .
- [9] D. Fenske, N. Zhu, T. Langetepe, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2783–2788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2639–2644.
- [10] Dazu wurde ein Kohlenstoffnetz in eine verdünnte Lösung des Clusters eingetaucht und unter Schutzgas in das Elektronenmikroskop eingeführt.
- [11] Für die Analyse wurden die Kristalle zunächst im Vakuum vom mitkristallisierendem Lösungsmittel befreit. Elementaranalyse (%) für  $[\text{Ag}_{490}\text{S}_{188}(\text{StC}_5\text{H}_{11})_{114}]$ : ber.: C 9.69, H 1.79, Ag 74.81, S 13.21; gef.: C 9.76, H 1.01, S 12.82.
- [12] Zur Aufnahme der Massenspektren wurde das MALDI-TOF-Spektrometer Applied Biosystems Voyager System 6059 verwendet. Als Matrix wurde 2-Hydroxybenzoesäure eingesetzt. Je nach Einstellung der Geräteparameter erkennt man eine mehr oder weniger breite Massenverteilung für die Molekülonen.
- [13] G. A. Khitrov, G. F. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10465–10469.