

Ionisch vernetzte Goldcluster und Goldnanopartikel

Günter Schmid*

Clusterverbindungen · Festkörperstrukturen ·
Fullerene · Gold

Die Erforschung von Goldclustern hat eine über vierzigjährige Tradition. Wenn man die vergleichsweise großen und stöchiometrisch nicht mehr exakt definierten Nanopartikel hinzurechnet, kann man sogar bis ins 19. Jahrhundert zurückgehen, als Michael Faraday den geheimnisvollen roten Goldnanopartikeln (Kolloiden) nachspürte.^[1] Zwischen „Clustern“ und „Nanopartikeln“ wird in der Literatur nicht sauber differenziert, obgleich dies der Sache dienlich wäre. Im Folgenden seien als Goldcluster nur solche Spezies bezeichnet, die stöchiometrisch eindeutig definiert sind und eine einheitliche Struktur haben. Als Nanopartikel seien dagegen Teilchen im Nanometerbereich verstanden, die in Größe und Struktur nicht mehr einheitlich sind.

Die ersten Goldcluster gehen auf Malatesta et al. zurück.^[2,3] Die Strukturen dieser Cluster konnten damals allerdings noch nicht eindeutig aufgeklärt werden. Der erste röntgenkristallographisch eindeutig charakterisierte Goldcluster war $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7](\text{SCN})_3$.^[4] In der Folgezeit konnte eine Reihe kleinerer und größerer Goldcluster synthetisiert und strukturell charakterisiert werden: $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_4][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$,^[5] $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$,^[5] $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_7](\text{NO}_3)_2$,^[6] $[\text{Au}_9\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{Me}_3)_3]_8(\text{PF}_6)_3$ ^[7,8] und $[\text{Au}_{10}\text{Cl}_3](\text{PCy}_2\text{Ph})_6\text{NO}_3$ (Cy = Cyclohexyl).^[9] Mit dem Cluster $[\text{Au}_{13}(\text{dppm})_6](\text{NO}_3)_2$ ^[10] (dppm = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) mit perfekter äußerer Geometrie (Full-Shell-Cluster) wurde vorläufig eine fast kontinuierliche Reihe von Goldclustern abgeschlossen, wenngleich ihre jeweilige Entdeckung nicht in chronologischer Reihenfolge erfolgte. Diese Clusterverbindungen dokumentieren, von Einzelheiten abgesehen, die stufenweise Entwicklung zum perfekt ikosaedrisch aufgebauten Au_{13} -Cluster.

Ein Sprung zum nächsten, allerdings cuboktaedrisch aufgebauten Full-Shell-Goldcluster erfolgte 1981 mit der Synthese von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$,^[11] der kürzlich die Herstellung und Charakterisierung des bislang größten stöchiometrisch einheitlichen Goldclusters $[\text{Au}_{102}(\text{mba})_{44}]$ (MBA = *p*-Mercaptobenzoessäure) folgte.^[12] Dazwischen gelang noch die Synthese von $[\text{Au}_{39}(\text{PPh}_3)_{14}\text{Cl}_6]\text{Cl}_2$.^[13] Auf ein breites Spektrum von Goldnanopartikeln zwischen etwa 2 und 100 nm sei nur hin-

gewiesen. Sie erfüllen nicht die für die oben genannten Cluster erwähnten Bedingungen, erlangen wegen ihrer besonderen elektronischen und optischen Eigenschaften aber zunehmend an Bedeutung in den Nanowissenschaften. Bei der häufig beobachteten Selbstorganisation von Nanopartikeln in zwei oder drei Dimensionen bilden sich in der Regel dichteste Packungen. Drei- und zweidimensional durch Abstandhalter vernetzte Goldnanopartikel sind ebenfalls in großer Zahl bekannt, sollen jedoch in diesem Highlight nicht diskutiert werden. Vielmehr gilt es, einige aktuelle Befunde zu ionisch verknüpften Goldclustern und -nanopartikeln vorzustellen.

Beruht die gegenseitige Anziehung auf elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen möglichst gleich großen Partikeln mit entgegengesetzter Ladung, kann es zur Bildung neuartiger Strukturen kommen, wie das folgende Beispiel zeigt: 5.1 nm große Goldnanopartikel wurden mit $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{COO}^-\text{M}^+$ oder $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{NMe}_3^+\text{Cl}^-$ modifiziert. Während die beiden entstehenden Spezies in getrennten wässrigen Lösungen monodispers vorliegen und stabil sind, bilden sich beim Mischen äquivalenter Mengen mehrere Mikrometer große salzartige Kristalle aus entgegengesetzt geladenen Nanopartikeln. Röntgenbeugungsanalysen und Rastertunnelmikroskopie ergeben überraschenderweise eine Diamantstruktur der Kristalle mit Nanopartikeln, die tetraedrisch von entgegengesetzt geladenen Nachbarn umgeben sind.^[14] Über elektrostatische Wechselwirkungen verknüpft können auch Au_{55} -Cluster sein, wenn das säuremodifizierte Derivat $\text{Au}_{55}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{12}\text{Cl}_6$ mit Diaminen zur Reaktion gebracht wird, woraus $\text{NH}_3^+\text{-SO}_3^-$ -Wechselwirkungen resultieren.^[15]

Im Mittelpunkt dieses Highlights soll jedoch die Vernetzung kationischer kleiner molekularer Goldcluster über verschiedene komplexe Anionen stehen. Diese neuartigen Ionenkristalle, die auf Arbeiten von Jansen und Schulz-Dobrick zurückgehen, haben erneut das Interesse an der Chemie der seit langem bekannten Goldcluster geweckt. Die Arbeiten von Jansen und Schulz-Dobrick zu diesem Thema begannen 2006 mit der Synthese von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, das aus $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ und dem Polywolframat $\alpha\text{-(}n\text{Bu}_4\text{N)}_3\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}$ erhalten wird.^[16] Je nach Kristallisationsbedingung bilden sich entweder orangerote Nadeln oder grünscharze Plättchen und Prismen, die sich strukturell im Au_9 -Gerüst und in der Kristallpackung unterscheiden. Abbildung 1 zeigt die Struktur der orangeroten Form im Kristall, die sich von der CsCl-Struktur ableiten lässt, während das dunkelgrüne Isomer Ähnlichkeit mit der NaCl-Struktur aufweist (nicht ge-

[*] Prof. Dr. G. Schmid
Institut für Anorganische Chemie
Universität Duisburg-Essen
Universitätsstraße 5–7
45117 Essen (Deutschland)
Fax: (+49) 201-183-4195
E-Mail: guenter.schmid@uni-due.de

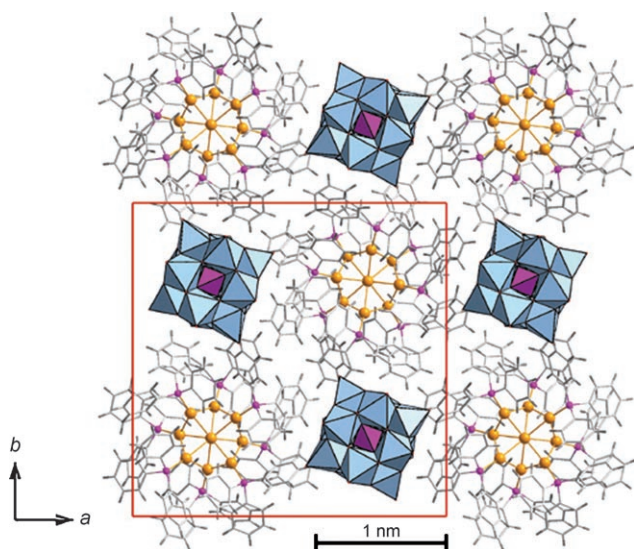


Abbildung 1. Struktur im Kristall von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in $[001]$ -Richtung. Kation: gelb Au, pink P, grau C; Anion: pink P, blau WO_6 -Oktaeder.

zeigt). Andere Beispiele sind $[\text{Au}_9(\text{dpph})_4]\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ ($\text{dpph} = 1,6\text{-Bis}(\text{diphenylphosphanyl})\text{hexan}$) und $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]\text{W}_6\text{O}_{19}$.^[17] Ein Decavanadat dient als Anion in $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]_2(\text{V}_{10}\text{O}_{28}\text{H}_3)_2$.^[18] Über Wasserstoffbrücken gebildete Decavanadat-Dimere sowie zwei kristallographisch unabhängige Au_9 -Cluster bilden die Bausteine der von Cs_2S abgeleiteten Struktur im Kristall.

Einen vorläufigen Höhepunkt in dieser erst kurzen Geschichte solcher Interclusterverbindungen bilden zweifellos die ersten Kombinationen aus Au_7 - und Au_8 -Clustern und Fulleriden, die ebenfalls von Jansen und Schulz-Dobrick beschrieben wurden.^[19] Fulleride, anionische Derivate der Fullerene, kennt man seit geraumer Zeit. Man fand einfach und doppelt geladene C_{60} -Anionen ebenso wie anionische dimere Spezies oder die scheinbar einfachen Salze KC_{60} und RbC_{60} , die jedoch insofern komplizierterer Natur sind, als in beiden Salzen C_{60} -Ketten vorliegen, die durch $[2+2]$ -Cycloadditionen zwischen C_{60} -Einheiten gebildet werden.^[20]

Die Umsetzung von KC_{60} mit $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ in Acetonitril/THF führte Jansen und Schulz-Dobrick zu den neuartigen schwarzen Interclusterverbindungen $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{C}_{60})_2$ und $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{C}_{60}\cdot\text{THF}$. Die zweite Verbindung ist offensichtlich durch eine nicht näher beschriebene Umlagerung aus dem Au_8 -Cluster entstanden. Wie die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{C}_{60}\cdot\text{THF}$ zeigt, bestehen die Kristalle aus Zickzack-Ketten isolierter C_{60} -Monoanionen in $[100]$ -Richtung, zwischen denen sich die Clusterkationen in Doppelreihen anordnen. Nach Ansicht der Autoren hätte man eher eine CsCl - oder NaCl -Struktur erwarten können. Der Grund für die Bildung der beobachteten Struktur wird darin gesehen, dass trotz gleichartiger Ladungen strukturbestimmende intermolekulare Wechselwirkungen sowohl unter den Kationen als auch unter den Anionen auftreten, die zu den Clusterdoppelreihen und den C_{60} -Zickzack-Ketten führen, wie dies aus Abbildung 2 zu ersehen ist. C-H/ π -Wechselwirkungen zwischen den Ligandsphären der

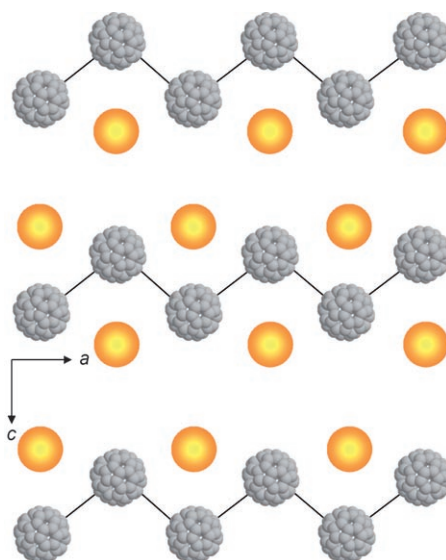


Abbildung 2. Vereinfachte Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{C}_{60}\cdot\text{THF}$ in $[010]$ -Richtung; grau C, gelb Au.

Goldcluster und π - π -Wechselwirkungen zwischen den Fulleriden überkompensieren offensichtlich die elektrostatischen Abstoßungskräfte.

Kristallstrukturanalysen von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{C}_{60})_2$ bei 230 und 100 K zeigen erhebliche Fehlorderungen. Anders als bei 230 K findet bei 100 K eine Dimerisierung der Fulleride statt. In beiden Fällen bilden die Au_8 -Cluster hexagonale Schichten, und die Fulleridionen sind in den trigonal-prismatischen Hohlräumen angeordnet. Abbildung 3 zeigt die beiden Strukturvarianten entlang der $[001]$ -Richtungen. Wie schon bei $[\text{Au}_7(\text{PPh}_3)_7]\text{C}_{60}\cdot\text{THF}$ sind Kationen und Anionen so angeordnet, dass auch Anion-Anion- und Kation-Kation-Wechselwirkungen möglich sind. In der 100-K-Struktur bilden sich C_{60} -Dimere, wie dies ja auch schon in einfacheren Salzen beobachtet wurde.

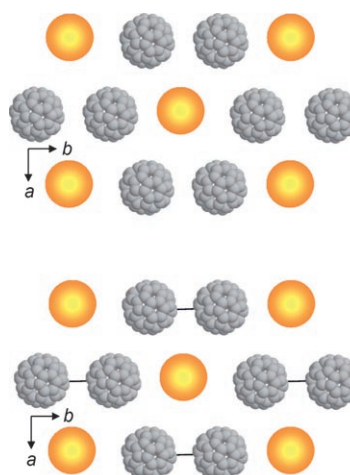


Abbildung 3. Vereinfachte Darstellung der Kristallstruktur von $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{C}_{60})_2$ in $[001]$ -Richtung bei 230 K (oben) und bei 100 K (unten); grau C, gelb Au.

Die Verwendung molekularer kationischer Goldcluster zur Generierung von Interclustersystemen ist ein neuer Ansatz in der Goldclusterchemie. Es resultieren nicht nur zum Teil neuartige Strukturen, sondern man darf auch auf die erst spärlich untersuchten Eigenschaften gespannt sein, die durchaus Anwendungen finden können.

Online veröffentlicht am 27. März 2008

-
- [1] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1861**, 151, 183.
 - [2] L. Malatesta, L. Naldini, G. Simonetta, F. Cariati, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, 1255.
 - [3] L. Naldini, F. Cariati, G. Simonetta, L. Malatesta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 647.
 - [4] M. McPartlin, R. Mason, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 334.
 - [5] J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Hoordik, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1913.
 - [6] J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, W. P. Bosmann, J. H. Hoordik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1218.
 - [7] P. L. Bellon, F. Cariati, M. Manassero, L. Naldini, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1423.
 - [8] K. P. Hall, B. R. C. Theobald, D. I. Gilmour, D. M. P. Mingos, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 528.
 - [9] C. E. Briant, K. P. Hall, A. C. Wheeler, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 248.
 - [10] J. W. A. van der Velden, F. A. Vollenbroek, J. J. Bour, P. I. Beurskens, J. M. M. Smits, W. P. Bosman, *J. R. Neth. Chem. Soc.* **1981**, 47, 1121.
 - [11] G. Schmid, R. Boese, R. Pfeil, F. Bandermann, S. Mayer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3634.
 - [12] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, 318, 430.
 - [13] B. K. Teo, X. Shi, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2743.
 - [14] A. M. Kalsin, M. Fialkowski, M. Paszewski, S. K. Smoukov, K. J. M. Bishop, B. A. Grzybowski, *Science* **2006**, 312, 420.
 - [15] G. Schmid, U. Simon, *Chem. Commun.* **2005**, 697.
 - [16] M. Schulz-Dobrick, M. Jansen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4498.
 - [17] M. Schulz-Dobrick, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2326.
 - [18] M. Schulz-Dobrick, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 4380.
 - [19] M. Schulz-Dobrick, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2288; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2266.
 - [20] P. W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Janossy, S. Pekker, G. Oszlanyi, L. Forro, *Nature*, **1994**, 370, 636.
-