

[Au₁₄(PPh₃)₈(NO₃)₄]: Vertreter einer neuen Klasse Au(NO₃)-stabilisierter Superatomkomplexe**

Benjamin S. Gutrath, Iris M. Oppel, Oliver Presly, Igor Beljakov, Velimir Meded, Wolfgang Wenzel und Ulrich Simon*

Ultrakleine Goldnanopartikel (ultrasmall nanoparticles, usNPs) verfügen aufgrund des Größenquantisierungseffekts über außergewöhnliche Eigenschaften,^[1,2] die sie für Anwendungen in Nanowissenschaft und -technologie interessant machen.^[3,4]

Unter usNPs definierter Zusammensetzung, speziell Goldclustern, wird eine herausragende, auch als „magisch“ bezeichnete Stabilität für bestimmte Zusammensetzungen beobachtet, die durch ihre spezifische geometrische oder elektronische Struktur erklärt wird. Im „Full-shell-cluster“-Modell wird ein Metallcluster als ein Ausschnitt aus der fcc-Struktur von elementarem Gold betrachtet.^[5,6] Demzufolge ist ein zentrales Goldatom von Schalen aus dichtest gepackten Goldatomen umgeben, und jede n -te Schale enthält $(10n^2+2)$ Atome. Cluster mit abgeschlossenen Schalen, die aus 13, 55, 147, ... Atomen bestehen, zeigen nach diesem Modell aufgrund ihrer Geometrie eine herausragende Stabilität, so wie der intensiv untersuchte Schmid-Cluster [Au₅₅(PPh₃)₁₂C₁₆].^[7]

In einem weiteren Modell, welches auf elektronische Aufbauprinzipien zurückgreift, die ihrerseits durch Mingos eingeführt wurden,^[8] wird ein Metallcluster als Superatomkomplex der Formel [L_S·A_NX_M]^z betrachtet, in dem elektronenziehende Liganden X oder schwache Lewis-Basen L an den Metallkern aus Metallatomen A und einer Bruttoladung z gebunden sind.^[9,10] Demzufolge wird für jedes Au-Atom ein 6s-Elektron gezählt, und die Summe um die Zahl an Elektronen, die auf elektronenziehende Liganden entfallen, und

um die Bruttoladung korrigiert. In Analogie zu den Valenzelektronen der Atomorbitaltheorie werden die übrigen 6s-Elektronen auf die bindenden, delokalisierten Orbitale des als Quantenpunkt genährten Clusters verteilt, die über die Vorgabe eines anharmonischen „Mean-field“-Potentials bestimmt werden. Schalenabschlüsse und folglich außergewöhnliche Stabilität wird bei einer Zahl von

$$n^* = 2, 6, 12, 20, 30, \dots \quad (1)$$

Elektronen für ellipsoide (2D)^[11] und

$$n^* = 2, 8, 18, 34, 58, \dots \quad (2)$$

Elektronen für sphärische (3D) Quantenpunkte beobachtet. Aus den bisherigen Überlegungen ist abzuleiten, dass ein Schalenabschluss ebenfalls die Voraussetzung

$$n^* = N \nu_A - M - z \quad (3)$$

erfüllen muss, in die auch die Valenz des Atoms ν_A (1 für Au) eingeht. Die Betrachtung von Clustern als Superatomkomplexe ermöglicht es, die Stabilität zahlreicher phosphan- und thiolstabilisierter Goldcluster zu erklären, und vereint somit zwei bisher weitgehend getrennte Stoffklassen.

Eine der am besten bekannten Methoden zur Synthese verschiedenster usNPs mit ≤ 13 Au-Atomen ist die Reduktion von Goldsalzen oder -komplexen mit NaBH₄.^[12] Durch die Behandlung von [Au(PPh₃)NO₃] (**1**) in Ethanol, gefolgt von weiteren Reinigungs- und Kristallisationsschritten aus verdünnter Lösung, können auf diese Weise wohlgeformte dunkelgrüne Kristalle von [Au₉(PPh₃)₈](NO₃)₃ (**2**) der Raumgruppe *ccca* reproduzierbar erhalten werden.^[13] In der kristallographischen Analyse zeigt das Clustermolekül eine D_{2h} -symmetrische Kernstruktur, die als D_{2h} -symmetrisch genähert und von einem zentrierten Ikosaeder abgeleitet werden kann.^[14] Wie weiter unten gezeigt wird, besitzt **2** eine elektronisch abgeschlossene Schalenstruktur.

Bisher wurden Goldcluster mit 14 Metallatomen, die sowohl aus geometrischen als auch aus elektronischen Gründen instabil sein sollten, nur unter hohem Aufwand im Vakuum einer Ionenfalle durch Elektronenbeugung nachgewiesen, nachdem sie durch eine Magnetron-Sputteranlage erzeugt wurden.^[15,16]

Hier berichten wir nun über die Entdeckung der kristallinen und bei Umgebungsbedingungen stabilen Verbindung [Au₁₄(PPh₃)₈(NO₃)₄]·(MeOH)₆ (**3**). Ihre außergewöhnliche, durch Röntgenbeugung ermittelte Struktur wird vergleichend zu **2** ausführlich diskutiert und birgt 1) zwei benachbarte zentrale Goldatome, 2) einen der kleinsten Au-Au-Abstände

[*] Dipl.-Chem. B. S. Gutrath, Prof. Dr. I. M. Oppel, Prof. Dr. U. Simon
Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen University und
JARA—Fundamentals of Future Information Technologies
Landoltweg 1, 52074 Aachen (Deutschland)
E-Mail: ulrich.simon@ac.rwth-aachen.de

Dr. O. Presly
Agilent Technologies UK Ltd.
Yarnton, Oxfordshire, OX5 1QU (Großbritannien)
Dipl.-Phys. I. Beljakov, Dr. V. Meded, Prof. W. Wenzel
Institut für Nanotechnologie
Karlsruher Institut für Technologie
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)

[**] Diese Forschung ist Teil des Projektes „ForSaTum“, gefördert von der Europäischen Union (Europäischer Fonds für regionale Entwicklung – Investition in unsere Zukunft) und dem Land NRW im Rahmen des NRW/EU-Ziel2-Programm 2007–2013. Darüber hinaus danken wir der RWTH Aachen University, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG; PAK 56) und dem MMM@HPC-Projekt (FP7 GA261594) für finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201208681> zu finden.

in usNPs, sowie 3) (NO_3^-)-Liganden. Darüber hinaus wird untersucht, ob **3** die Kriterien eines Superatomkomplexes mit abgeschlossener Schale erfüllt. Diese Betrachtung wird durch Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen unterstützt, die eine Aussage über die Ladungsverteilung in den höchsten besetzten Molekülorbitalen (HOMOs) und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitalen (LUMOs) von **2** und **3** ermöglichen.

Als Kristalle von **2** aus konzentrierter Lösung gezüchtet wurden, konnten in der Mutterlauge vereinzelt hellgrüne Kristallplättchen entdeckt werden. Trotz ihrer mechanischen Empfindlichkeit gelang es, einen dieser Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu präparieren. Experimentelle Details befinden sich in den Hintergrundinformationen, und Tabelle S1 enthält eine Liste der wichtigsten Bindungslängen und -winkel. Als Raumgruppe wurde $P2_1/c$ bestimmt.

Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **3**, dessen Kern bei streng kristallographischer Betrachtung C_i -symmetrisch ist, aber näherungsweise ebenfalls D_{2h} -Symmetrie aufweist.

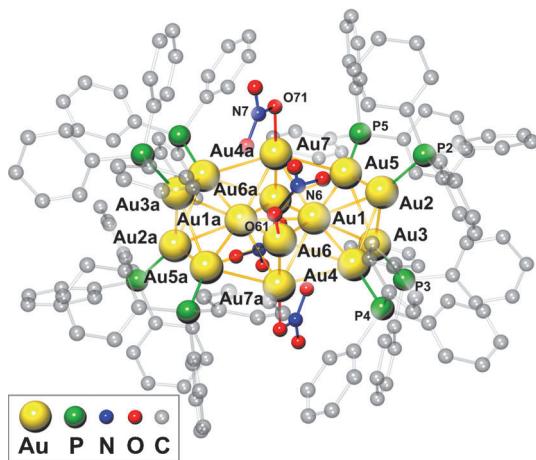


Abbildung 1. Einkristallstruktur von **3** (ohne Protonen und Lösungsmittelmoleküle).

Die Elementarzelle enthält zwei Au_{14} -Cluster und zahlreiche, fehlgeordnete Moleküle des Lösungsmittels, von denen nur sechs in die Verfeinerung einbezogen werden konnten. In guter Übereinstimmung mit bisher untersuchten zentrierten Goldclustern ist der radiale Au-Au-Abstand in **3** (2.6320(4)–2.8248(4) Å) signifikant kleiner als der periphere (2.7361(4)–2.9839(4) Å; Tabelle S1). Zusätzlich zeigt **3** als Neuheit 1) einen Abstand zweier zentraler Au Atome (Au1-Au1a) von 2.6513(5) Å und 2) einen sehr kleinen Abstand (Au6-Au7a) mit 2.5817(4) Å.

Tabelle 1 enthält eine repräsentative Liste von phosphan- und thiolstabilisierten Goldkomplexen und kleinen Goldclustern sowie deren Au-Au-Abständen. Sie beginnt mit zwei Komplexen, gefolgt von nichtzentrierten Clustern mit bis zu sieben Goldatomen je Cluster, wird mit zentrierten Clustern fortgeführt, und endet bei elementarem Gold. Aus dieser Tabelle wird sichtbar, dass der Abstand Au₆-Au₇a mit der kleinste ist, der je bei Goldclustern und phosphanstabilisierten Goldkomplexen festgestellt wurde. Eine Sonderstellung

Tabelle 1: Au-Au-Abstände in üblichen Goldkomplexen, kleinen molekularen Clustern und elementarem Gold. Die Zahl an Goldatomen steigt von oben nach unten.

Verbindung	Au-Au-Abstand [Å]	Lit.
[Au(PPPh ₃)NO ₃]	3.29 ^[a]	[18]
[Au ₂ (dppmH) ₂]	2.883(3)	[19]
[Au ₄ (μ-I) ₂ (PPPh ₃) ₄]	2.649(1)–2.828(1)	[20]
[Au ₅ (dppmH) ₃ dppm]	2.70–3.01	[21]
[Au ₆ (PPPh ₃) ₆](NO ₃) ₂	2.651(2)–2.839(2)	[22, 23]
[Au ₇ (PPPh ₃) ₇](OH)	2.58(2)–3.00(2)	[24]
[Au ₈ (PPPh ₃) ₇](NO ₃) ₂	2.663(5)–2.942(6)	[25]
[Au ₈ (PPPh ₃) ₈](PF ₆) ₂	2.635(8)–2.960(8)	[26]
[Au ₉ (PPPh ₃) ₈](NO ₃) ₃	2.6746(9)–2.7079(8)	[13]
[Au ₁₁ I ₃ (P(p-FC ₆ H ₄) ₃) ₇]	2.600(2)–2.942(4)	[27]
[Au ₁₁ (Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PPPh ₂) ₆](SbF ₆) ₃	2.6294(8)–2.9709(8)	[28]
[Au ₁₁ (S-4-NC ₅ H ₄) ₃ (PPPh ₃) ₇]	2.6295(5)–3.2693(5)	[29]
[Au ₁₃ (dppmH) ₆](NO ₃) ₄	2.773(11)–2.976(11)	[30]
[Au ₁₃ (PMe ₂ Ph) ₁₀ Cl ₂](PF ₆) ₃	2.716(2)–2.949(3)	[31]
[Au ₁₄ (PPPh ₃) ₈ (NO ₃) ₄]	2.5817(4)–2.9839(4)	
[Au ₂₅ (SCH ₂ CH ₂ Ph) ₁₈]	2.773(2)–3.230(2)	[32]
Elementares Gold	2.884	[33]

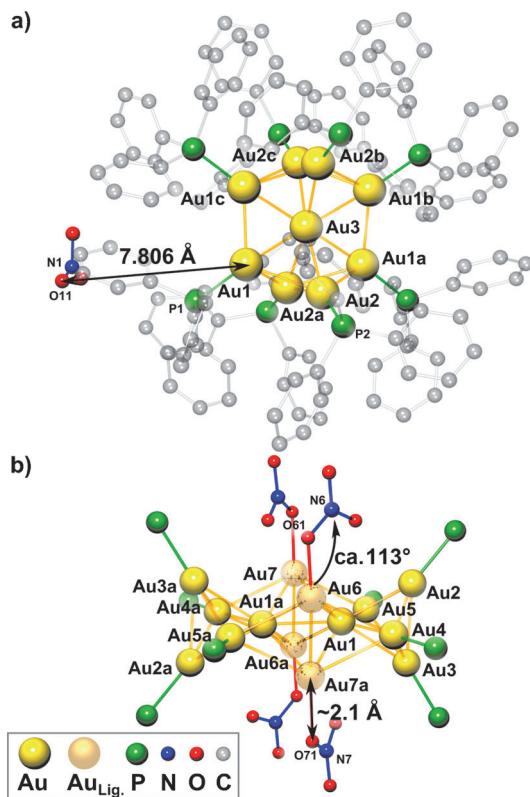
[a] Au-Au-Stapelabstand.

nehmen Komplexe wie $[\text{Au}_2(\text{hpp})_2\text{Cl}_2]$ (hpp = 2,3,4,6,7,8-He-xahypyrimido[1,2-*a*]pyrimidin-1-id) ein, in denen die dort vorhandenen Au^{II} -Ionen durch hpp-Liganden in einem Abstand von lediglich 2.47 Å fixiert sind.^[17]

Abgesehen von diesen Besonderheiten ist **3** der erste Goldcluster mit $\text{Au}(\text{NO}_3)_8$ -Liganden. In **2** beträgt der kleinste Au-O-Abstand 7.806 Å, der Au-O-N-Winkel 99.4°, und die Flächennormale der σ_h der $(\text{NO}_3)_8$ -Einheit weist ungefähr auf das Zentrum von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ (Abbildung 2a). Dagegen beträgt der Au-O-Abstand in **3** lediglich etwa 2.1 Å (jeweils 2.117(6) Å und 2.126(6) Å), $\text{Au}-\text{O}-\text{N} \approx 113^\circ$ (jeweils 113.4(6)° und 111.7(5)°; Tabelle S1) und σ_h der $(\text{NO}_3)_8$ -Einheit steht nahezu orthogonal zur σ_h des Metallkerns (Abbildung 2b). Interessanter Weise wurden verblüffend ähnliche Werte für Au-O (2.074(8) Å) und Au-O-N (115.4(7)°) in **1** ermittelt.^[18]

Die Kernstruktur von **3** kann aus **2** abgeleitet werden, indem ein flächenverknüpfter Tetraeder (Au1, Au2, Au3, Au2a, Au1a) genommen wird, durch seine mittels Inversion erzeugte Kopie ergänzt wird und die freien Koordinationsstellen der zentralen Goldatome durch zwei Paare aus Au-(NO₃)-Einheiten abgesättigt werden (Abbildung 3).

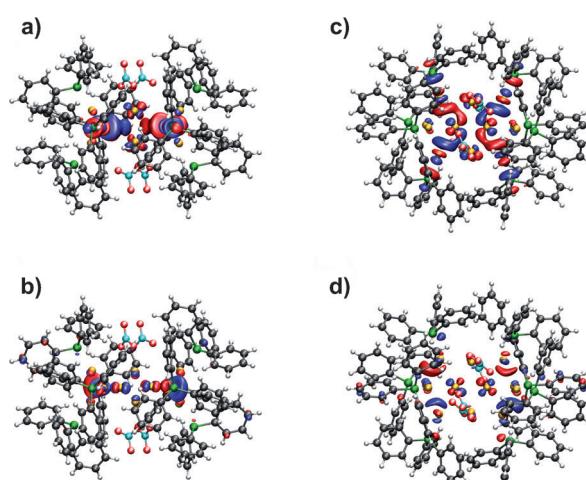
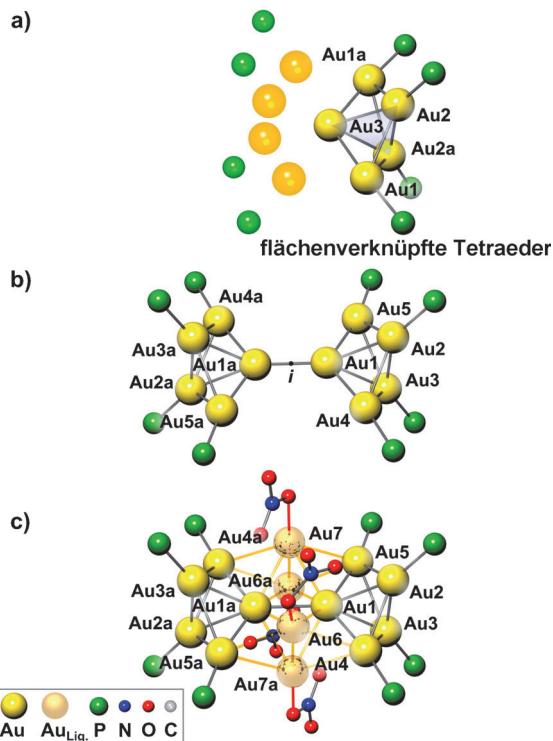
Aus Sicht des Erklärungsansatzes für Superatomkomplexe entspricht Cluster **2** der Formel $[L_8 \cdot A_9 X_0]^{1+}$ und wird nach Anwendung der Gleichungen (1) und (3) als elektronisch zweidimensionales System mit $n^* = 6$ charakterisiert, in dem die bindenden 1s- und 2p-Schalen abgeschlossen sind. Die einfache Übersetzung der chemischen Formel von **3** in $[L_8 \cdot A_{14} X_4]^0$ mit $n^* = 10$ führt zu der verfrühten Schlussfolgerung, dass scheinbar kein Schalenabschluss, weder eines 2D- noch eines 3D-Systems, vorliegt. Werden jedoch 1) die außerordentlich kleinen $(NO_3)Au \cdot Au(NO_3)$ -Abstände in **3**, 2) die Übereinstimmung in den Au-O-Abständen und Au-O-N-Winkel von **3** und **1** und 3) der strukturelle Zusammenhang im Aufbau von **2** und **3** berücksichtigt, so führt dies zur Schlussfolgerung, dass wahrscheinlich vier NO_3^- -Einheiten in **3** als elektronenziehende Liganden X wirken. Hieraus resultiert die korrigierte Formel $[L_8 \cdot A_{10} X_4]^0$ eines elektro-



nisch zweidimensionalen Superatomkomplexes mit $n^* = 6$, analog zu Struktur **2**.

Diese Sichtweise wird durch DFT-Rechnungen, durchgeführt mit dem B3-LYP-Funktional, gestützt. Sie führen zu dem Ergebnis, dass die HOMOs und LUMOs in **3** (Abbildung 4) und **2** (Abbildung S1) nahezu zweidimensional verteilt sind. Eine Analyse der elektrostatischen Ladungsverteilung (electrostatic charge population, ESP) zeigt zudem, dass jede $\text{Au}(\text{NO}_3)_2$ -Einheit dem Cluster ungefähr 0.5 e entzieht.

Zum ersten Mal konnte ein bei Umgebungsbedingungen stabiler, ligandenstabilisierter Cluster mit einem Kern aus 14 Goldatomen durch eine Einkristallstrukturanalyse untersucht werden. Seine außergewöhnliche Struktur enthält 1) zwei benachbarte zentrale Goldatome, 2) den kleinsten Au-Au-Abstand für Goldcluster von 2.5817(4) Å sowie 3), in struktureller Übereinstimmung zu **1**, NO_3^- -Liganden mit einem Au-O-Abstand und Au-O-N-Winkel von lediglich ca. 2.1 Å bzw. ca. 113°. Die Kernstruktur von **3** kann auf einfacherem Wege erzeugt werden, indem zwei Struktur **2** entnommene Baueinheit aus je zwei flächenverknüpften Tetraedern kombiniert werden und eine Absättigung der freien Koordinationsstellen mit zwei Paaren von $\text{Au}(\text{NO}_3)_2$ -Einheiten erfolgt. Durch DFT-Rechnungen gestützt, münden diese einzigartigen Strukturmerkmale in einer neuen Klasse von Superatomkomplexen, die durch elektronenziehende $\text{Au}(\text{NO}_3)_2$ -Einheiten stabilisiert werden. Diese neuen Erkenntnisse könnten wichtige Impulse für das Verständnis der Wirkme-



chanismen der molekulär präzisen Synthese und Funktionalisierung von usNPs liefern. Arbeiten sind im Gange, um die Ausbeute dieses Clusters zu erhöhen und eine tiefgreifende physikochemische Charakterisierung zu ermöglichen.

Eingegangen am 29. Oktober 2012
Online veröffentlicht am 18. Februar 2013

Stichwörter: Clusterverbindungen · Gold · Nanotechnologie · Quantenpunkte · Strukturaufklärung

[1] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709–1727.

[2] G. Schmid, U. Simon, *Chem. Commun.* **2005**, 697–710.

[3] M. Homberger, U. Simon, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2010**, *368*, 1405–1453.

[4] R. W. Murray, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2688–2720.

[5] G. Schmid, A. Lehnert, U. Kreibig, Z. A. Damczyk, P. Belousschek, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 989–994.

[6] G. Schmid, *Nanoparticles—From Theory to Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.

[7] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634–3642.

[8] D. M. P. Mingos, *Polyhedron* **1984**, *3*, 1289–1297.

[9] M. Walter, J. Akola, O. Lopez-Acevedo, P. D. Jazdinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, R. L. Whetten, H. Grönbeck, H. Häkkinen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 9157–9162.

[10] H. Häkkinen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1847–1859.

[11] M. Walter, P. Frondelius, K. Honkala, H. Häkkinen, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 096102.

[12] L. Malatesta, L. Naldini, G. Simonetta, F. Cariati, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, *1*, 255–262.

[13] F. Wen, U. Englert, B. Gutrath, U. Simon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *106*–111.

[14] P. L. Bellon, F. Cariati, M. Manassero, L. Naldini, M. Sansoni, *Chem. Commun.* **1971**, 1423–1424.

[15] M. P. Johansson, A. Lechtken, D. Schooss, M. M. Kappes, F. Furche, *Phys. Rev. A* **2008**, *77*, 053202.

[16] A. Lechtken, C. Neiss, M. M. Kappes, D. Schooss, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4344–4350.

[17] M. D. Irwin, H. E. Abdou, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, *Chem. Commun.* **2003**, 2882–2883.

[18] J.-C. Wang, Md. N. I. Khan, J. P. Fackler, Jr., *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, *45*, 1008–1010.

[19] O. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *229*, C5–C8.

[20] F. Demartin, M. Manassero, L. Naldini, R. Ruggeri, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 222–223.

[21] J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, F. A. Vollenbroek, P. T. Beurskens, J. M. M. Smits, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 1162–1163.

[22] C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *254*, C18–C20.

[23] C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, A. C. Wheeler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 687–692.

[24] J. W. A. Van der Velden, P. T. Beurskens, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, M. Kolenbrander, J. A. K. M. Buskes, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 146–151.

[25] J. W. A. Van der Velden, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1913–1918.

[26] F. A. Vollenbroek, W. P. Bosman, J. J. Bour, J. H. Noordik, P. T. Beurskens, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 387–388.

[27] P. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, *1481*–1487.

[28] Y. Shichibu, K. Konishi, Y. Kamei, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7559–7561.

[29] K. Nunokawa, S. Onaka, M. Ito, M. Horibe, T. Yonezawa, H. Nishihara, T. Ozeki, H. Chiba, S. Watase, M. Nakamoto, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 638–642.

[30] J. W. A. van der Velden, F. A. Vollenbroek, J. J. Bour, P. Bourskens, J. M. M. Smiths, W. P. Bosman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1981**, *100*, 148–152.

[31] C. E. Briant, B. R. C. Theobald, J. W. White, L. K. Bell, D. M. P. Mingos, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 201–202.

[32] M. Zhu, W. T. Eckenhoff, T. Pintauer, R. Jin, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14221–14224.

[33] W. D. Pearson, *Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon, London, **1957**.