

Nanoskalige molekulare Silbercluster im Grammmaßstab

Andreas Schnepf* und Hansgeorg Schnöckel*

Cluster · Gold · Nanopartikel · Silber · Silbersulfid

Professor Bernt Krebs zum
75. Geburtstag gewidmet

Ein vertieftes Verständnis für den Grenzbereich zwischen ionischen bzw. metallischen Festkörpern und Molekülen (z. B. Clustern) ist zur Weiterentwicklung der Nanotechnologie essentiell. Im Bereich der Metallclusterverbindungen gibt es dabei unterschiedliche Clustertypen, die durch die mittlere Oxidationszahl der Metallatome n charakterisiert werden können: „nackte“ Metallatomclusterverbindungen ($n=0$), die durch neutrale Liganden wie PR_3 stabilisiert sind, metalloide Clusterverbindungen ($0 \leq n_a \leq n_{\text{salz}}$), die sogar leitendes oder supraleitendes Verhalten zeigen,^[6] und salzartige Cluster ($n=n_{\text{salz}}$),^[1] die oft halbleitend sind. Die Nanowissenschaften der kristallinen molekularen Metallclusterverbindungen verknüpfen dabei die klassische anorganische Festkörperchemie der Salze und Metalle mit der modernen anorganisch-physikalischen Chemie und der Physik.

Die als Highlight diskutierten Silbercluster^[2,3] gehören, genauso wie die bereits bekannten Gold-^[4] und Aluminium-Cluster,^[5,6] zur Gruppe der metalloiden Clusterverbindungen mit der allgemeinen Summenformel M_xR_y ($x > y$; M = Metall wie Al,^[5] Au^[4] etc.; R = anionischer Ligand wie $(\text{SiMe}_3)_2\text{N}^-$, $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-S}^-$ etc.).^[7] Da in metalloiden Clustern die Oxidationszahl n der Metallatome variiert, liegen hier die elektronisch komplexesten Verhältnisse innerhalb der Gruppe der Metallatomcluster vor. Die erste Verbindung in diesem Bereich war der metalloide Goldcluster $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$,^[8] dessen Molekülstruktur bis heute nicht durch Kristallstrukturanalyse verifiziert werden konnte. Erst 26 Jahre nach der Synthese des Au_{55} -Clusters $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ durch Schmid et al.^[8] konnte die metalloide Clusterverbindung $[\text{Au}_{102}(\text{S-Ar})_{44}]$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$) in einkristalliner Form erhalten und durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.^[4] Im Zentrum dieses molekularen Clusters findet man eine pentagonal bipyramidale Au_7 -Einheit. Da dieses Strukturmotiv im elementaren Gold nicht bekannt ist, gibt es offenbar kein einfaches Konzept, nach dem größere Clusterverbindungen als Ausschnitt aus der Festkörperstruktur be-

schrieben werden können. Selbst der große $[\text{Au}_{102}(\text{S-Ar})_{44}]$ -Cluster mit einem Durchmesser des Goldkerns von 1.4 nm zeigt keine metalltypische Struktur. Mit der Herstellung des definierten Au_{102} -Clusters wurde jedoch ein Syntheseprotokoll gefunden, durch das definierte metalloide Clusterverbindungen nicht nur synthetisiert, sondern auch strukturell charakterisiert werden können, d. h., ein entscheidender Schritt zum Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen solcher Cluster auf atomarer Ebene wurde erzielt.^[9]

Ein solches Syntheseprotokoll war bisher für nanoskalige Silbercluster unbekannt. Dies hat sich jetzt eindrucksvoll geändert. So berichten die Gruppen um Bigioni^[2] und Zheng^[3] unabhängig voneinander über die Synthese und strukturelle Charakterisierung von anionischen metalloiden Silberclustern der Zusammensetzung $[\text{Ag}_{44}(\text{S-R})_{30}]^{4-}$ ($\text{R} = \text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (**1**),^[2] $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ (**2**), $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ (**3**) oder $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$ (**4**)),^[3] in denen ein Clusterkern gefunden wird, in dem nur Metall-Metall-Bindungen vorhanden sind. Die metalloiden Cluster **1–4** werden dabei durch eine einfache Reaktionssequenz in unerwartet guten Ausbeuten mit bis zu 140 g pro Ansatz erhalten. Hier kann von einem Durchbruch gesprochen werden, da nun der Zugang zu detaillierten Untersuchungen, die größere Substanzmengen erfordern, weit geöffnet ist.

Zur Synthese von **1–4** wird eine molekulare Silberverbindung mit den Silberatomen in der Oxidationsstufe +1, z. B. $\text{Ag}(\text{S-Ar})$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$) mit NaBH_4 reduziert. Im Fall von **1** wird dabei ein Wasser/Ethanol-Gemisch als Lösungsmittel verwendet. Das Produkt wird anschließend aus Dimethylformamid (DMF) umkristallisiert, wodurch dunkelrote, fast schwarze, rautenförmige, für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die Molekülstruktur von **1** ist in Abbildung 1 gezeigt und lässt sich wie folgt beschreiben: Im Zentrum des Clusters findet man einen ikosaedrischen Ag_{12} -Clusterkern mit mittleren Ag-Ag-Abständen von 282.6 pm (Ag-Metall: 289 pm). Die Silberatome der zentralen Ag_{12} -Einheit sind dabei die einzigen, die nur Ag-Ag-Kontakte ausbilden; alle anderen Silberatome sind auch an Schwefelatome gebunden. Jede Dreiecksfläche der zentralen Ag_{12} -Einheit ist durch ein Silberatom mit einem mittleren Ag-Ag-Abstand von 284.1 pm überdacht, sodass die 20 überdachenden Silberatome in Form eines Pentagondodekaeders angeordnet sind. Diese 20 Silberatome sind dabei zusätzlich an 24 S-Ar-Gruppen mit einem mittleren Ag-S-Abstand von 251 pm (248.5–252.8 pm) gebunden. An diese Schwefelatome sind weitere zwölf Silberatome mit einem

[*] Prof. Dr. A. Schnepf

Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
E-Mail: andreas.schnepf@uni-tuebingen.de

Prof. Dr. H. Schnöckel

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Institut für Anorganische Chemie

Engesserstraße 15, Geb. 30.45, 76131 Karlsruhe (Deutschland)

E-Mail: hansgeorg.schnoekel@kit.edu

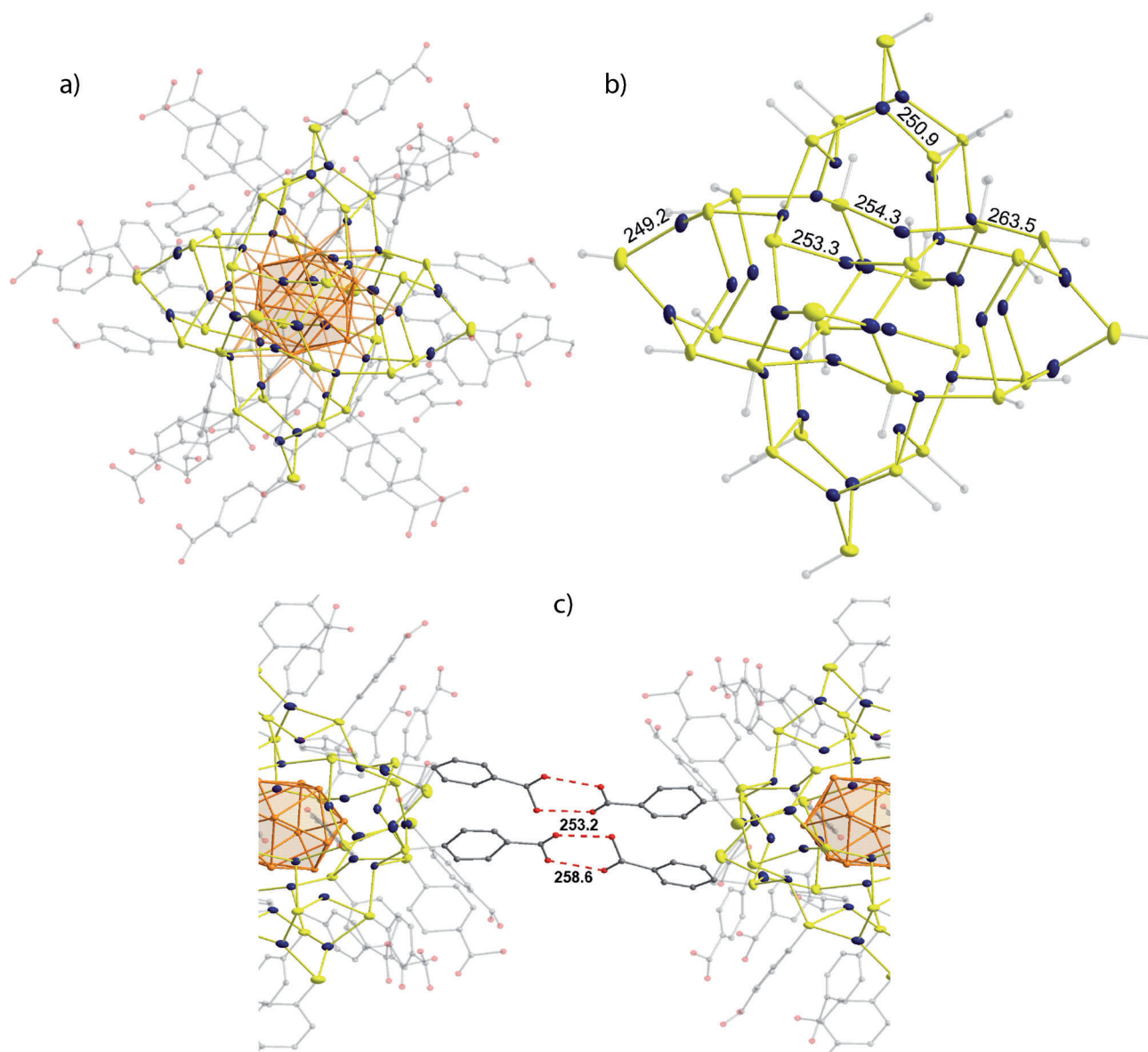


Abbildung 1. a) Molekülstruktur von $[\text{Ag}_{44}(\text{S-Ar})_{30}]^{4-}$ (**1**) ohne Wasserstoffatome ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$); das zentrale Ag_{12} -Ikosaeder ist durch Polyederdarstellung hervorgehoben. b) Äußere $\text{Ag}_{32}(\text{S-Ar})_{30}$ -Schale (Silberatome blau); von den Ar-Liganden ist nur das direkt gebundene Kohlenstoffatom gezeigt, und ausgewählte Ag-S-Abstände [pm] sind angegeben. c) Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von $[\text{Ag}_{44}(\text{S-Ar})_{30}]^{4-}$ (**1**; $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$) ohne H-Atome zur Verdeutlichung der Anordnung der Cluster im Festkörper. Die O-O-Abstände zwischen den Carboxylatgruppen unterschiedlicher Cluster sind angegeben und durch gestrichelte Bindungen hervorgehoben.

mittleren Ag-S-Abstand von 254.8 pm (253.4–256.9 pm) koordiniert. Weiterhin sind diese zwölf Silberatome an sechs oktaedrisch angeordnete S-Ar-Gruppen mit den kürzesten Ag-S-Abständen von 247.9 pm gebunden. Die 30 S-Ar-Gruppen in **1** sind so angeordnet, dass alle COOH-Gruppen nach außen gerichtet sind. Diese Anordnung dürfte dabei entscheidend für die Kristallisation der anionischen Cluster-Verbindung sein, da die COOH-Gruppen über Wasserstoffbrücken verknüpfte Dimere bilden (Abbildung 1c), die so verschiedene Cluster im Festkörper verknüpfen.^[10]

Diese Anordnung der Clusteranionen $[\text{Ag}_{44}(\text{S-Ar})_{30}]^{4-}$ (**1**) im Kristall führt zu großen Hohlräumen (50 % des Kristall-

volumens), in denen neben Lösungsmittelmolekülen auch die Kationen lokalisiert sind, die jedoch aufgrund einer Fehlordnung während der Strukturanalyse nicht verfeinert werden konnten und auf deren Stöchiometrie aus massenspektrometrischen Untersuchungen geschlossen wurde.

Im Fall der isostrukturellen Verbindung $[\text{Ag}_{44}(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{F})_{30}]^{4-}$ (**2**) konnten demgegenüber die vier PPh_4^+ -Kationen im Zuge der Strukturlösung gefunden und verfeinert werden, sodass sich die vierfach negative Ladung des metalliden Clusters auch strukturell untermauern ließ.

Die Anordnung der Cluster im Festkörper erklärt jedoch nicht, weshalb die metalloiden Silbercluster **1–4** in teilweise exzellenten Ausbeuten von bis zu 95 % erhalten werden.

Um dieser Frage nachzugehen, haben beide Gruppen^[2,3] die elektronische Struktur der Cluster analysiert und gezeigt, dass hier ein Schalenabschluss mit 18 Elektronen vorliegt [$1s^2/1p^6/1d^{10}/\dots$], sodass sich die Cluster mithilfe des Superautomodells beschreiben lassen. Im Zuge dieser sehr anspruchsvollen theoretischen Studien haben beide Gruppen^[2,3] große Anstrengungen auf die Analyse der Grenzorbitale und deren Projektion auf das Superautomodell verwendet. Die Rechnungen sind dabei von zentraler Bedeutung für das Verständnis der elektronischen Situation innerhalb der Cluster und die Deutung der optischen Spektren. Außerdem geben die berechneten Partialladungen der Silberatome einen Hinweis zum Verständnis der Molekülstruktur: Die Silberatome der zentralen Ag_{12} -Einheit haben eine negative, alle anderen Silberatome eine positive Partialladung. Diese positive Partialladung von 32 Silberatomen, die alle an Schwefelatome gebunden sind, ist in Einklang mit Strukturen etlicher Silbersulfidcluster von Fenske und Mitarbeitern,^[1] in denen eine äußere $[Ag^+(SR^-)]$ -Schale einen $(Ag_2S)_n$ -Kern abschirmt. Besonders bemerkenswert ist dabei ein $[Ag_{50}S_7-(SC_6H_4tBu)_{40}]^{4-}$ -Clusteranion^[11] mit einer $[Ag_2S]_7[Ag_{36}-(SC_6H_4tBu)_{40}]^{4-}$ -Struktur, bei der die $[Ag^+(SC_6H_4tBu)]$ -Schale eine analoge Anordnung der Silberkationen und $(SC_6H_4tBu)^-$ -Anionen aufweist, wie sie in der $Ag_{32}(SR)_{30}$ -Einheit von **1** vorliegt. Diese strukturelle Ähnlichkeit weist in Übereinstimmung mit den berechneten Partialladungen darauf hin, dass die äußere Schale von **1** aus Silberkationen und SR^- -Anionen aufgebaut ist. Danach umschließt eine $[Ag_{32}(SR)_{30}]^{2+}$ -Einheit einen Zintl-Ionen-artigen Ag_{12}^{6-} -Kern mit 18 Valenzelektronen (Superautom). Diese alternative Beschreibung von **1** als ein Ag_{12}^{6-} -Kern mit einer $[Ag_{32}(SR)_{30}]^{2+}$ -Schale, deren Tragfähigkeit in Zukunft mit detaillierten Rechnungen untersucht werden sollte, wird auch durch den Aufbau der $[Au_{12}Ag_{32}(S-R)_{30}]^{4-}$ -Cluster ($R = C_6H_4F$ (**5**), $S-C_6H_3F_2$ (**6**), $S-C_6H_4CF_3$ (**7**)) gestützt.^[3] Diese Cluster werden unter den gleichen Synthesebedingungen wie **2–4** hergestellt, wobei hier eine Mischung aus $AgNO_3$ und $[(PPh_3)AuCl]$ als Metallquelle eingesetzt wird. Dabei wird, wie zu erwarten, das edlere Metall mit dem höheren Redoxpotential (Au) reduziert, während das andere (Ag^+) die $Ag_{32}(SR)_{30}$ -Schale aufbaut. Dies führt zu einer vollständigen, nicht zu erwartenden Separierung der verschiedenen Metallatome, d. h., die Silber- und Goldpositionen zeigen bei der Strukturanalyse einen Besetzungsfaktor von 100 %: Ein zentraler ikosaedrischer Au_{12} -Kern wird von einer $Ag_{32}(SR)_{30}$ -Hülle umgeben.

Der jetzt gelungene Synthesedurchbruch der Gruppen um Bigioni und Zheng eröffnet aufgrund der großen synthetisierbaren Mengen eine Vielzahl weiterer Anwendungen dieser definierten nanoskaligen Silberclusterverbindungen. Weiterhin weisen die Ergebnisse auf ein neues Syntheseprinzip hin, bei dem eine oxidierte Schale einen anionischen, „nackten“ Metallkern einschließt. Dieses Prinzip lässt sich möglicherweise auch auf andere Edelmetalle wie Palladium oder auch reaktivere Metalle wie Cobalt und Eisen übertragen. Außerdem dürften die aus den präsentierten Ergebnissen zu erwartenden Folgeuntersuchungen dazu beitragen, die

Kenntnisse im Gesamtbereich nanoskaliger Metallclusterverbindungen zu vertiefen, in dem vielfach nur die Zusammensetzung der Clusterverbindung bekannt ist, aber keine Information über den strukturellen Aufbau verfügbar ist.

Eingegangen am 11. Oktober 2013,
veränderte Fassung am 16. Dezember 2013
Online veröffentlicht am 12. Februar 2014

- [1] A. Müller, P. Gouzerh, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7431–7463; O. Fuhr, S. Dehnen, D. Fenske, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1871–1906.
- [2] A. Desiredy, B. C. Conn, J. Guo, B. Yoon, R. N. Barnett, B. N. Monahan, K. Kirschbaum, W. P. Griffith, R. L. Whetten, U. Landmann, T. P. Bigioni, *Nature* **2013**, *501*, 399–402.
- [3] H. Yang, Y. Wang, H. Huang, L. Gell, L. Lehtovaara, S. Malola, H. Häkkinen, N. Zheng, *Nat. Comm.* **2013**, DOI: 10.1038/ncomms3422.
- [4] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, *318*, 430–433.
- [5] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature* **1997**, *387*, 379–381.
- [6] Die Anzahl an strukturell charakterisierten metalloiden Al- und Ga-Clusterverbindungen, welche über eine ausgeklügelte Disproportionierungsreaktion zugänglich sind, ist deutlich größer als die Anzahl metalloider Clusterverbindungen anderer Metalle. Zusätzlich unterstreicht die Ausweitung dieser Syntheseroute auf metalloide Germaniumcluster das allgemeine Potential dieses Synthesekonzepts; H. Schnöckel, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4125–4163; A. Schnepf, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 745–758.
- [7] Ein Syntheseprotokoll zur Herstellung metalloider Cluster wurde auch für Palladium etabliert. Damit konnten Cluster mit 145 oder mehr als 150 Palladiumatomen im Clusterkern synthetisiert werden, wie $[Pd_{145}(CO)_{60}(PET_3)_{30}]$ oder $[(\mu^{12}-Pt)Pd_{164-x}Pt_x(CO)_{72}(PPh_3)_{20}]$ (x ca. 7). Leider sind die Ausbeuten an den Clusterverbindungen sehr gering, zum Teil nur wenige Kristalle, weshalb weitere Untersuchungen nicht möglich waren. N. T. Tran, D. R. Powell, L. R. Dahl, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4287–4291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4121–4125; E. G. Mednikov, M. C. Jewell, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11619–11630.
- [8] 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; G. Schmid, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 214–218.
- [9] Nach diesem ersten Erfolg konnten weitere metalloide Goldclusterverbindungen strukturell charakterisiert werden, wobei sich weiter zeigte, dass die Anordnung der Goldatome im Clusterkern deutlich verschieden von einem Ausschnitt aus einer kubisch dichtesten Kugelpackung ist; M. W. Heaven, A. Dass, P. S. White, K. M. Holt, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3754–3755; M. Zhu, C. M. Aikens, F. J. Hollander, G. C. Schatz, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5883–5885; H. Qian, W. T. Eckenhoff, Y. Zhu, T. Pintauer, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8280–8281; X.-K. Wan, Z.-W. Lin, Q.-M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14750–14752; A. Das, T. Li, K. Nobusada, Q. Zeng, N. L. Rosi, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20286–20289; C. Zeng, H. Qian, T. Li, G. Li, N. L. Rosi, B. Yoon, R. N. Barnett, R. L. Whetten, U. Landmann, R. Jin, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13291–13295; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13114–13118; C. Zeng, T. Li, A. Das, N. L. Rosi, R. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10011–10013; G. Li, R. Jin, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1749–1758.
- [10] Der O–O-Abstand der Wasserstoffbrücke (H-Brücke) kann dabei sehr kurz sein (253–259 pm), was auf eine starke H-Brücke hinweist. Dies führt unter Annahme einer Bindungsenergie pro H-Brücke von 20 kJ mol^{-1} zu einer gesamten Bindungsenergie

der H-Brücken pro Cluster von 600 kJ mol^{-1} , was damit sicherlich ein essentieller Beitrag zur Gesamtenergie des Kristalls ist. Der Einfluss der H-Brücken auf die Kristallisation ist im Falle von **2**, **3** und **4** (z.B. zwischen CH-Bindungen in den $[\text{PPh}_4]^+$ Kationen und den negativ polarisierten Fluoratomen der anio-

nischen Cluster) weniger offensichtlich und könnte ein wichtiger Aspekt für zukünftige Untersuchungen sein.

- [11] K. Tang, X. Xie, L. Zhao, Y. Zhang, X. Jin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 78–85.