

Synthese und Charakterisierung neuer Intercluster-Verbindungen

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genemigte Abhandlung

Vorgelegt von
M. Sc. Franziska Sabine Gruber
aus München

Hauptberichter: Prof. Dr. Dr. h.c. M. Jansen
Mitberichter: Prof. Dr. D. Gudat

Tag der Einreichung der Arbeit: 18. Oktober 2010
Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dezember 2010

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart
2010

Unsere tiefgreifendste Angst ist nicht, dass wir ungenügend sind. Unsere tiefgreifendste Angst ist, über das Messbare hinaus kraftvoll zu sein. Es ist unser Licht, nicht unsere Dunkelheit, die uns am meisten Angst macht. Wir fragen uns: wer ist ich, mich brillant, großartig, talentiert, phantastisch zu nennen? Aber wer bist du, dich nicht so zu nennen? Du bist ein Kind des Lebens. Dich selbst klein zu halten, dient nicht der Welt. Es ist nichts Erleuchtetes daran, sich so klein zu machen, dass andere um dich herum sich unsicher fühlen. Wir sind alle bestimmt, zu leuchten, wie es Kinder tun. Wir sind geboren worden, um den Glanz des Lebens, der in uns ist, zu manifestieren. Er ist nicht nur in einigen von uns, er ist in jedem Einzelnen. Und wenn wir unser eigenes Licht erscheinen lassen, geben wir unbewusst anderen Menschen die Erlaubnis, dasselbe zu tun. Wenn wir von unserer eigenen Angst befreit sind, befreit unsere Gegenwart automatisch andere.

Nelson Mandela

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	ix
1. Einleitung	1
1.1. Supramolekulare Intercluster-Verbindungen	1
1.2. Zielsetzung der Arbeit	4
1.3. Synthesetechniken	5
2. Ergebnisse und Diskussion	7
2.1. Intercluster-Verbindungen mit Silber-Alkinyl-Clustern	7
2.1.1. Einleitung	7
2.1.2. Intercluster-Verbindungen mit $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$.	9
2.1.3. $[\text{Ag}_{15}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_5][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	17
2.1.4. Die erste Intercluster-Sandwich-Verbindung	20
2.1.5. Die erste Core-Shell Intercluster-Verbindung	26
2.1.6. Eindimensional verknüpfte Intercluster-Verbindungen	30
2.1.7. $[\text{Ag}_3(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2]_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$	39
2.1.8. Zusammenfassende Betrachtung	44
2.2. Intercluster-Verbindungen mit Silber-Bipyridin-Clustern	45
2.2.1. Einleitung	45
2.2.2. $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2]^{3+}$ mit Keggin-Anionen	47
2.2.3. $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4]^{4+}$ mit Keggin-Anionen	52
2.2.4. Intercluster-Verbindungen mit bisher unbekanntem Silber-Bipyridin- Clustern	55
2.2.5. Eine eindimensional verknüpfte Intercluster-Verbindung mit Silber- Bipyridin-Clustern	63
2.2.6. Zusammenfassende Betrachtung	68

2.3.	Verbindungen mit Goldkomplexen und Polyoxometallaten	69
2.3.1.	Einleitung	69
2.3.2.	Zweikernige Goldkomplexe	71
2.3.3.	Verbindungen mit zweikernigen Goldkomplexen und Polyoxometallaten	73
2.3.4.	Dreikerniger Goldkomplex in $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Au}_3(\text{dppm})_2\text{Cl}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	82
2.3.5.	Zusammenfassende Betrachtung	87
3.	Experimenteller Teil	89
3.1.	Allgemeines	89
3.1.1.	Synthese	89
3.1.2.	Röntgendiffraktometrie	91
3.1.3.	Charakterisierung	92
3.2.	Intercluster-Verbindungen mit Silber-Alkinyl-Clustern	94
3.2.1.	$[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{W}_6\text{O}_{19}]$	94
3.2.2.	$(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	94
3.2.3.	$[\text{Ag}_{15}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_5][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	94
3.2.4.	$\{[\text{Ag}_{42}(\text{CO}_3)(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{27}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]_2\}^+$	94
3.2.5.	$\{[\text{W}_4\text{O}_{16}]\text{Ag}_{37}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{26}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	95
3.2.6.	$\{[\text{Ag}_{12}\text{Cl}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_6(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}][\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_8(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}]-$ $\text{H}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]_2\}_n$	96
3.2.7.	$\{[\text{Ag}_{16}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})_7][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\}_2[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ 96	
3.2.8.	$[\text{Ag}_3(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2]_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$	96
3.3.	Intercluster-Verbindungen mit Silber-Bipyridin-Clustern	97
3.3.1.	$[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	97
3.3.2.	$[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$	97
3.3.3.	$[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$	97
3.3.4.	$[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2][\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$	97
3.3.5.	$[\text{Ag}_6(\text{bipy})_6(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$	98
3.3.6.	$[\text{Ag}_8(\text{bipy})_{10}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]$	98
3.3.7.	$[\text{Ag}_8(\text{bipy})_{10}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$	98
3.3.8.	$\{[\text{Ag}_6(\text{bipy})_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})][\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\}_n$	98
3.4.	Verbindungen mit Goldkomplexen und Polyoxometallaten	99
3.4.1.	Synthese der Goldkomplexe	99
3.4.2.	$[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]_3[\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}]_2$	99

3.4.3.	[Au ₂ (dppm) ₂] ₂ [SiMo ₁₂ O ₄₀]	99
3.4.4.	[Au ₂ (dppe) ₂][W ₆ O ₁₉]	100
3.4.5.	[Au ₂ (dppp) ₂][Mo ₆ O ₁₉]	100
3.4.6.	[Au ₂ (dppp) ₂] ₂ [Mo ₈ O ₂₆]	100
3.4.7.	[Au ₂ (dppp) ₂] ₂ [PMo ₁₂ O ₄₀]	100
3.4.8.	[Au ₂ (dppp) ₂] ₂ [SiW ₁₂ O ₄₀]	101
3.4.9.	(ⁿ Bu ₄ N) ₂ [Au ₃ (dppm) ₂ Cl ₂][PW ₁₂ O ₄₀]	101
4.	Zusammenfassung	103
5.	Abstract	111
	Literaturverzeichnis	117
A.	Kristallographische Daten	121
A.1.	Verbindung 1	122
A.2.	Verbindung 2	124
A.3.	Verbindung 3	125
A.4.	Verbindung 4	126
A.5.	Verbindung 5	127
A.6.	Verbindung 6	128
A.7.	Verbindung 7	129
A.8.	Verbindung 8	130
A.9.	Verbindung 9	131
A.10.	Verbindung 10	133
A.11.	Verbindung 11	134
A.12.	Verbindung 12	136
A.13.	Verbindung 13	137
A.14.	Verbindung 14	139
A.15.	Verbindung 15	140
A.16.	Verbindung 16	141
A.17.	Verbindung 17	143
A.18.	Verbindung 18	144
A.19.	Verbindung 19	145
A.20.	Verbindung 20	146
A.21.	Verbindung 21	147
A.22.	Verbindung 22	148

A.23.Verbindung 23	149
A.24.Verbindung 24	150
B. Publikationen	151
B.1. Artikel	151
B.2. Posterbeiträge	152
B.3. Vorträge	152
C. Dank	153
D. Lebenslauf	155

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Kristallstrukturen von Intercluster-Verbindungen mit Goldclustern . . .	3
1.2.	Schematische Darstellung der Kristallisationsansätze bei der Interdiffusionsmethode und lichtmikroskopische Aufnahmen einiger Kristalle. .	5
2.1.	Molekülstruktur des $[\text{Ag}_{14} (\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}]^{2+}$ Clusters.	7
2.2.	Molekülstruktur des $[\text{Ag}_{14} (\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12} (\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ Clusters wie er in 1 und 2 gefunden wird.	9
2.3.	Kristallstruktur von 1	11
2.4.	Elementarzelle von 2 und schematische Darstellung der Struktur	12
2.5.	Vergleich des gemessenen und des berechneten Pulverdiffraktogramms von 1	14
2.6.	IR-Spektrum von 1	15
2.7.	IR-Spektrum von 2	15
2.8.	Struktur des $[\text{Ag}_{15} (\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12} (\text{CH}_3\text{CN})_5]^{3+}$ Clusters.	17
2.9.	Kristallstruktur von 3	19
2.10.	$\{[\text{Ag}_{42} (\text{CO}_3) (\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{27} (\text{CH}_3\text{CN})_2] [\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]_2\}^+$	20
2.11.	Schematische Darstellung des Silberclusters aus 4	22
2.12.	Vergleich der IR-Spektren der Edukte mit 4	23
2.13.	Vergleich der IR-Spektren von 4 hergestellt aus polymeren Edukten. . .	24
2.14.	Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von 4 mit dem berechneten.	25
2.15.	Struktur des $\{[\text{W}_4\text{O}_{16}] \text{Ag}_{37} (\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{26} (\text{CH}_3\text{CN})_2\}^{3+}$ Kations aus 5 . .	27
2.16.	Kugel-Stab-Modell des Polyoxometallat-Fragments sowie des Silberclusters aus 5	28
2.17.	Kristallstruktur von 5 entlang $[100]$	29
2.18.	Struktur der kettenförmigen Intercluster-Verbindung 6	30
2.19.	Zur Verdeutlichung der Einordnung der Stabpackungsart in 6	32
2.20.	Molekülstrukturen der Silber-Alkynyl-Cluster aus 6	33
2.21.	Molekülstruktur des Silber-Alkynyl-Clusters aus 7	35

2.22. Struktur der Intercluster-Kette aus 7	36
2.23. Kristallstruktur von 7	36
2.24. Graphische Darstellung des freien Volumens von 6 im Vergleich zur Packung der Intercluster-Ketten.	37
2.25. Graphische Darstellung der Kanäle aus 7	38
2.26. Graphische Darstellung der polymeren Ausgangsverbindung und der polymeren Silberverbindung aus 8	39
2.27. Anordnung der Silberketten in 8 mit Blick auf die Schichten.	41
2.28. Koordination der Keggin-Anionen an die Silberketten in 8 und Kristallstruktur von 8	41
2.29. Pulverdiffraktogramm von 8 und Intensitätsanpassung nach LeBail.	42
2.30. IR-Spektrum von 8 und von $\{[\text{Ag}_3(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4] \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}\}$	43
2.31. Molekülstrukturen der eingesetzten Silber-Bipyridin-Cluster.	45
2.32. Projektion der Kristallstruktur von 9 und 10	48
2.33. Ausrichtung der Bipyridinliganden in 9 und 10	49
2.34. Schematische Darstellung der Koordinationssphäre der Silbercluster durch die Polyoxometallate in 9 und 10	50
2.35. Pulverdiffraktogramm von 9 mit Intensitätsanpassung nach LeBail.	51
2.36. Molekülstruktur des $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2]^{4+}$ Clusters.	53
2.37. Ausrichtung der Bipyridinliganden in 11 und 12	54
2.38. Kristallstruktur von 13 entlang $[100]$	56
2.39. Molekülstruktur des $[\text{Ag}_6(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2]^{4+}$ Clusters, wie er in 13 vorliegt.	57
2.40. Ausrichtung der Bipyridinliganden in 13	58
2.41. Darstellung der Einheitszelle aus 14 und 15 entlang $[010]$	60
2.42. Molekülstruktur des $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_{10}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2]^{6+}$ Clusters in 14 und 15 mit Angabe der Ag-Ag-Abstände.	61
2.43. Ausrichtung der Silbercluster in 14 und 15	61
2.44. Struktur der Intercluster-Kette in 16	63
2.45. Stabpackung von 16 und Darstellung der Einheitszelle.	64
2.46. Molekülstruktur des Silber-Bipyridin-Cluster aus 16	65
2.47. Einheitszelle von 16	66
2.48. Pulverdiffraktogramm von 16 mit Intensitätsanpassung nach LeBail.	67
2.49. Struktur des $[\text{Au}_9(\text{dppe})_4]^{3+}$ Clusters.	69
2.50. Struktur der Goldkomplexe (a) $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$, (b) $[\text{Au}_2(\text{dppe})_2]^{2+}$ und (c) $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]^{2+}$	71

2.51. Kristallstruktur von 17 . Die Verwandtschaft zum As_2O_3 -Typ verdeutlichen die grauen Linien.	73
2.52. Darstellung der Kristallstruktur von 18	75
2.53. Kristallstruktur von 19	77
2.54. Darstellung der Kristallstruktur von 20 und Verdeutlichung der Verwandtschaft zum NaCl-Strukturtyp.	77
2.55. Kristallstruktur von 22 und 23 . Die Darstellung ist so gewählt, dass die Ähnlichkeit zum <i>anti</i> - CaCl_2 -Strukturtyp erkennbar ist.	79
2.56. Vergleich des berechneten mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramms von 20	80
2.57. Schematische Darstellung der Packung von $[\text{Au}_3(\text{dppm})_2\text{Cl}_2]$ und dem Keggin-Anion in 24	82
2.58. Struktur der Komplexes $[\text{Au}_3(\text{dppm})_2\text{Cl}_2]^+$	84
2.59. IR-Spektrum von 24	85
2.60. Vergleich des berechneten mit dem gemessenen Pulverdiffraktogramm von 24	86
3.1. ^{13}C -NMR von 4	95

Tabellenverzeichnis

2.1. Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 1 und 2 (vollständige Daten im Anhang A.1 und A.2).	10
2.2. Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 3 (vollständige Daten im Anhang A.3).	18
2.3. Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 4 (vollständige Daten im Anhang A.4).	21
2.4. Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 5 (vollständige Daten im Anhang A.5).	28
2.5. Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 6 und 7 (vollständige Daten im Anhang A.6 und A.7).	31
2.6. Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 8 (vollständige Daten im Anhang A.8).	40
2.7. Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 9 und 10 (vollständige Daten im Anhang A.9 und A.10).	47
2.8. Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 11 und 12 (vollständige Daten im Anhang A.11 und A.12).	52
2.9. Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 13 (vollständige Daten im Anhang A.13).	57
2.10. Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 14 und 15 (vollständige Daten im Anhang A.14 und A.15).	60
2.11. Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 16 (vollständige Daten im Anhang A.16).	65
2.12. Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 17 und 18 (vollständige Daten im Anhang A.17 und A.18).	74
2.13. Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 19 und 20 (vollständige Daten im Anhang A.19 und A.20).	76
2.14. Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 21 (vollständige Daten im Anhang A.21).	78

2.15. Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 22 und 23 (vollständige Daten im Anhang A.22 und A.23).	79
2.16. Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für 24 (vollständige Daten im Anhang A.24).	83
3.1. Syntheseanweisungen der Eduktcluster.	90
3.2. Unterteilung der Übersichtungsexperimente.	91

Abkürzungen

$(C \equiv C^t Bu)$	<i>tert.</i> -Butylacetylid
bipy	2,2'-Bipyridin
dppx	Bis(diphenylphosphino)-liganden
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
AC	Aceton
AN	Acetonitril
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
EtOH	Ethanol
POM	Polyoxometallat
DTA	Differenzthermoanalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
IR	Infrarot
NMR	Kernspinresonanz
TG	Thermogravimetrie

Farbkodierung der Abbildungen

	Wolfram
	Heteroatom des Polyoxometallates
	Sauerstoff
	Silber
	Stickstoff
	Kohlenstoff
	Wasserstoff
	Molybdän
	Gold
	Phosphor (bei Goldkomplexen)

1. Einleitung

1.1. Supramolekulare Intercluster-Verbindungen

Nanometer große Objekte und nanostrukturierte Architekturen bieten vielfältige Anwendungsmöglichkeiten z. B. in der Bioelektronik, Sensortechnik und Katalyse.^[1-4] Dadurch stehen diese Materialien seit Jahren im Fokus der aktuellen Forschung. Die Herstellung dieser hochgeordneten Strukturen erfordert Synthesestrategien, die alle Facetten der Chemie (organisch, anorganisch, physikalisch, polymer etc.) miteinander verbinden.^[5-8] Nur die Kombination der verschiedenen Erfahrungsbereiche ermöglicht die Entwicklung dieser komplizierten Systeme in verschiedenen Größenskalen, Zusammensetzungen, Funktionalitäten und Morphologien. Aufgrund ihrer Zusammensetzung aus verschiedenen Komponenten, wie Metallsalzen, funktionalisierten Nanopartikeln, organischen Liganden etc. werden diese Verbindungen unter dem Begriff „Hybridmaterialien“ zusammengefasst. Hybridmaterialien stellen nicht einfach physikalische Mischungen ihrer Einzelkomponenten dar, sondern können als „Nanokomposite auf molekularer Ebene“^[6] verstanden werden, bei denen mindestens ein Nanometer großer Baustein enthalten ist. Besonderes Interesse wecken die Eigenschaften der Hybridmaterialien. Sie resultieren zum einen aus der Summe der beigesteuerten Teile der individuellen Komponenten, zum anderen können die Eigenschaften aber auch durch die verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten verändert werden und/oder neue Eigenschaften entstehen.^[9,10] Die Eigenschaften von Hybridmaterialien hängen damit teilweise direkt von den Kräften ab, die zwischen ihren Bausteinen wirken. Auf Grund dieser Struktur-Eigenschafts-Beziehung ist es von besonderem Interesse, die Strukturen der nanostrukturierten Materialien mit atomarer Auflösung zu untersuchen und genaue Kenntnis der wirkenden Kräfte zu erhalten.

Beim Aufbau Nanometer großer Objekte aus kleineren Baueinheiten, dem so genannten „bottom up“ Ansatz, zeigt sich, dass die mögliche Strukturaufklärung der Produkte eng mit der Struktur der verwendeten Edukte verknüpft ist. Werden zum Beispiel Edukte mit geordneter Struktur, wie Fullerene oder Metallcluster, eingesetzt, ist eher eine Strukturanalyse auf atomarer Ebene möglich, als wenn Nanopartikel oder Mizellen ver-

wendet werden, deren Struktur bereits vorher nicht detailliert aufgeklärt werden kann. Vor allem im Bereich der anorganischen Nanomaterialien, die aus Nanopartikeln aufgebaut werden, wie die so genannten „binäre superlattices“^[11,12] oder „nanocrystals“^[13], lässt der Aufbau der Komponenten nur eine Untersuchung mit dem Elektronenmikroskop zu. Des Weiteren führt die intrinsische Größenverteilung der Nanopartikel zu Defekten und kleinen Domänengrößen.

Um die Nachteile der Nanopartikel bei der Synthese von anorganischen, nanostrukturierten Materialien zu umgehen, haben *M. Schulz-Dobrick* und *M. Jansen* 2006 das Konzept der supramolekularen Intercluster-Verbindungen entwickelt.^[14] Diese hoch geordneten, multinären Verbindungen werden aus verschiedenen, großen (> 1 nm) aber wohldefinierten, anorganischen Einheiten, zumeist Metallcluster, aufgebaut und besitzen Translationssymmetrie auf atomarer Ebene. Die Verwendung von geladenen Clusterbausteinen soll den Aufbau von geordneten, kristallinen Strukturen unterstützen, da die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Komponenten vor allem geordnete Gitterstrukturen generieren. Als Bausteine für die ersten supramolekularen Intercluster-Verbindungen wurden verschiedene Goldcluster als kationische Baueinheiten ausgewählt. Molekulare Goldcluster sind seit Langem bekannt und dank der großen Cluster mit 55 und 102 Goldatomen^[15–17] immer noch hoch aktuell. Sie werden hauptsächlich durch eine Ligandensphäre aus tertiären Phosphinen, Halogeniden oder Pseudohalogeniden stabilisiert. Für unsere Experimente in Lösung sind Gold-Phosphin-Cluster mit bis zu 13 Goldatomen besonders geeignet, da sie eine dauerhafte Stabilität und Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zeigen. Als anionische Bausteine wurden Polyoxometallate und Fulleride eingesetzt. Polyoxometallate sind mehrkernige Metalloxidpolyanionen, die insbesondere von Vanadium, Molybdän und Wolfram bekannt sind. Sie bilden eine große und facettenreiche Klasse von anorganischen Clustern, die faszinierende strukturelle, elektrochemische, katalytische, magnetische und photophysikalische Eigenschaften aufweisen.^[18–20] Die Strukturen der Polyoxometallate sind durch ecken- und kantenverknüpfte $[\text{MO}_6]$ Oktaeder oder $[\text{MO}_4]$ Tetraeder aufgebaut. Fulleride bezeichnen einfach bis mehrfach negativ geladene Fullerenanionen.^[21]

Die erste nach diesem Konzept entstandene Intercluster-Verbindung ist $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$.^[7] In den letzten Jahren folgten erfolgreiche Synthesen diverser Intercluster-Verbindungen basierend auf Gold-Phosphin-Clustern und Polyoxometallaten^[7,22–24] sowie zweier Verbindungen mit Goldclustern und Fulleriden.^[25] Abbildung 1.1 zeigt die Struktur je eines Beispiels dieser Verbindungsklassen. Die Strukturanalyse der Intercluster-Verbindungen mit Gold-Phosphin-Cluster und Polyanionen zeigt folgende Parallelen zwischen den verschiedenen Verbindungen: Die Bausteine wer-

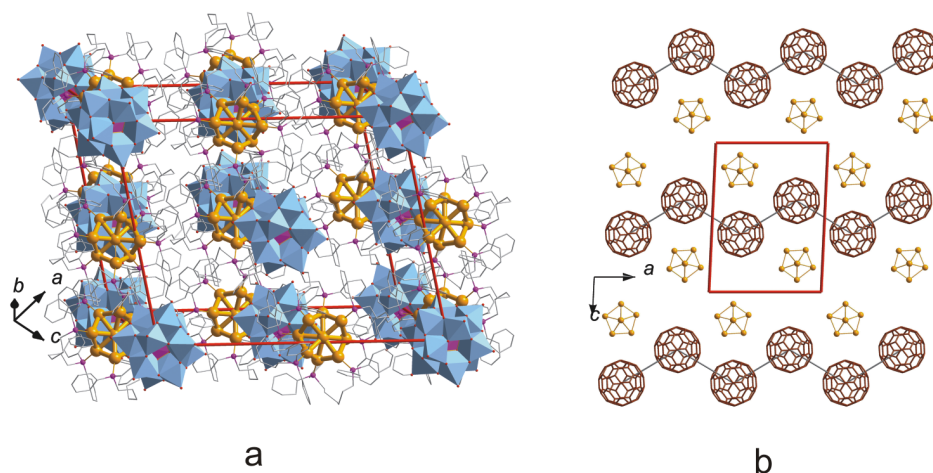


Abbildung 1.1.: (a) Kristallstruktur von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ und (b) $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]\text{C}_{60} \cdot \text{THF}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Triphenylphosphinringe in (b) nicht dargestellt.

den meist unverändert in die Strukturen eingebaut und der Aufbau der Intercluster-Verbindungen wird in erster Linie von den Coulomb-Wechselwirkungen dirigiert, wodurch die Packungen der Bausteine auf ionische Strukturtypen, wie AB oder AB_2 , zurückgeführt werden können. Nur bei einigen wenigen Vertretern, wie in $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}\text{H}_3]_2$ ^[23], konkurrieren schwächere Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, mit den ionischen Wechselwirkungen.

1.2. Zielsetzung der Arbeit

In dieser Arbeit soll nun das Gebiet der Intercluster-Verbindungen um eine weitere Klasse kationischer Bausteine vergrößert werden. Aufgrund der vielfältigen Eigenschaften der Edelmetallcluster sollen auch die neuen kationischen Baueinheiten aus dieser Gruppe kommen. Passende Metallcluster wurden vor allem bei Silber gefunden, so dass als nächstes Silbercluster in den Synthesen eingesetzt werden. Seit den frühen 1960igern sind Silberverbindungen mit Acetylidliganden bekannt^[26]. In den letzten Jahren ist es einigen Forschungsgruppen gelungen, Silber-Alkynyl-Cluster zu synthetisieren, die sich für den Einsatz in der Kristallisation von Intercluster-Verbindungen eignen, so zum Beispiel der kationische Clustern $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}\text{Cl}][\text{OH}]$, der 2001 von *Rais et al.*^[27] vorgestellt wurde. Dieser Cluster ist aus einem Silberkäfig und einer Ligandensphäre aus *tert*-Butylacetylidanionen aufgebaut und enthält ein eingekapseltes Chloridion in seinem Zentrum.

Ausgehend von der bisher verwendeten Technik vorher synthetisierte Bausteine zu kombinieren, sollen unterschiedliche Silbercluster mit einer Ligandensphäre aus Acetylidanionen und aromatischen Molekülen in verschiedenen Größen eingesetzt werden. Besonderes Interesse besteht an den strukturdirigierenden Kräften, soweit die Strukturen der Verbindungen dazu Hinweise geben. Ein weiteres Ziel ist es, von den vorgefertigten Baueinheiten zu Mischungen verschiedener Cluster, sogenannter „Feedstocks“, zu wechseln, so dass sich die Bausteine individuell *in situ* bilden können. Auf diese Weise sollen direkte Bindungen der Art Ag-O-W bzw. Ag-O-Mo gebildet und ein ligandenfreier Kontakt zwischen Silbercluster und Polyoxometallat generiert werden. Die Technik der Kristallisation aus Mischungen von Metallclustern soll des Weiteren für die Synthese neuer Goldcluster mit kleineren zweizähligen Diphenylphosphin-Liganden eingesetzt werden.

1.3. Synthesetechniken

Die Struktur der Intercluster-Verbindungen soll durch Einkristallröntgendiffraktometrie aufgeklärt werden. Dazu ist die Zucht von möglichst hochwertigen Einkristallen notwendig. Bei den vorangegangenen Synthesen von Intercluster-Verbindungen wurde die Interdiffusionsmethode entwickelt, die im Rahmen dieser Arbeit als Grundtechnik eingesetzt wird.

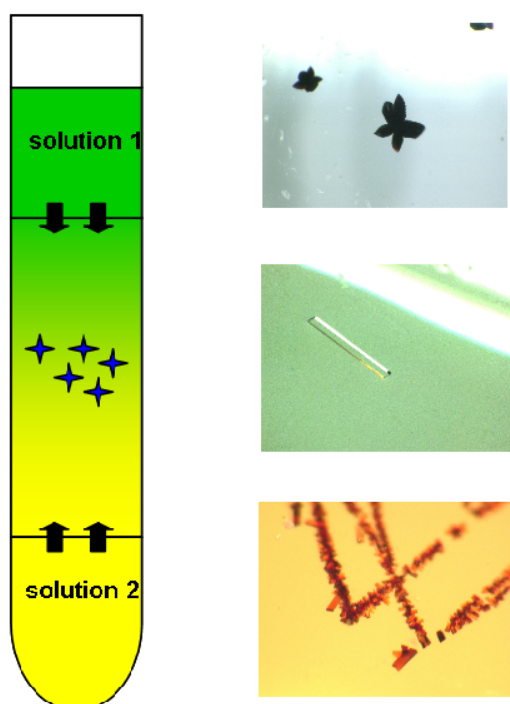


Abbildung 1.2.: Schematische Darstellung der Kristallisationsansätze bei der Interdiffusionsmethode und lichtmikroskopische Aufnahmen einiger Kristalle.

Bei der Interdiffusionsmethode werden die Bausteine getrennt voneinander synthetisiert, gereinigt und auskristallisiert. Im folgenden Schritt werden die Komponenten einzeln in zwei Lösungsmitteln unterschiedlicher Dichte gelöst, so dass zwei Lösungen entstehen. Mit den beiden Lösungen der Bausteine, sowie einer zusätzlichen 1:1 Mischung der reinen Lösungsmittel wird nach folgender Abfolge überschichtet (vgl. Abbildung 1.2):

1. Einleitung

1. die Phase mit dem Lösungsmittel höherer Dichte und dem Baustein A
2. die 1:1 Mischphase der beiden reinen Lösungsmittel
3. die Phase mit dem Lösungsmittel geringerer Dichte und dem Baustein B.

Diese Überschichtungen werden bei 20 °C in einem vibrationsarmen Spezialschrank gelagert. Innerhalb von einigen Tagen bis Wochen diffundieren die Bausteine langsam aufeinander zu und bilden an der Phasengrenze Kristalle. Die verschiedenen Silberverbindungen sind in organischen Lösungsmitteln wie DCM, AN, etc. löslich. Die Löslichkeit der Polyoxometallate ist überwiegend durch die Art des Gegenions bestimmt. Alkalimetall- und Ammoniumkationen führen zu einer hohen Löslichkeit in Wasser. Tetrabutylammoniumkationen führen zu einer guten Löslichkeit in polaren, aprotischen Lösungsmitteln wie DMF oder AN. Für die Experimente mit den polymeren Silber-Alkynyl-Verbindungen $\{[\text{Ag}_3(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4] \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}\}_n$ und $\{[\text{Ag}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})]\}_n$ sind Abwandlungen der allgemeinen Synthesevorschrift notwendig, da diese Verbindungen schwer löslich sind. Entsprechende Details sind bei den Synthesevorschriften der entsprechenden Verbindungen vermerkt.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Intercluster-Verbindungen mit Silber-Alkynyl-Clustern

2.1.1. Einleitung

Der passende kationische Baustein für den Aufbau von Intercluster-Verbindungen sollte ein möglichst großer Silbercluster sein, der sowohl im Festkörper als auch in Lösung seine Struktur beibehält, sowie in verschiedenen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

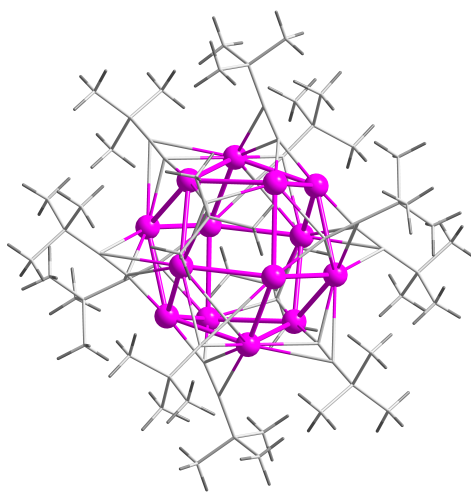


Abbildung 2.1.: Molekülstruktur des $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}]^{2+}$ Clusters.

Nachdem in den ersten Experimenten $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12} \text{Cl}][\text{BF}_4]$ ^[27] zur Anwendung kam, wurde in dieser Arbeit auf die Chlor-freie Variante $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{BF}_4]_2$ zurückgegriffen, die 2006 von *O. M. Abu-Salah et al.* vorgestellt wurde.^[28] Wie in Abbildung 2.1 zu sehen ist, wird dieser Silbercluster aus vierzehn Silberionen aufgebaut, die ein fast reguläres Rhombendodekaeder bilden. Zwölf *tert*-Butylacetylidanionen koordinieren an die zwölf Flächen des Rhombendodekaeders und überbrücken jeweils drei

Silberionen. Der mittlere Silberabstand entlang der Polyederkanten beträgt 2,97(1) Å und entspricht dem Vergleichswert des chloridhaltigen Clusters. Der Cluster kann gezielt und in hohen Ausbeuten mit BF_4^- als Gegenion aus AgBF_4 und *tert*-Butylacetylid dargestellt werden. Weitere Synthesemöglichkeiten bieten die polymeren Silberverbindungen $\{[\text{Ag}_3(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4] \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}\}_n$ ^[29] und $\{[\text{Ag}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})]\}_n$ ^[30], die mit AgBF_4 bzw. *tert*-Butylacetylid umgesetzt werden. $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{BF}_4]_2$ ist in organischen Lösungsmitteln löslich und kann wie der chloridhaltige Cluster in den Kristallisationsexperimenten eingesetzt werden. Neben den Experimenten mit vorher synthetisierten Ag_{14} Clustern wurden auch Kristallisationen mit den polymeren Silberverbindungen durchgeführt. Die polymeren Verbindungen fungieren als Ausgangsmaterial (Feedstock) für neue Silber-Alkynyl-Cluster. $\{[\text{Ag}_3(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4] \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}\}_n$ und $\{[\text{Ag}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})]\}_n$ sind beide schwerer löslich als $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{BF}_4]_2$. Es wird davon ausgegangen, dass $\{[\text{Ag}_3(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4] \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}\}_n$ und $\{[\text{Ag}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})]\}_n$ beim Lösen in kleinere Oligomere unterschiedlicher Größe zerfallen, aus denen neue Cluster gebildet werden können. In den folgenden Kapiteln werden die verschiedenen Intercluster-Verbindungen vorgestellt, die mit den zuvor genannten Silberclustern mit einer Ligandenspäure aus *tert*-Butylacetylidanionen dargestellt wurden.

2.1.2. Intercluster-Verbindungen mit $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$

Aus der Kombination von $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{BF}_4]_2$ in AN mit $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ in DMF wurden farblose würfelförmige Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{W}_6\text{O}_{19}]$ **1** erhalten. Die gleiche Verbindung kristallisierte auch aus der Kombination von $\{[\text{Ag}_3(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4] \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}\}_n$ mit diesem Lindquist-Anion unter den gleichen Versuchsbedingungen aus. In diesem Fall bildete sich der $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ Cluster *in situ* aus der polymeren Verbindung. Die Kombination von $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{BF}_4]_2$ in AN mit $\alpha\text{-}(^n\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ in DMF führte zur Bildung von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ **2**.

Strukturbeschreibung $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{W}_6\text{O}_{19}]$

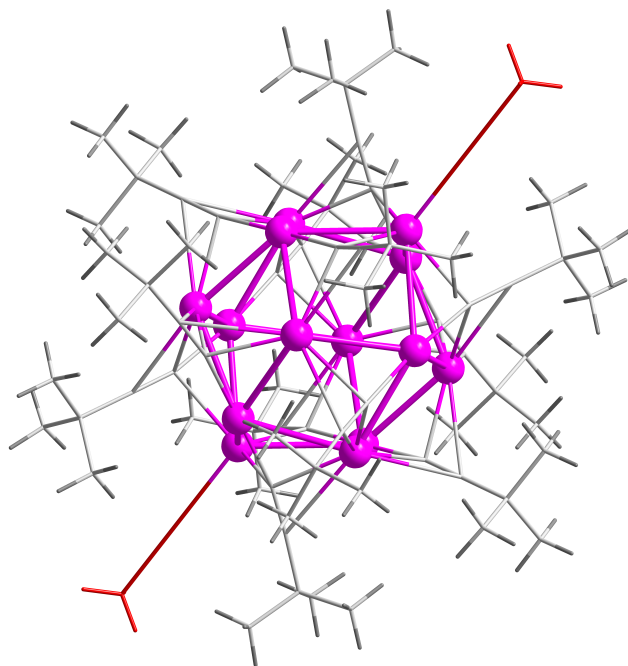


Abbildung 2.2.: Molekülstruktur des $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ Clusters, wie er in **1** und **2** gefunden wird. Die zusätzlich koordinierten AN-Moleküle sind in rot hervorgehoben.

1 beinhaltet einen Silbercluster, dessen Aufbau dem eingesetzten Ag_{14} Cluster gleicht und zwei zusätzlich koordinierte AN-Moleküle in entgegengesetzten Positionen trägt, die in Abbildung 2.2 in rot hervorgehoben sind. Die Ag-Ag-Abstände liegen zwischen

Tabelle 2.1.: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **1** und **2** (vollständige Daten im Anhang A.1 und A.2).

Verbindung	1	2 · 3 AN
Summenformel	C ₇₆ H ₁₁₄ Ag ₁₄ N ₂ W ₆ O ₁₉	C ₁₀₂ H ₁₂₉ Ag ₁₄ N ₈ O ₄₀ PW ₁₂
Kristallsystem	rhomboedrisch	tetragonal
Raumgruppe	R $\bar{3}$ (Nr. 148)	P4/n (Nr. 85)
Gitterkonstanten		
<i>a</i> / Å	17,965(1)	32,582(2)
<i>b</i> / Å	17,965(1)	32,582(2)
<i>c</i> / Å	27,379(2)	14,106(8)
<i>V</i> / Å ³	7652(1)	14976(1)
<i>Z</i>	3	4
R ₁ (I>2(I))	0,0326	0,0394
wR ₂ (I>2(I))	0,0723	0,0914
R ₁ (alle Daten)	0,0372	0,0524
wR ₂ (alle Daten)	0,0763	0,1043

2,945(2) - 3,024(1) Å. Mit der veränderten Ligandensphäre formiert sich der Cluster als [Ag₁₄(C ≡ C^tBu)₁₂(CH₃CN)₂]²⁺. Der aus {[Ag₃(C ≡ C^tBu)₂][BF₄] · 0,6 H₂O}_n gebildete Silbercluster ist identisch aufgebaut, ebenfalls mit zwei zusätzliche AN-Molekülen. Alle Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich. Mit dem Lindquist-Anion [W₆O₁₉]²⁻ bildet [Ag₁₄(C ≡ C^tBu)₁₂(CH₃CN)₂]²⁺ eine 1:1 Verbindung, die in der rhomboedrischen Raumgruppe R $\bar{3}$ (Nr. 148) mit drei Formeleinheiten pro Einheitszelle auskristallisiert. Die Parameter der Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 2.1 angegeben. Sowohl die Silbercluster als auch die Lindquist-Anionen bilden für sich eine kubisch-primitive Packung. Die Packungen sind zueinander versetzt, so dass sich die daraus ergebende Ionenpackung mit einem verzerrten CsCl-Strukturtyp beschreiben lässt (siehe Abbildung 2.3). Die Geometrie der Koordinationspolyeder ist nicht würfelförmig, sondern rhomboedrisch mit Kantenlängen von 13,8 Å und Winkeln von 81°.

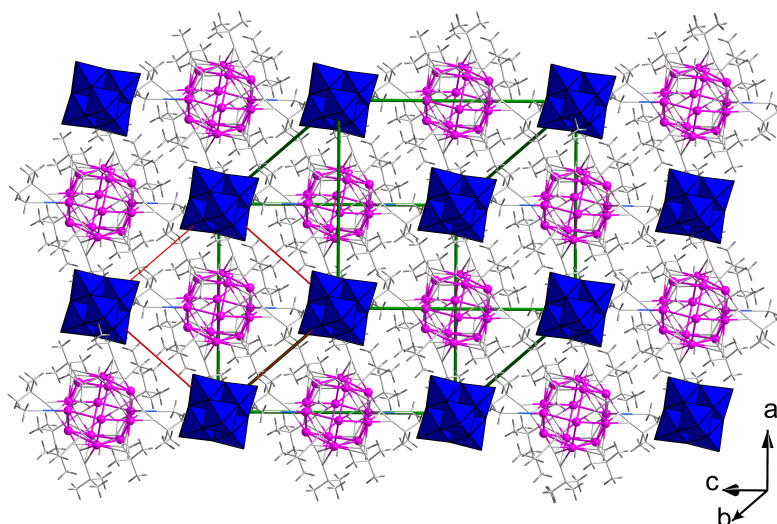


Abbildung 2.3.: Kristallstruktur von **1** mit Einheitszelle in grün und CsCl-Packungszelle in rot.

Strukturbeschreibung $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$

2 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4/n$ (Nr. 85) mit vier Formeleinheiten pro Einheitszelle (siehe Tabelle 2.1). Die Verbindung enthält einen vergleichbaren Ag_{14} Cluster wie **1**, ebenfalls mit zwei zusätzlich koordinierten AN-Molekülen. Jeder Silbercluster ist würfelförmig von acht Keggin-Anionen umgeben und entsprechend jedes Anion von einem Würfel aus acht Silberclustern. Die Kantenlängen dieser Koordinationspolyeder beträgt $16,3 \text{ \AA}$ mit Winkeln von 90° . Betrachtet man die Teilstruktur der beiden Bausteine $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ und $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ für sich alleine, ergibt sich ein CsCl-Strukturtyp, wie in Abbildung 2.4(a) zu sehen ist. Die Ladungsbilanz ist aber bei einer 1:1 Verbindung nicht ausgeglichen. Den Ladungsausgleich erreicht die Verbindung durch den Einbau von zusätzlichen Tetrabutylammoniumkationen in die Struktur. Sie werden als Gegenionen des Polyoxometallats in die Syntheselösung eingebracht. Sie liegen C-zentriert auf den Flächen jedes zweiten Würfels aus Silberclustern und genau zwischen zwei Polyoxometallaten. Die Kationen sind oktaedrisch von zwei Polyoxometallaten (axial) und vier Silberclustern (äquatorial) umgeben (siehe Abbildung 2.4(b)).

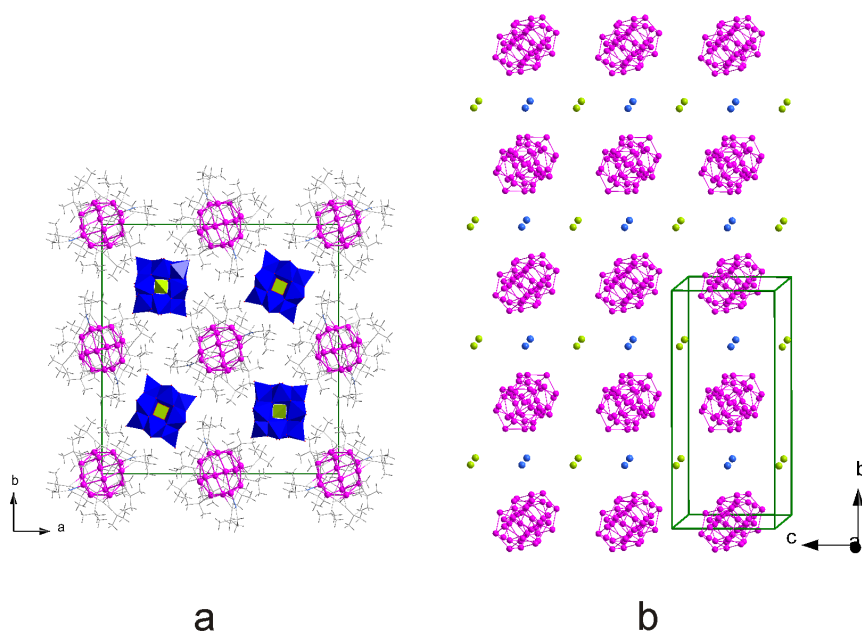


Abbildung 2.4.: (a) Elementarzelle von **2**: Blick entlang [001]. (b) Schematische Darstellung der Struktur von **2**. Die Keggin-Anionen sind als grüne, die Tetrabutylammoniumkationen als blaue Kugeln dargestellt (Die Liganden der Cluster wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt).

Charakterisierung

Abhängig von der Form ihrer Bausteine ergeben sich Hohlräume in den Strukturen der Intercluster-Verbindungen, die zu großen Teilen mit Lösungsmittelmolekülen gefüllt sind. Bei einigen Strukturen können diese Lösungsmittelmoleküle aus Röntgenbeugungsexperimenten kristallographisch bestimmt werden, bei den meisten werden diese aber nur teilweise bis gar nicht gefunden. Mit dem Programm PLATON^[31] kann dieses freie Volumen (engl. solvent accessible volume) bestimmt und so ein Maß für den Gehalt an Lösungsmittel in der Struktur erhalten werden. Berechnungen ergeben für **1** kein zugängliches Volumen, während **2** 5,9% freies Volumen besitzt. Das in der Kristallstruktur enthaltene Lösungsmittel ist dafür verantwortlich, dass die Kristalle beim Trocknen brüchig werden. Bisher wird davon ausgegangen, dass die Lösungsmittelmoleküle aus der Struktur diffundieren und sie so destabilisieren bzw. komplett zerstören. Es ergibt sich die Frage, ob Intercluster-Verbindungen generell beim Trocknen ihre Kristallinität verlieren oder ob eine Abhängigkeit vom freien Volumen besteht. Zur Klärung dieser Frage wurden Einkristalle aus der Mutterlösung entnommen, getrocknet und dann, soweit möglich, auf dem Einkristallröntgendiffraktometer unter-

sucht. Für einen direkten Vergleich der Kristallstrukturen aus frisch aus der Mutterlösung entnommenen und „trockenen“ Kristallen wurden beide Verfeinerungen mit derselben Aufstellung der Atome durchgeführt (näheres im experimentellen Teil). Die Verbindung **1** zeigt nach der Trocknung eine vergleichbar gute Kristallinität, wie bei direkter Entnahme, so dass die Verfeinerung der Struktur sehr gute R-Werte liefert. Im Anhang, Kapitel A.1, ist eine vergleichende Tabelle mit den kristallographischen Parametern beider Strukturlösungen aufgeführt. Es ergibt sich eine minimale Veränderung der Bindungslängen und -winkel. Offenbar richten sich die Bausteine beim Trocknen trotz dichtester Packung noch einmal zueinander aus. **2** verliert durch die Trocknung die Kristallinität und die Kristalle werden sehr brüchig. Eine Einkristallanalyse der getrockneten Kristalle war nicht möglich.

Verbindung **1** ist in größeren Mengen darstellbar und auch außerhalb der Mutterlösung stabil, so dass Pulverdiffraktogramme gemessen werden konnten. Um eine Vorstellung des zu erwartenden Pulverdiffraktogramms zu bekommen und die richtigen Parameter-einstellungen zu wählen, wurde ein theoretisches Diffraktogramm von **1** berechnet. Es zeigt sich, dass diese Intercluster-Verbindung nur im 2θ Bereich von $2 - 20^\circ$ Reflexe zeigt bei Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung. Entsprechend wurden die Pulverproben zwischen $2 - 30^\circ$ mit sehr kleinen Messintervallen gemessen. Abbildung 2.5 zeigt das gemessenen Diffraktogramm von **1** im Vergleich mit dem berechneten. Obwohl der Einkristall ohne Verlust an Kristallinität trocknet, zeigt **1** im Pulverdiffraktogramm breite Reflexe mit Intensitäten, die auf eine Verwitterung der Proben hinweisen. Eine Verfeinerung war nicht möglich. Die mechanische Behandlung bei der Präparation der Proben für die Messung zerstört offenbar die Struktur.

IR-Messungen von **1** und **2** zeigen die erwarteten Signale des Silberclusters und des Polyoxometallats. Das Signal der Dreifachbindung der Acetylidliganden erscheint bei 2034 cm^{-1} in **1** und bei 2028 cm^{-1} in **2**. Die Abbildungen 2.6 und 2.7 zeigen die IR-Spektren von **1** und **2** mit einer farblichen Zuordnung der Banden zu den einzelnen Komponenten der Intercluster-Verbindungen.

Die Zersetzungspunkte der Verbindungen wurde mit Hilfe von DTA-TG-Messungen ermittelt. **1** zersetzt sich bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Massenverlust von 19%. Der Zersetzungspunkt von **2** liegt bei $280\text{ }^\circ\text{C}$ verbunden mit einem Verlust von 12% der Masse. Beide Intercluster-Verbindungen verlieren damit bei der Zersetzung die organische Ligandenspäre des Silberclusters.

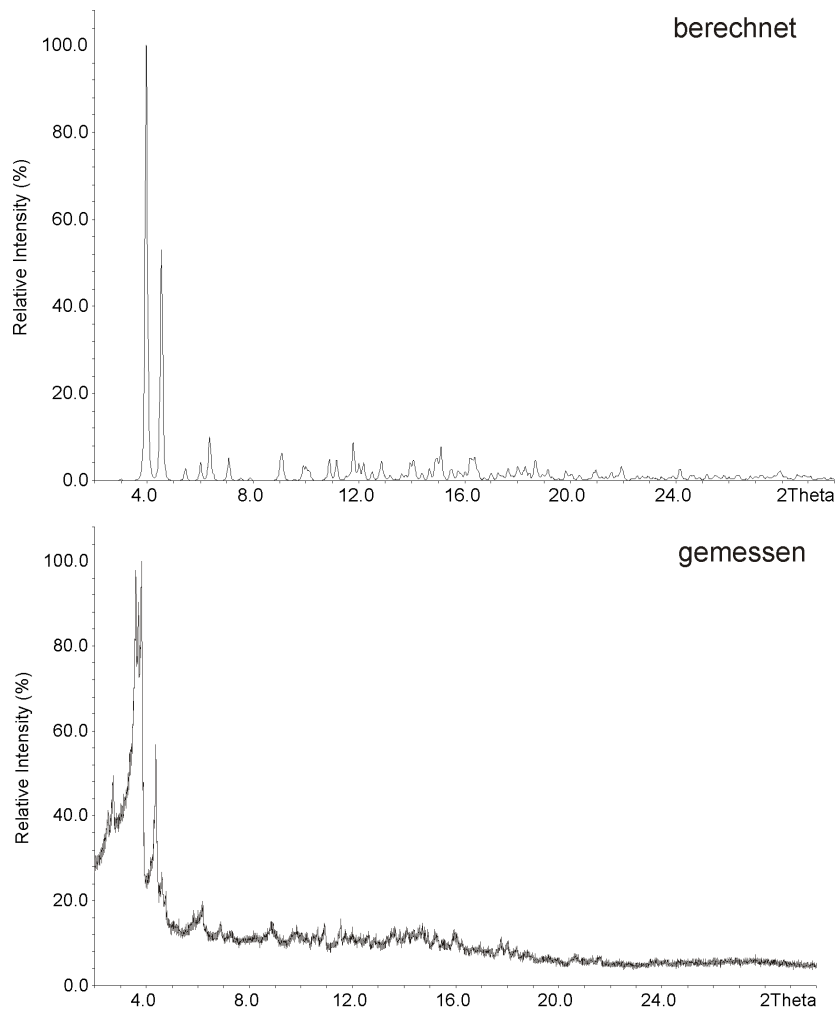


Abbildung 2.5.: Vergleich des gemessenen (unten) und des berechneten (oben) Pulverdiffraktogramms von **1**.

2.1. Intercluster-Verbindungen mit Silber-Alkynyl-Clustern

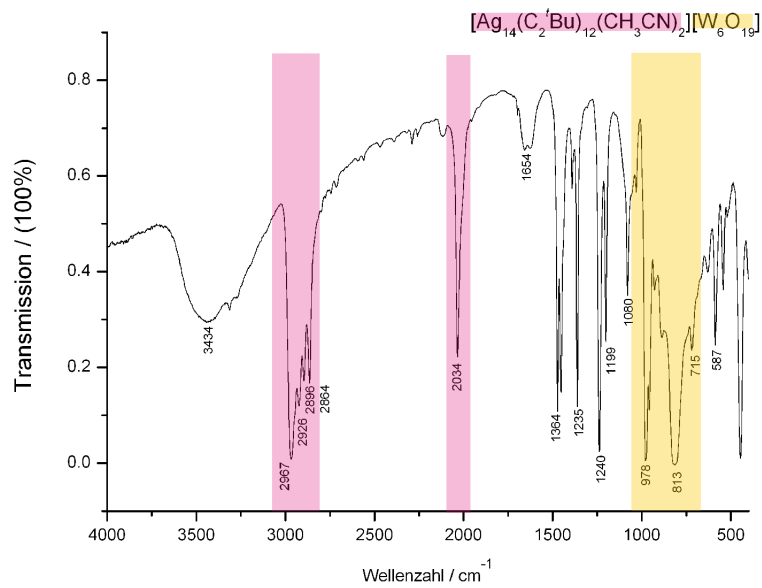


Abbildung 2.6.: IR-Spektrum von **1**. Die charakteristischen Banden der Komponenten sind farblich hervorgehoben.

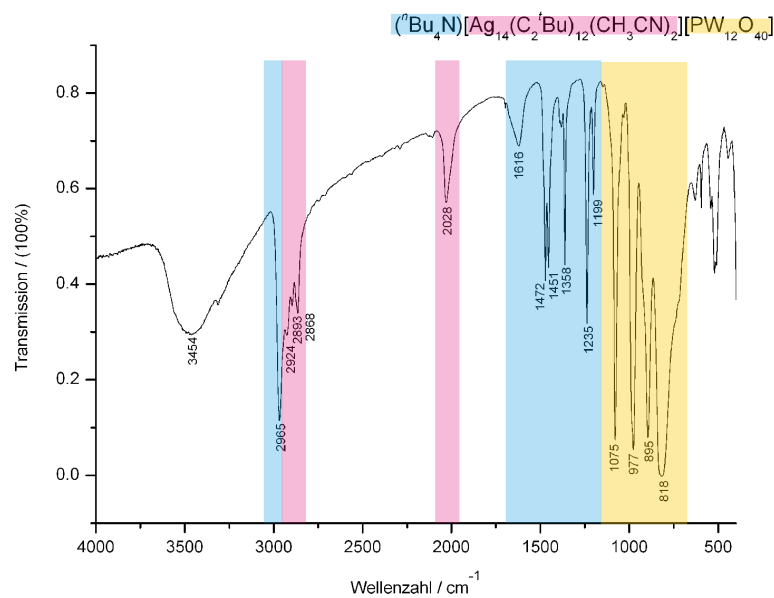


Abbildung 2.7.: IR-Spektrum von **2**. Die charakteristischen Banden der Komponenten sind farblich hervorgehoben.

Vergleich mit bekannten Intercluster-Verbindungen

Bei den ersten Kristallisationsexperimenten^[24] mit dem Silbercluster $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}\text{Cl}][\text{BF}_4]$ wurde mit dem Lindquist-Anion $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ die Verbindung $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}\text{Cl}]_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ erhalten. Der $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}\text{Cl}]^+$ Cluster bildet mit dem Anion eine 2:1 Verbindung, deren Struktur verwandt zu der von **1** ist. $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}\text{Cl}]_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ ist in CsCl-ähnlichen Schichten aufgebaut, in denen das Lindquist-Anion von acht Silberclustern umgeben ist. Diese Silber-Polyoxometallat-Silber-Schichten folgen direkt aufeinander, wodurch eine leere Polyoxometallat-Schicht entsteht. Durch Verschiebung der Schichten und Auffüllen der leeren Schicht ergibt sich der verzerrte CsCl-Strukturtyp, der in Verbindung **1** realisiert ist. Die Verbindung $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}\text{Cl}]_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ enthält den $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}\text{Cl}]^+$ Cluster in Kombination mit dem Keggin-Anion $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Wie **2** gleicht auch diese Verbindung ihre Ladungsbilanz durch den Einbau von Tetrabutylammoniumkationen aus. Obwohl ihre Bausteine geometrisch praktisch identisch sind, bilden sich zwei sehr unterschiedliche Strukturen aus. In **2** hat sich ein CsCl-ähnlicher Strukturtyp ausgebildet, während $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}\text{Cl}]_2[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ eine ungewöhnliche Schichtstruktur aufweist.

2.1.3. $[\text{Ag}_{15}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_5][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$

$[\text{Ag}_{15}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_5][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ **3** kristallisierte bei der Überschichtung der polymeren Verbindung $\{[\text{Ag}_3(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4]\cdot 0,6\text{H}_2\text{O}\}_n$ in AN und dem Polyoxometallate $\alpha\text{-(Bu}_4\text{N)}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ in DMF in Form farbloser Nadeln. Eigentliches Ziel dieses Versuches war es, **2** aus $\{[\text{Ag}_3(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4]\cdot 0,6\text{H}_2\text{O}\}_n$ herzustellen.

Strukturbeschreibung

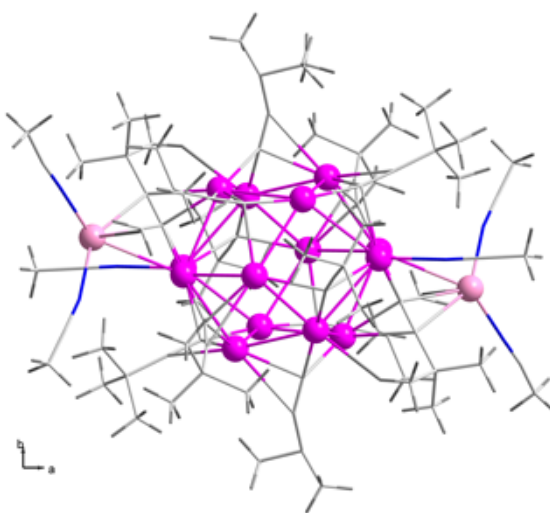


Abbildung 2.8.: Struktur des $[\text{Ag}_{15}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_5]^{3+}$ Clusters. Das Silberion der angelagerten $\{\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_3\}^+$ Gruppe ist farblich hervorgehoben.

3 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Es handelt sich um eine 1:1 Verbindung des Keggin-Anions mit einem neu gebildeten Silber-Alkynyl-Cluster, dessen Struktur in Abbildung 2.8 gezeichnet ist. Der $[\text{Ag}_{15}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_5]^{3+}$ Cluster ist aus einem $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ Fragment aufgebaut, dessen Struktur den $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ Clustern aus **1** und **2** gleicht. An dieses Fragment koordiniert eine zusätzliche $\{\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_3\}^+$ Einheit. Die Silberbindung zwischen dem $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ Fragment und der angelagerten Gruppe beträgt $3,155(4)$ Å und ist signifikant länger als die Bindungslängen innerhalb des Ag_{14} -Fragments ($2,892(4)$ - $3,107(2)$ Å). Kristallographisch wird die zusätzliche $\{\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_3\}^+$ Einheit auf beiden Seiten des Ag_{14} -Fragments mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 0,5 gefunden.

Tabelle 2.2.: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **3** (vollständige Daten im Anhang A.3).

Verbindung	3
Summenformel	$C_{80}H_{120}Ag_{15}N_4O_{40}PW_{12}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	
$a / \text{Å}$	17,531(2)
$b / \text{Å}$	19,112(2)
$c / \text{Å}$	19,792(2)
$\beta / ^\circ$	92,655(1)
$V / \text{Å}^3$	6624,2
Z	2
R_1 (I>2(I))	0,0502
w R_2 (I>2(I))	0,1213
R_1 (alle Daten)	0,0652
w R_2 (alle Daten)	0,1297

Aufgrund der räumlichen Anordnung wird aber davon ausgegangen, dass sich die angelagerten Einheiten alternierend in der Struktur anordnen. Abbildung 2.9 zeigt die Kristallstruktur von **3**. Jeder Silbercluster ist verzerrt würfelförmig von acht Keggin-Anionen umgeben, sowie jedes Anion von einem verzerrten Würfel von acht Silberclustern umgeben ist. Die Packung kann somit auf einen verzerrten CsCl-Typ reduziert werden.

Charakterisierung

Das freie Volumen in **3** berechnet sich auf 21,7% und besetzt hauptsächlich die Oktaederlücken in der kubisch-innenzentrierten Packung der beiden Bausteine.

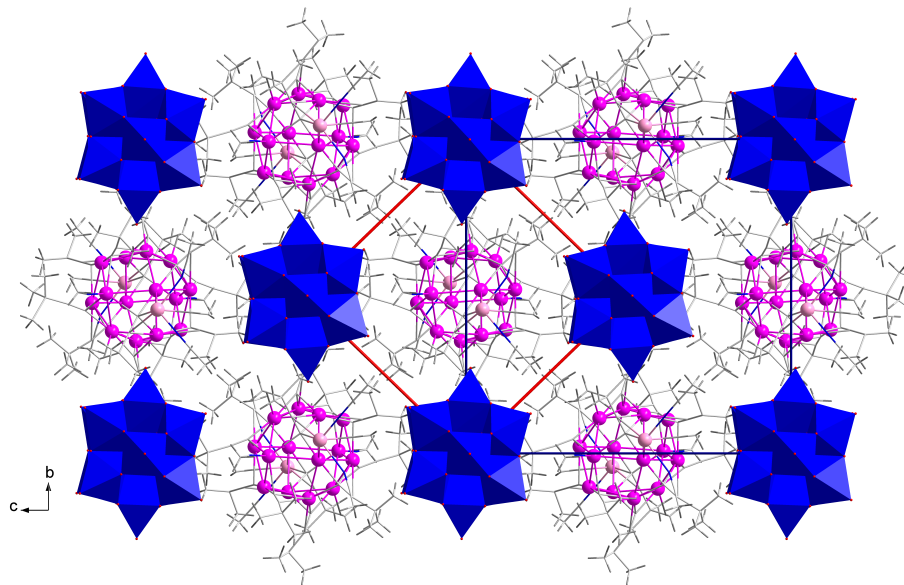


Abbildung 2.9.: Kristallstruktur von **3** entlang [100] mit Einheitszelle in blau und CsCl-Zelle in rot.

2.1.4. Die erste Intercluster-Sandwich-Verbindung

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass die polymere Verbindung $\{[\text{Ag}_3(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4] \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}\}_n$ als Ausgangsmaterial zur *in situ* Bildung von Silber-Alkynyl-Clustern geeignet ist. Bei den entsprechenden Synthesen entstanden bisher identische Intercluster-Verbindungen wie beim Einsatz von vorher synthetisierten Bausteinen, nur im Falle von **3** hat sich ein leicht veränderter Silbercluster gebildet. Im Folgenden wird die Verbindung $\{[\text{Ag}_{42}(\text{CO}_3)(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{27}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]_2\}^+$ **4** vorgestellt, deren Synthese ausschließlich mit dem Keggin-Anion $\alpha\text{-}(\text{Bu}_4\text{N})_5 \text{ H} [\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]$ gelungen ist. Als Ausgangsmaterial für den kationischen Baustein können dagegen $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{BF}_4]_2$, $\{[\text{Ag}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})]\}_n$ oder $\{[\text{Ag}_3(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4] \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}\}_n$ dienen. Bei der direkten Mischung des Keggin-Anions mit einer Silberverbindung in AN kristallisierte **4** in Form türkisfarbener Stäbe.

Strukturbeschreibung

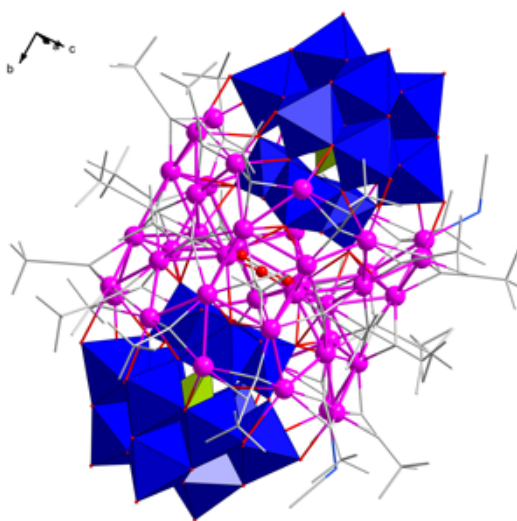


Abbildung 2.10.: $\{[\text{Ag}_{42}(\text{CO}_3)(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{27}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]_2\}^+$. Das Polyoxometallat ist als Polyeder dargestellt (H Atome sind nicht gezeigt).

4 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pm\bar{m}n$ (Nr. 59) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine Zusammenstellung der kristallographischen Parameter ist in Tabelle 2.3 zu finden. Die Verbindung besteht aus einem ca. 2,2 nm großen Intercluster-Sandwich-Molekül, dessen Struktur in Abbildung 2.10 dargestellt ist, und dem Gegenion $[\text{BF}_4]^-$ bzw. $[\text{OH}]^-$. Die kationischen Makromoleküle sind in einer annähernd kubisch-innenzentrierten Packung angeordnet, mit dem Mittelpunkt

Tabelle 2.3.: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **4** (vollständige Daten im Anhang A.4).

Verbindung	4
Summenformel	$C_{171}H_0Ag_{42}Co_2N_4O_{83}W_{24}$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pm\bar{m}n$ (Nr. 59)
Gitterkonstanten	
$a / \text{Å}$	21,389(1)
$b / \text{Å}$	30,437(2)
$c / \text{Å}$	20,784(1)
$V / \text{Å}^3$	13521(1)
Z	2
R_1 (I>2(I))	0,0473
w R_2 (I>2(I))	0,1333
R_1 (alle Daten)	0,0703
w R_2 (alle Daten)	0,1564

des Moleküls auf der Wyckoffposition $2a$ mit Punktsymmetrie $mm2$ in der Raumgruppe $Pm\bar{m}n$. Das Sandwich-Molekül ist aus einem großen Silbercluster aufgebaut, der zwischen zwei $[CoW_{12}O_{40}]^{6-}$ Anionen liegt. Die Struktur der Keggin-Anionen ist unverändert. Der neugebildete Silber-Alkynyl-Cluster ist aus 42 Silberionen, 27 *tert*-Butylacetylidanionen, zwei AN-Molekülen und einer $[CO_3]^{2-}$ Gruppe zusammengesetzt. Die Silberionen bilden neun Sechsringe, die über parallel liegende Kanten zu einem Zylinder verbunden sind. Die Spitzen der Sechsringe zeigen leicht nach außen. Dieser Zylinder wird in seinem Inneren durch einen weiteren Sechsring aus Silberionen halbiert (siehe Abbildung 2.11). Die Ag-Ag-Abstände variieren zwischen 2,859(2) und 3,207(1) Å und sind vergleichbar zu denen in anderen Silber-Alkynyl-Verbindungen. Perfekt planar im inneren Sechsring befindet sich ein $[CO_3]^{2-}$ Anion, dessen Sauerstoffatome an jeweils zwei Silberionen im Abstand von 2,04(1) - 2,11(1) Å koordinieren. Die C-O-Bindungslängen betragen 1,25(2) - 1,26(3) Å und entsprechen den für Carbonate typischen Werten. Der Silberkäfig wird auf der Außenseite durch *tert*-Butylacetylidanionen stabilisiert, die in drei Reihen um den Silberkäfig angeordnet sind und dabei jeweils ein Dreieck oder Viereck von Silberionen überbrücken. Die zwei AN-Moleküle binden jeweils nur an ein Silberion. In die Hohlräume im Inneren des Silberkäfigs koordinieren die Polyoxometallate so, dass die erste Dreierreihe $[WO_6]$ Ok-

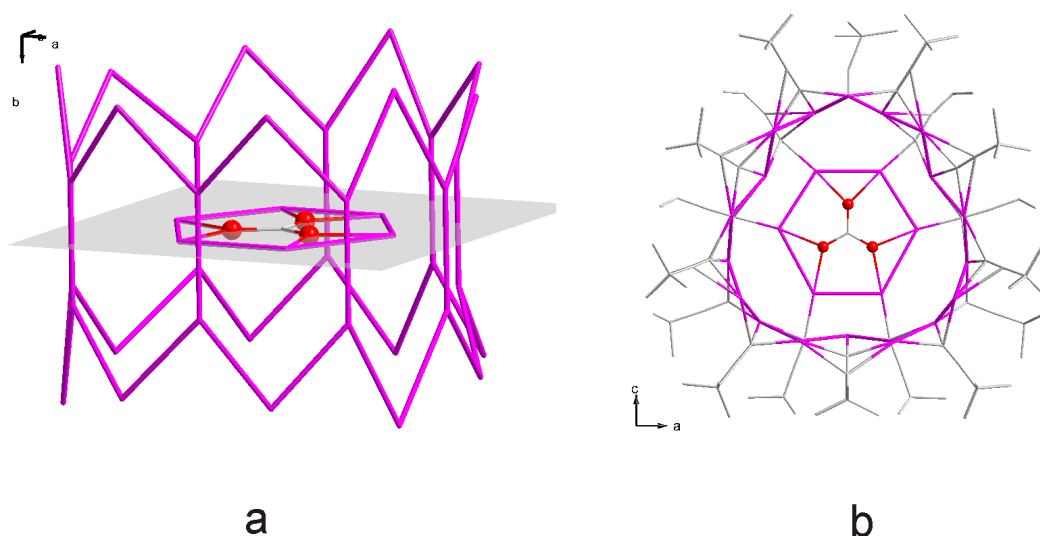


Abbildung 2.11.: (a) Schematische Darstellung des $[\text{Ag}_{42}(\text{CO}_3)(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{27}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{13+}$ Fragments von der Seite ohne Liganden und (b) von oben mit Liganden.

taeder komplett vom Silberkäfig umschlossen ist (vgl. Abbildung 2.10). Die Abstände zwischen den Silberionen des Clusters und den Sauerstoffatomen der Anionen liegen zwischen 2,517(1) und 2,778(9) Å und sind vergleichbar zu Ag-O-Abständen in Verbindungen wie Ag_2SO_4 ^[32], AgVO_3 ^[33] oder AgMnO_4 ^[34].

Charakterisierung

Aufgrund der Größe des $\{[\text{Ag}_{42}(\text{CO}_3)(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{27}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]_2\}^+$ Moleküls ist es in der Einkristallstrukturanalyse nicht möglich das Gegenion zu lokalisieren. Der Vergleich der IR-Spektren der Edukte $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{BF}_4]_2$ und $\alpha\text{-}(\text{}^n\text{Bu}_4\text{N})_5\text{H}[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]$ mit dem Produkt ist in Abbildung 2.12 dargestellt und zeigt neben der charakteristischen Bande von $-\text{C} \equiv \text{C}-$ bei 2009 cm^{-1} auch die Bande des Carbonatanions bei 1671 cm^{-1} und bei 1073 cm^{-1} eine Bande, die $[\text{BF}_4]^-$ zugewiesen werden kann. Bei der Synthese aus $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{BF}_4]_2$ wird demnach $[\text{BF}_4]^-$ als Gegenion in die Struktur eingebaut. Weitere IR-spektroskopische Untersuchungen an **4**, hergestellt aus polymeren Edukten, zeigen, dass bei Herstellung aus $\{[\text{Ag}_3(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4] \cdot 0,6\text{ H}_2\text{O}\}_n$ ebenfalls $[\text{BF}_4]^-$ als Gegenion eingebaut wird, während bei Herstellung aus $\{[\text{Ag}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})]\}_n[\text{OH}]^-$ eingebaut wird (siehe Abbildung 2.13). Zusätzliche Bestätigung der $[\text{BF}_4]^-$ Ionen, sowie des $[\text{CO}_3]^{2-}$ Anion durch

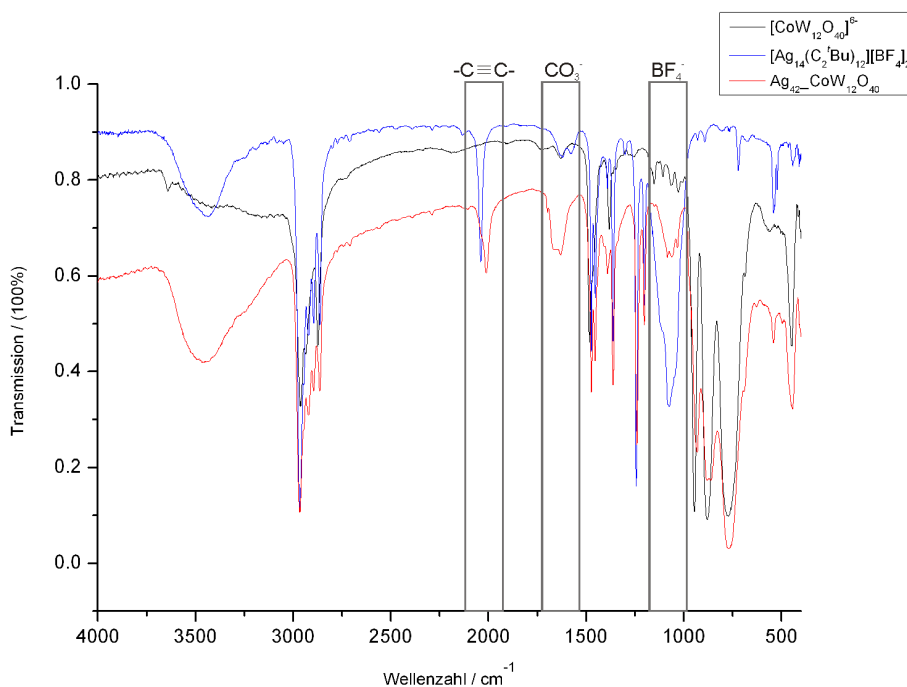


Abbildung 2.12.: Vergleich der IR-Spektren von $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{BF}_4]_2$, α - $(n\text{Bu}_4\text{N})_5\text{H}[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]$ und **4**. Die charakteristischen Banden einiger Gruppen sind hervorgehoben.

^{13}C -Festkörper-NMR oder Raman-Spektroskopie war nicht aussagekräftig, da im ersten Fall die paramagnetischen Co^{2+} Ionen sowie die hohe Anzahl an unterschiedlichen Kohlenstoffatomen und im zweiten Fall der Silberkäfig die Messung zu sehr störten. In der Struktur stehen 11,4% freies Volumen zur Verfügung, in dem sowohl $[\text{BF}_4]^-$ als auch $[\text{OH}]^-$ Ionen und zusätzliche Lösungsmittelmoleküle Platz finden. Der Einbau des $[\text{CO}_3]^{2-}$ Anions in die Struktur überrascht, da keine Carbonatanionen in die Synthesemischung bewußt zugegeben wurden. Aus Arbeiten von Wang *et. al*^[35] zur Synthese von $[\text{Ag}_{17}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{14}\text{CO}_3]\text{OTf}$ und $[\text{Ag}_{19}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{16}\text{CO}_3]\text{BF}_4 \cdot \text{MeOH}$ geht hervor, dass Silber-Alkynyl-Verbindungen die Eigenschaft besitzen, geringe Mengen $[\text{CO}_3]^{2-}$, das sich in der Reaktionslösung befindet, in den entstehenden Cluster einzukapseln. Die Entstehung des $[\text{CO}_3]^{2-}$ beruht auf der Reaktion von CO_2 aus der Luft mit der leicht basischen Reaktionslösung. Einen ähnlichen Mechanismus postulieren wir auch in Fall von **4**.

Pulverdiffraktogramme von **4** zeigen charakteristische Reflexe, die auch im berechneten Diffraktogramm erscheinen, aber der hohe Grad an Verwitterung lassen keine Verfei-

2. Ergebnisse und Diskussion

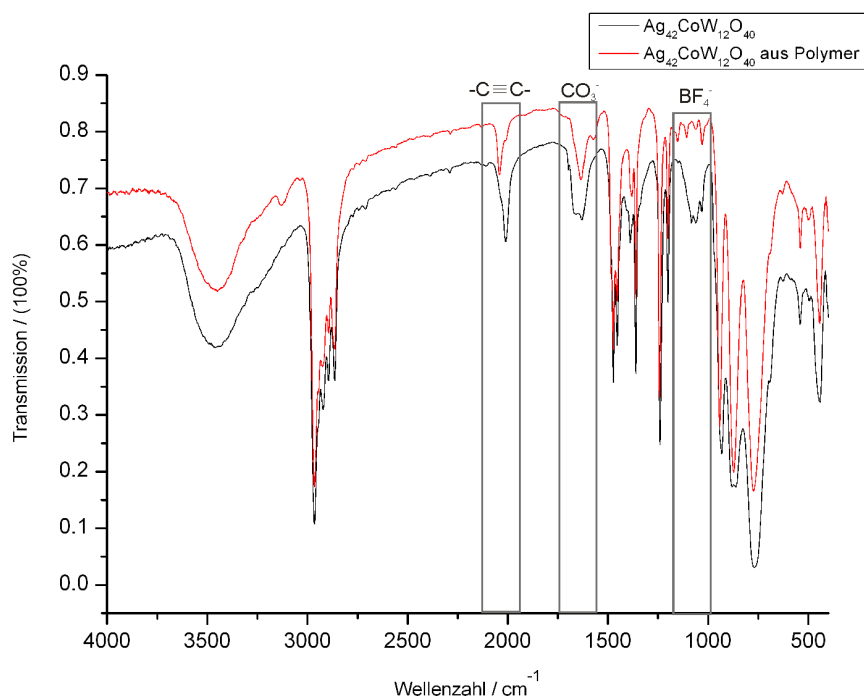


Abbildung 2.13.: Vergleich der IR-Spektren von **4** aus $\{[\text{Ag}_3(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4] \cdot 0,6 \text{H}_2\text{O}\}_n$ (schwarz) und aus $\{[\text{Ag}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})]\}_n$ (rot) hergestellt.

nerung zu (siehe Abbildung 2.14).

Durch DTA-TG-Messungen wurde eine Zersetzungstemperatur von 290 °C mit einem Massenverlust von ca. 17% bestimmt. Dieser Prozentsatz entspricht der organischen Ligandensphäre des Sandwich-Moleküls.

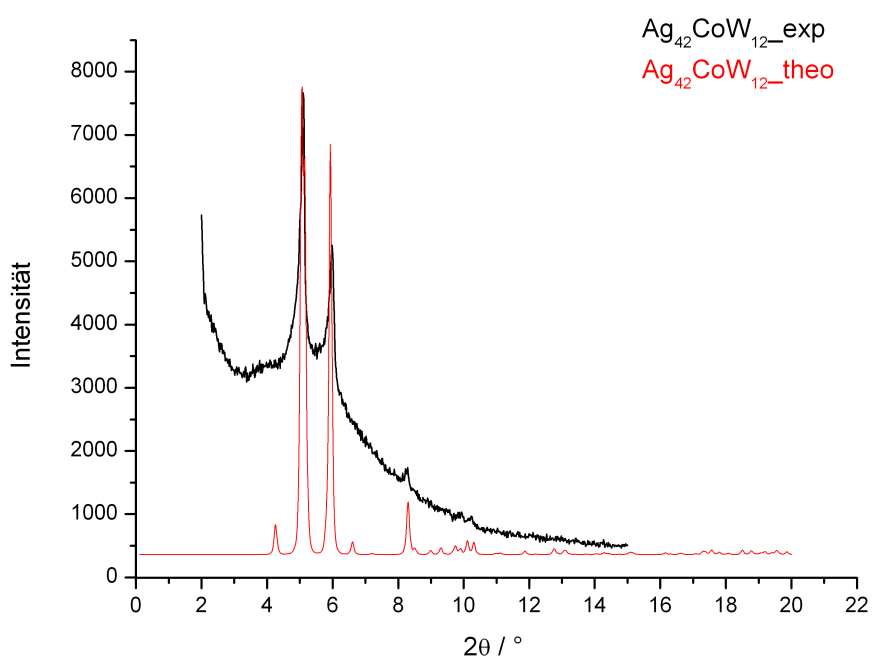


Abbildung 2.14.: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms von **4** (schwarz) mit dem Berechneten (rot).

2.1.5. Die erste Core-Shell Intercluster-Verbindung

Die Bildung von Intercluster-Verbindungen beruht auf Metathesereaktionen, d.h. dem Austausch der Ionen untereinander. Die Überschichtungsversuche geben nur dahingehend Auskunft über diesen Reaktionsmechanismus, dass sie zeigen, ob die Reaktion funktioniert oder nicht. Über das Warum die Bausteine in einem Fall zu Intercluster-Verbindungen rekombinieren, im anderen Fall aber nicht, können keine Rückschlüsse gezogen werden. Um die Metathesereaktion besser verstehen zu können, wurden Versuche durchgeführt, bei denen $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{BF}_4]_2$ zwei verschiedene Polyoxometallate angeboten wurden. Es wurden jeweils Polyoxometallate ausgewählt, von denen Intercluster-Verbindungen bekannt sind und so kombiniert, dass immer eine der folgenden Eigenschaften variierte: die Größe, die Ladung, das Metallatom (W oder Mo) oder das Heteroatom. Zum Beispiel wurden zwei Keggin-Anionen unterschiedlicher Ladung eingesetzt. In den meisten Fällen bildeten sich Kristalle beider bekannter Intercluster-Verbindungen nebeneinander. Es gab keine Hinweise auf eine Bevorzugung eines der Polyoxometallate. Nur bei direkter Mischung von AN-Lösungen von $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{BF}_4]_2$ und den Anionen $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ und $(^n\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ kristallisierte nur eine Sorte farbloser Kristalle aus. Die Einkristallstrukturanalyse ergab die Verbindung $\{[\text{W}_4\text{O}_{16}]\text{Ag}_{37}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{26}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ **5**.

Strukturbeschreibung

5 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (siehe Tabelle 2.4). Die Verbindung setzt sich aus einem $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ Anion, dessen Struktur und Zusammensetzung unverändert ist, und einem Core-Shell-Cluster zusammen. Der Core-Shell-Cluster besteht seinerseits aus einem $[\text{W}_4\text{O}_{16}]^{8-}$ Fragment umgeben von einem Silbercluster aus 37 Silberionen. Das $[\text{W}_4\text{O}_{16}]^{8-}$ Fragment ist aus vier, über Kanten verknüpften $[\text{WO}_6]$ Oktaedern aufgebaut. Die W-O-Bindungslängen betragen 1,738(16) - 1,925(15) Å zu endständigen und 1,904(14) - 2,190(14) Å zu überbrückenden Sauerstoffatomen. Das $[\text{W}_4\text{O}_{16}]^{8-}$ Fragment ist von einem Silberkäfig aus 37 Silberionen umgeben, der es aber, wie in Abbildung 2.15 und 2.16 zu sehen ist, nicht vollständig umschließt. Es bleibt eine Lücke von ca. 4 Å Durchmesser. Jedes Sauerstoffatom des $[\text{W}_4\text{O}_{16}]^{8-}$ hat mehrere Silberionen im Abstand von 2,09(1) - 2,58(1) Å in seiner direkten Nachbarschaft (vgl. Abbildung 2.16). Diese Ag-O-Bindungen sind im Mittel 10% kürzer als die entsprechenden Bindungen in **4**, aber vergleichbar zu denen, die in Verbindungen gefunden werden, in

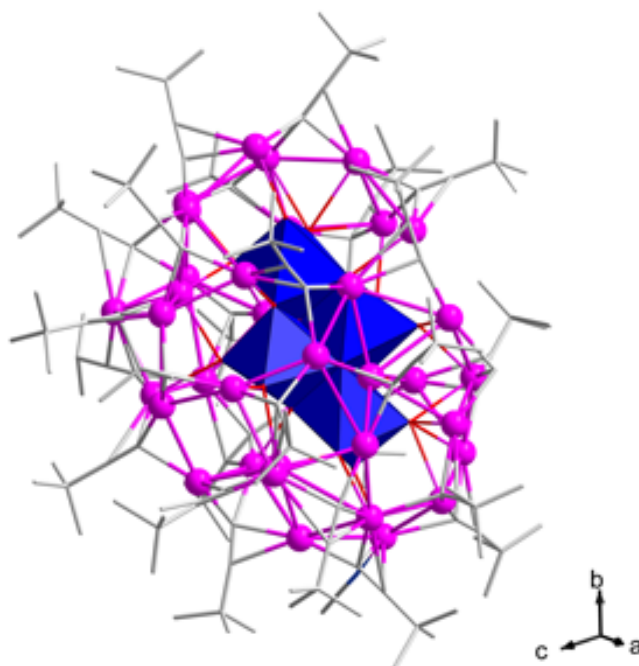


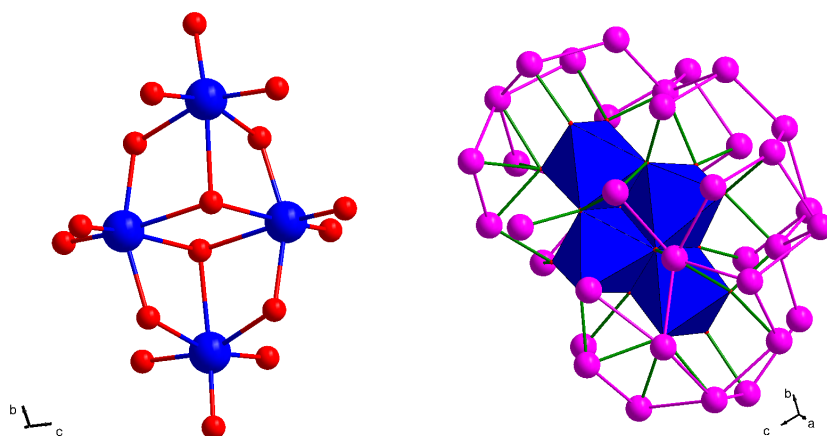
Abbildung 2.15.: Struktur des $\{[W_4O_{16}]Ag_{37}(C \equiv C^tBu)_{26}(CH_3CN)_2\}^{3+}$ Kation aus **5**. Zur besseren Übersichtlichkeit ist das Polyoxometallat-Fragment als Polyeder dargestellt und die H Atome sind nicht gezeigt.

denen ebenfalls Polyoxometallat-Fragmente in Silberclustern eingeschlossen sind, wie $\{[Mo_6O_{22}]_2[Ag_{60}(C \equiv C^tBu)_{38}]\}(CF_3SO_3)_6$.^[36] Die Ag-Ag-Abstände innerhalb des Silberkäfigs betragen 2,858(3) - 3,273(3) Å und liegen im erwarteten Bereich. Der $\{[W_4O_{16}]Ag_{37}(C \equiv C^tBu)_{26}(CH_3CN)_2\}^{3+}$ Cluster besitzt eine Ligandensphäre aus zwei AN-Molekülen und 26 *tert*-Butylacetylidanionen, die sich jeweils über einem Dreieck aus Silberionen befinden.

5 ist eine 1:1 Verbindung, in der jedes Keggin-Anion von einem verzerrten Oktaeder aus gefüllten Silberclustern umgeben ist, und entsprechend jeder Silbercluster von sechs Polyoxometallaten. Die Packung ist in Abbildungen 2.17 gezeigt und kann auf einen verzerrten NaCl-Strukturtyp zurückgeführt werden. **5** ist die erste Intercluster-Verbindung, bei deren Synthese ein Polyoxometallat zerfiel bzw. sich umgewandelte. Da das Keggin-Anion unverändert in der Struktur enthalten blieb, ist anzunehmen, dass aus dem Lindquist-Anion $[W_6O_{19}]^{2-}$ das $[W_4O_{16}]^{8-}$ Fragment gebildet wurde.

Tabelle 2.4.: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **5** (vollständige Daten im Anhang A.5).

Verbindung	5
Summenformel	$C_{165}H_0Ag_{37}N_6O_{56}PW_{16}$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten	
$a / \text{\AA}$	20,384(2)
$b / \text{\AA}$	21,921(2)
$c / \text{\AA}$	28,758(3)
$\alpha / ^\circ$	103,092(1)
$\beta / ^\circ$	93,781(1)
$\gamma / ^\circ$	96,980(1)
$V / \text{\AA}^3$	12365(2)
Z	2
R_1 (I>2(I))	0,0647
w R_2 (I>2(I))	0,1677
R_1 (alle Daten)	0,1032
w R_2 (alle Daten)	0,2003

**Abbildung 2.16.:** Kugel-Stab-Modell des $[W_4O_{16}]^{8-}$ Fragments sowie des Silberclusters ohne Liganden. Die Ag-O-Bindungen sind in grün hervorgehoben.

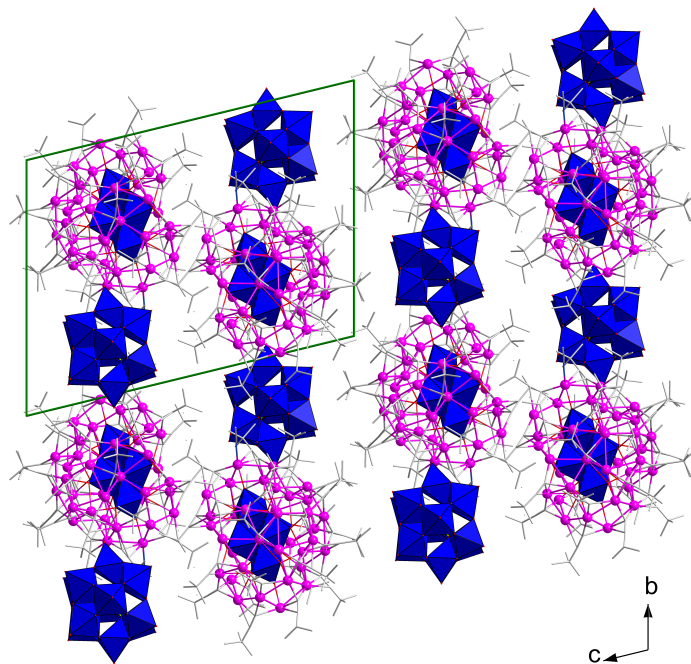


Abbildung 2.17.: .

]Kristallstruktur von **5** entlang [100]. Die Elementarzelle ist in grün eingezeichnet.

2.1.6. Eindimensional verknüpfte Intercluster-Verbindungen

Direkte Ag-O-M-Brücken ($M = W, Mo$) zwischen Silbercluster und Polyoxometallat zu generieren, gelang vor allem durch die Verwendung von polymeren Verbindungen als Ausgangsmaterial. Trotzdem handelt es sich bei den bisher entstandenen Verbindungen um Makromoleküle, d.h. Eigenschaften, wie Elektronentransport, die durch die Ag-O-M-Brücken ermöglicht werden, erfolgen nur innerhalb des Moleküls. Erst aus der Kombination der polymeren Verbindung $\{[Ag_3(C \equiv C^tBu)_2][BF_4] \cdot 0,6 H_2O\}_n$ mit dem Wells-Dawson-Anion $\alpha-K_6 [P_2W_{18}O_{62}]$ wurden zwei Verbindungen erhalten, in denen eindimensional verknüpfte Intercluster-Verbindungen vorhanden sind. Diese Intercluster-Ketten bestehen aus einer alternierenden Abfolge von $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ Anionen und Silber-Alkynyl-Clustern, die über mehrere Ag-O-Bindungen verbunden sind.

$\{[Ag_{12}Cl(C \equiv C^tBu)_6(C_3H_7NO)_{10}][Ag_{14}(C \equiv C^tBu)_8(C_3H_7NO)_{10}]H[P_2W_{18}O_{62}]_2\}_n$ **6** kristallisierte bei der Übersichtung von $\{[Ag_3(C \equiv C^tBu)_2][BF_4] \cdot 0,6 H_2O\}_n$ in DCM mit $\alpha-K_6 [P_2W_{18}O_{62}]$ in DMF in Form von farblosen Kristallen. Wurden die Bausteine dagegen direkt in AN miteinander gemischt, entstanden nach einigen Wochen farblose Kristalle von

$\{[Ag_{16}(C \equiv C^tBu)_{11}(CH_3CN)_7][P_2W_{18}O_{62}]\}_2 [Ag_{14}(C \equiv C^tBu)_{12}(CH_3CN)_2]$ **7**.

Strukturbeschreibung

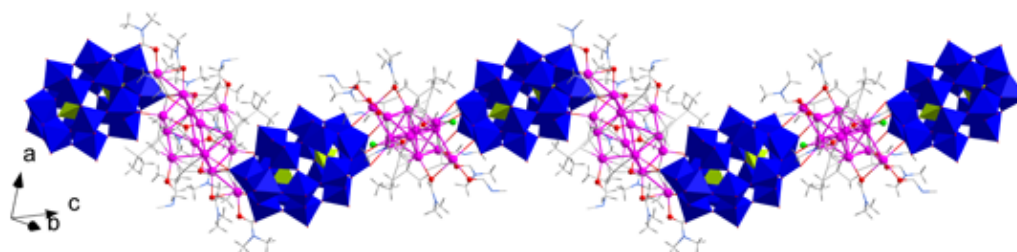


Abbildung 2.18.: Struktur der kettenförmigen Intercluster-Verbindung **6**.

6 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (siehe Tabelle 2.5). Die Struktur enthält eine kettenförmige Intercluster-Verbindung, deren Aufbau in Abbildung 2.18 dargestellt ist. Die Packung kann durch eine verzerrt tetragonale Stabpackung entlang $[011]$ beschrieben werden. Wenn man die Mittelpunkte der

$\{[Ag_{12}Cl(C \equiv C^tBu)_6(C_3H_7NO)_{10}][Ag_{14}(C \equiv C^tBu)_8(C_3H_7NO)_{10}]H[P_2W_{18}O_{62}]_2\}_n$

Tabelle 2.5.: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **6** und **7** (vollständige Daten im Anhang A.6 und A.7).

Verbindung	6	7
Summenformel	C ₇₂ H ₁₃₃ Ag ₁₃ Cl _{0,5} N ₁₀ O ₇₂ P ₂ W ₁₈	C ₁₁₈ H ₁₇₇ Ag ₂₃ N ₈ O ₆₂ P ₂ W ₁₈
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten		
$a / \text{Å}$	14,896(4)	13,886(1)
$b / \text{Å}$	16,753(4)	23,876(1)
$c / \text{Å}$	33,148(8)	35,219(2)
$\alpha / ^\circ$	79,297(3)	93,110(1)
$\beta / ^\circ$	84,142(3)	97,494(1)
$\gamma / ^\circ$	75,982(3)	105,701(1)
$V / \text{Å}^3$	7872(3)	11095(1)
Z	2	2
R ₁ (I>2(I))	0,0790	0,0652
wR ₂ (I>2(I))	0,1332	0,1696
R ₁ (alle Daten)	0,1997	0,1022
wR ₂ (alle Daten)	0,2366	0,2099

Ketten als Referenzpunkte nimmt und das Verhältnis der Längen der Diagonalen des Vierecks aus den Mittelpunkten von jeweils vier benachbarten Strängen als Maß für die Abweichung von ideal-tetragonaler ($\frac{d_1}{d_2} = 1$) bzw. ideal-hexagonaler Stabpackung ($\frac{d_1}{d_2} = \sqrt{3} = 1,732$) wählt, so ergibt sich für **6** eine Abweichung von der ideal-tetragonalen Packung von 14% (vgl. Abbildung 2.19).

Die Intercluster-Kette wird aus einer alternierenden Abfolge von kationischen und anionischen Bausteinen aufgebaut, in der sich zusätzlich zwei verschiedene Silber-Alkynyl-Cluster auf den Plätzen der Kationen abwechseln. Die Ketten sind parallel und zueinander versetzt angeordnet, so dass beide Silbercluster von einem verzerrten Oktaeder aus Wells-Dawson-Anionen umgeben sind, wobei die Abstände zu den direkt verbundenen Polyoxometallaten kleiner sind, also zu denen in den Nachbarketten. Die Polyoxometallate sind ihrerseits von sechs Silberclustern umgeben, drei $[\text{Ag}_{12}\text{Cl}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_6(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}]^{5+}$ und drei $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_8(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}]^{6+}$ Silbercluster. Die gesamte Packung wird durch diverse Wasserstoffbrückenbindungen zusätzlich stabilisiert. Die beiden Silber-Alkynyl-Cluster entstanden *in situ* und weisen

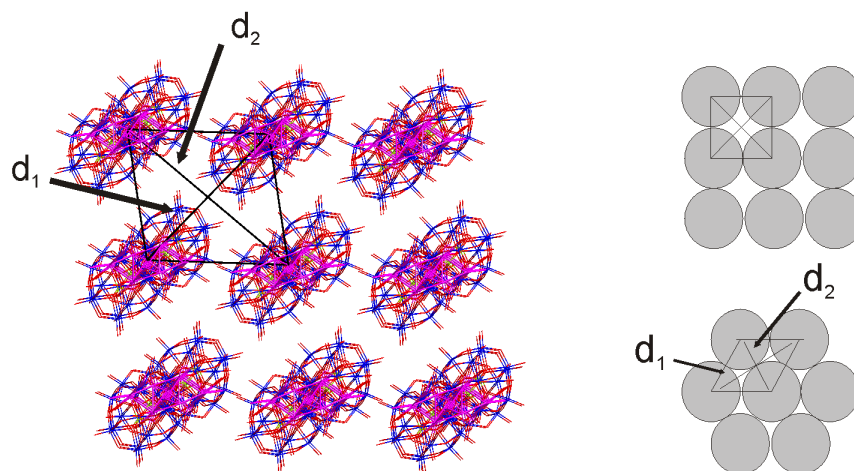


Abbildung 2.19.: Zur Verdeutlichung der Einordnung der Stabpackungsart. Die Abbildung zeigt Verbindung **6** entlang der Kettenstränge; die Mittelpunkte der Ketten nächster Nachbarn bilden die Eckpunkte des dargestellten Vierecks.

beide eine gemischte Ligandensphäre aus *tert*-Butylacetylidanionen und DMF-Molekülen auf, wie in Abbildung 2.20 zu sehen ist. Es koordinieren dabei mehr Lösungsmittelmoleküle als Anionen an die Silbercluster, wodurch die Cluster eine verhältnismäßig hohe positive Ladung tragen. Ein ähnlich hoher Anteil an Lösungsmittelmolekülen in der Ligandensphäre eines Silber-Alkynyl-Clusters konnte bisher bei keiner anderen Intercluster-Verbindung beobachtet werden. Der kleinere der beiden Cluster $[\text{Ag}_{12}\text{Cl}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_6(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}]^{5+}$ ist aus zwölf Silberionen, sechs *tert*-Butylacetylidanionen und zehn DMF-Molekülen zusammengesetzt. Von innen nach außen kann der Silberkäfig als Oktaeder beschrieben werden, von dessen zwölf Kanten vier durch weitere Silberionen überbrückt werden und zwei weitere Silberionen an die Spitzen des Oktaeders koordinieren. Die Abstände innerhalb des Käfigs betragen 2,841(7) - 3,288(7) Å, was mit den bisher beobachteten Abständen in Silber-Alkynyl-Verbindungen übereinstimmt. Jedes *tert*-Butylacetylidanion liegt über einem Dreieck aus Silberionen, während die DMF-Moleküle an ein oder zwei Silberionen koordinieren. Die $\text{Ag}-\text{O}_{\text{DMF}}$ -Bindungslängen liegen zwischen 2,29(4) und 2,52(4) Å und sind vergleichbar zu $\text{Ag}-\text{O}_{\text{Lösungsmittel}}$ -Bindungen in ähnlichen Verbindungen. Das Chloridion bindet an ein Silberion und ist vermutlich alternierend an einer der beiden Seiten des

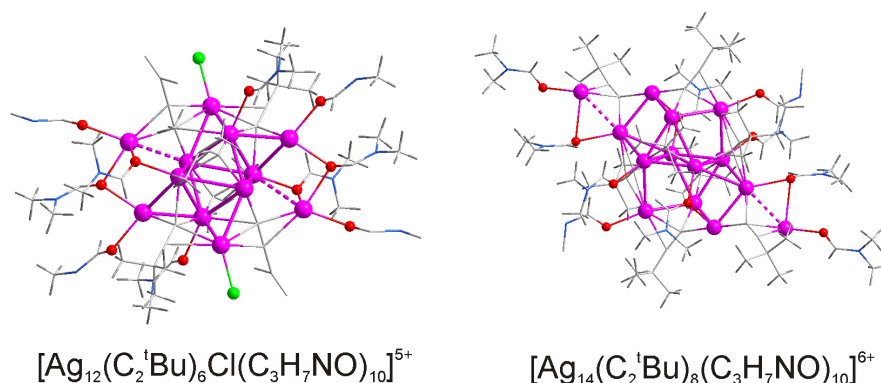


Abbildung 2.20.: Molekülstrukturen der Silber-Alkynyl-Cluster aus **6**.

$[\text{Ag}_{12}\text{Cl}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_6(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}]^{5+}$ Clusters zu finden. In der Strukturlösung wird das Cl^- auf beiden Seiten des Clusters mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 0,5 gefunden, weshalb es im Strukturbild (Abbildung 2.20) auf beiden Seiten des Silberkäfigs eingezeichnet ist. Der zweite Silber-Alkynyl-Cluster $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_8(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}]^{6+}$ besitzt einen Silberkäfig aus vierzehn Silberionen, der durch acht *tert*-Butylacetylidanionen und zehn DMF-Moleküle stabilisiert wird. Wie in der anderen Silbereinheit überspannen die *tert*-Butylacetylidanionen drei Silberionen und die DMF-Moleküle ein oder zwei Silberionen. Die Abstände zwischen den Silberionen variieren von 2,890(7) bis 3,134(7) Å.

Beide Silberbausteine bilden jeweils acht direkte Bindungen zu endständigen wie überbrückenden Sauerstoffatomen der Polyoxometallate im Abstand von 2,46(4) und 2,73(3) Å. Diese Ag-O-Bindungslängen passen zu den im vorher vorgestellten Sandwich-Molekül **4** gefundenen. Die Intercluster-Kette sollte nach außen hin neutral geladen sein, d.h. die Ladungen der einzelnen Bausteine sollten sich ausgleichen. Bei genauerer Betrachtung fällt aber auf, dass eine negative Ladung nicht ausgeglichen wird. Weitere bzw. andere Ionen, wie Kalziumkationen, werden zwischen den Ketten nicht gefunden, weshalb davon ausgegangen wird, dass die Hälfte der Wells-Dawson-Anionen protoniert wurde. Es ergibt sich nun das Problem, dass in der Strukturverfeinerung aufgrund der hohen Anzahl an Schweratomen keine Wasserstoffatome, weder die der Methylgruppen, noch das am Polyoxometallat, verfeinert werden können. In einem solchen Fall ist nur eine Abschätzung der Position des Protons möglich, die auf Vergleiche der Bindungslängen und der Bindungswertsummen der Sauerstoffatome des Anions aus **6** und des „freien“ Anions (Edukt) beruht. Bei der Berechnung des „freien“ Anions werden die Sauerstoffatome in drei verschiedene Kategorien unterteilt: in endständig, verbrückend

zwischen Wolframatomen und verbrückend zwischen Wolfram- und Phosphoratomen. Die Bindungswertsummen der einzelnen Kategorien liegen in folgenden Bereichen: endständig 1,60 - 1,84; zwischen zwei W-Atomen 1,94 - 2,26 und zwischen W- und P-Atomen 1,73 - 1,93. Bei den $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ Einheiten von **6** kommt noch eine vierte Kategorie, die verbrückenden Sauerstoffatome mit Bindung zu Silber hinzu. Hier liegen die Bindungswertsummen bei 1,82 bis 2,78. Für die Bindungswertsumme eines möglicherweise protonierten Sauerstoffatoms sollte sich ein kleinerer Wert bei der Berechnung ergeben als für die anderen Atome der gleichen Kategorie. Tatsächlich erhält man für zwei zwischen W-Atomen verbrückende Sauerstoffatome kleinere Werte für die Bindungswertsumme. Mit 1,85 für O2 und 1,87 für O6 sind diese beiden Atome die wahrscheinlichsten Bindungspartner des Protons. Bei den Bindungslängen sind keine Besonderheiten festzustellen. Für die beiden gefundenen Sauerstoffatome aus **6**, O2 und O6, spricht die Tatsache, dass die Protonen bei Polyoxometallaten an verbrückenden Sauerstoffatomen zu finden sind.^[37,38] Das gefundene Polyoxometallat in der asymmetrischen Einheit ist eine Mittelung aus den protonierten und nicht protonierten Anionen, weshalb keine weiteren Aussagen über die Position des Protons gegeben werden können.

7 kristallisiert ebenfalls triklin in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2) (siehe Tabelle 2.5) und enthält neben einer kettenförmigen Intercluster-Einheit noch $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ Cluster. Die $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ Cluster entsprechen in ihrem Aufbau den schon aus **1** und **2** bekannten Silberclustern mit vergleichbar langen Bindungen. Die Intercluster-Kette $\{[\text{Ag}_{16}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})_7][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\}_n$ ist aus einer alternierenden Abfolge von Wells-Dawson-Anion und einem sechzehn Silberionen enthaltendem Silber-Alkynyl-Cluster aufgebaut. Während die Polyoxometallate in Zusammensetzung und Struktur den eingesetzten Ionen entsprechen, hat sich ein neuer Silbercluster *in situ* gebildet, dessen Struktur in Abbildung 2.21 dargestellt ist. Die sechzehn Silberionen bilden einen Käfig, dessen Struktur nicht auf eine bekannte Topologie zurückgeführt werden kann, mit Ag-Ag-Bindungsabständen von 2,870(2) bis 3,211(2) Å. Die Ligandensphäre des $[\text{Ag}_{16}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})_7]^{5+}$ Clusters setzt sich aus elf *tert*-Butylacetylidanionen und sieben AN-Molekülen zusammen, wobei die *tert*-Butylacetylidanionen immer über einem Dreieck aus Silberionen liegen, während die AN-Moleküle jeweils nur an ein Silberion koordinieren. Die räumliche Verteilung der Liganden ist auffällig, da die *tert*-Butylacetylidanionen im mittleren Bereich des Clusters liegen, die AN-Moleküle dagegen vor allem an die Enden des Clusters binden. Wie in Abbildung 2.22 zu sehen

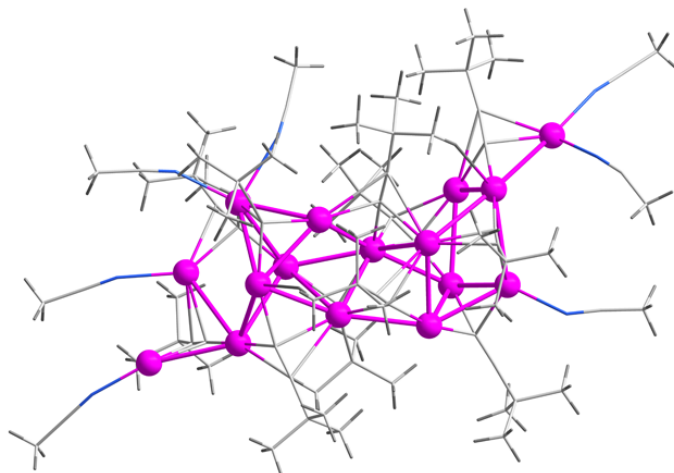


Abbildung 2.21.: Molekülstruktur des Silber-Alkynyl-Clusters aus **7**.

ist, zeigen die AN-Moleküle in die Richtung der Polyoxometallate. In diesem Bereich befinden sich auch die direkten Bindungen zwischen Silber-Alkynyl-Cluster und Wells-Dawson-Anion. Die Ag-O-Bindungen variieren zwischen 2,43(1) und 2,78(1) Å und sind somit vergleichbar zu denen in **4** und **6**.

Die Packung der beiden Struktur motive kann als Schichtstruktur beschrieben werden. Die Intercluster-Ketten bilden Doppelschichten, in denen die Ketten parallel zueinander ausgerichtet sind und jedes Polyoxometallat von fünf Silberclustern in Form einer verzerrten quadratischen Pyramide umgeben ist. Entsprechend ist jeder Silbercluster von fünf Wells-Dawson-Anionen umgeben. Die Abstände zu den nächsten Kettennachbarn sind kürzer als zu den Nachbarn in den umgebenden Ketten. Zwischen den Doppelschichten der Intercluster-Ketten befindet sich jeweils eine Schicht

$[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ Cluster. Diese Schicht ist nicht dicht gepackt, sondern die $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ Cluster sind immer genau zwischen zwei Polyoxometallaten angeordnet, wie in Abbildung 2.23 erkennbar ist. Auf Höhe der $[\text{Ag}_{16}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})_7]^{5+}$ Cluster verbleiben Hohlräume. Die Intercluster-Kette von **7** ist im Gegensatz zu der Kette aus **6** nach außen hin nicht neutral, sondern pro $\{[\text{Ag}_{16}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})_7][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\}$ -Einheit ist die Kette einfach negativ geladen. Der Ladungsausgleich erfolgt über die $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ Cluster.

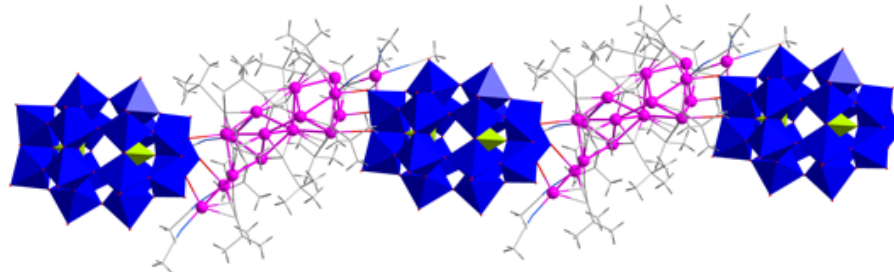


Abbildung 2.22.: Struktur der Intercluster-Kette aus **7**, $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ in Polyederdarstellung.

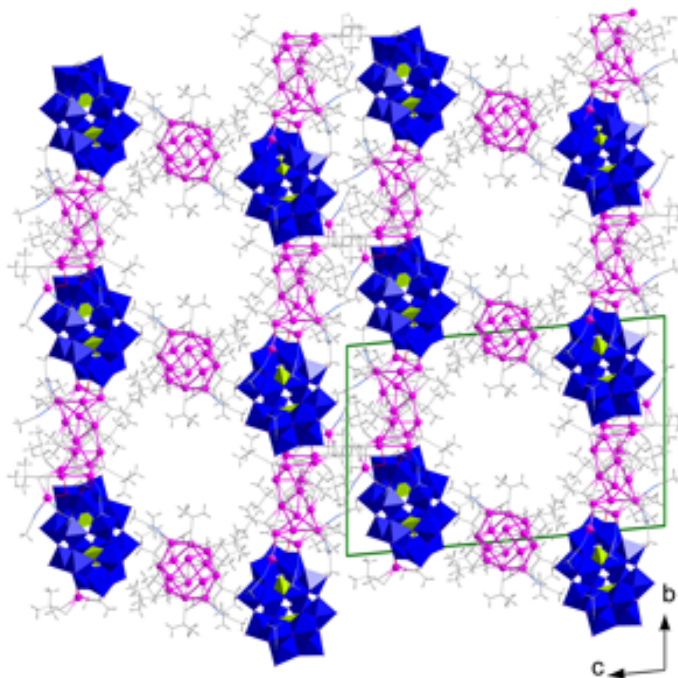


Abbildung 2.23.: Kristallstruktur von **7** entlang $[100]$. Die Einheitszelle ist in grün eingezeichnet.

Charakterisierung

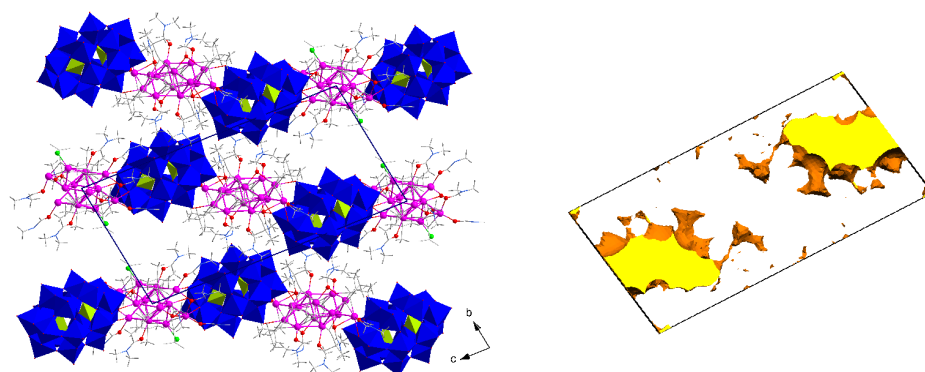


Abbildung 2.24.: Graphische Darstellung des freien Volumens von **6** im Vergleich zur Packung der Intercluster-Ketten.

6 enthält 17,2% freies Volumen, das sich auf zwei Positionen in der Einheitszelle verteilt, wie in Abbildung 2.24 verdeutlicht ist.

Die Hohlräume, die in der Schicht der $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ Cluster in **7** gefunden werden, addieren sich zu Kanälen, die parallel zur a-Achse verlaufen. Sie nehmen fast das gesamte freie Volumen von 22,2% ein.

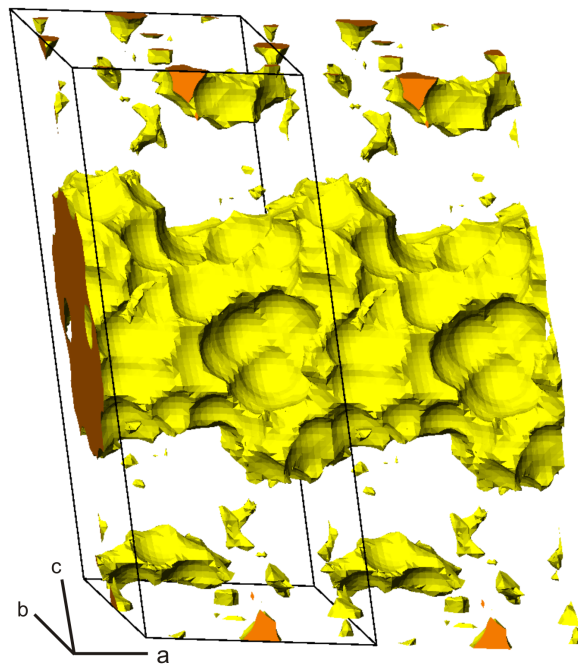


Abbildung 2.25.: Graphische Darstellung der Kanäle aus 7.

2.1.7. $[\text{Ag}_3(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2]_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$

Während sich die polymeren Verbindungen $\{[\text{Ag}_3(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4] \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}\}$ und $\{[\text{Ag}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})]\}_n$ bei den bisherigen Experimenten zu Silber-Alkynyl-Clustern umgesetzt haben, wird im Folgenden eine Intercluster-Verbindung vorgestellt, bei der das eingesetzte Polymer in fast unveränderter Form eingebaut wurde.

$[\text{Ag}_3(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2]_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ **8** bildete sich bei der Übersichtung von $\{[\text{Ag}_3(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4] \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}\}$ in DCM mit $(^n\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ in DMF.

Strukturbeschreibung

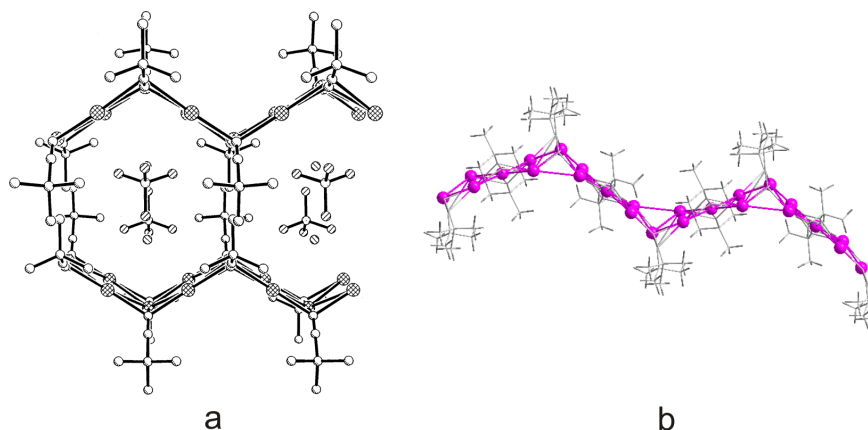


Abbildung 2.26.: (a) Graphische Darstellung der polymeren Ausgangsverbindung $\{[\text{Ag}_3(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4] \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}\}_n$ und (b) der polymeren Silberverbindung aus **8**.

8 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit vier Keggin-Anionen und sechzehn $[\text{Ag}_3(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2]^+$ Einheiten pro Elementarzelle (siehe Tabelle 2.6). Der polymere Silberbaustein besteht aus Ketten von Silberionen, die *tert*-Butylacetylidliganden tragen und gefaltet in der Struktur vorliegen (Abbildung 2.26). Beim Vergleich der Silberketten aus der Intercluster-Verbindung **8** mit dem polymeren Edukt fällt auf, dass die Ketten in **8** längere lineare Kettenabschnitte aufweisen, obwohl der Aufbau der beiden Verbindungen identisch ist. Die Bindungslängen zwischen den Silberionen entsprechen mit 2,823(4) bis 3,044(3) Å denen im Edukt. Die Silberketten bilden eine Schichtstruktur mit Folge ABAB aus, in der die Ketten innerhalb der Schichten parallel angeordnet sind, die Ketten der Schicht B aber um ca. 90 ° zu A gedreht sind (siehe Abbildung 2.27 und 2.28). Der Abstand zwischen den Schichten entspricht $1/2 c$. Die $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ Anionen liegen zwischen zwei Ketten eingebettet. Die Abstände von

Tabelle 2.6.: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **8** (vollständige Daten im Anhang A.8).

Verbindung	8 · 2 DCM
Summenformel	$C_{97}H_{146}Ag_{24}Mo_{24}O_{80}Si_2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Gitterkonstanten	
$a / \text{Å}$	21,732(3)
$b / \text{Å}$	18,896(3)
$c / \text{Å}$	23,320(3)
$\beta / ^\circ$	113,026(2)
$V / \text{Å}^3$	8813
Z	2
R_1 (I>2(I))	0,0595
w R_2 (I>2(I))	0,1587
R_1 (alle Daten)	0,0885
w R_2 (alle Daten)	0,1900

den endständigen Sauerstoffatomen des Keggin-Anions zu den Silberionen betragen 2,69(2) - 2,73(1) Å. Diese Ag-O-Bindungen sind vergleichbar zu denen in **4**, **6** und **7**. Für sich allein betrachtet, bilden die Polyoxometallate eine hexagonal-dichte Packung. Die Koordination der Keggin-Anionen an die Silberketten sowie die Packung ist in Abbildung 2.28 gezeigt.

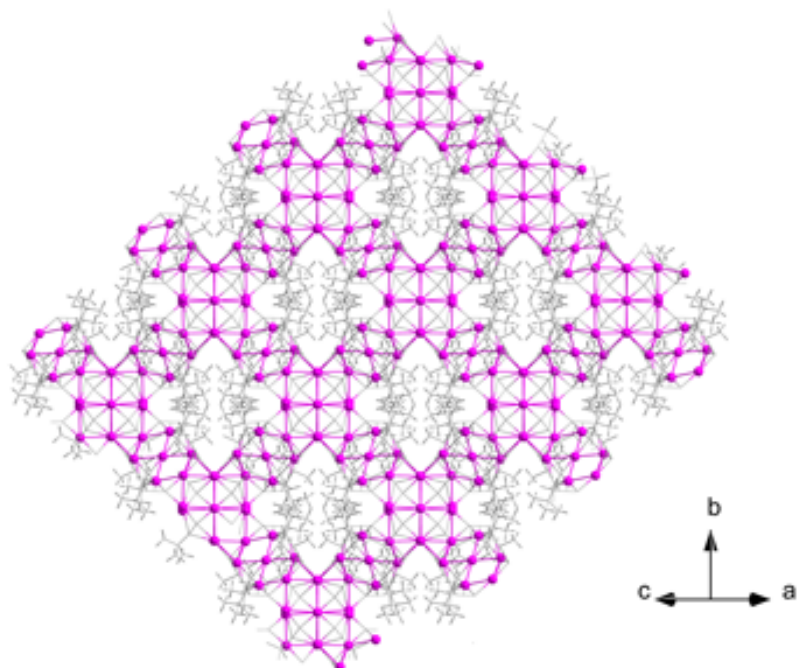


Abbildung 2.27.: Anordnung der Silberketten in **8** mit Blick auf die Schichten.

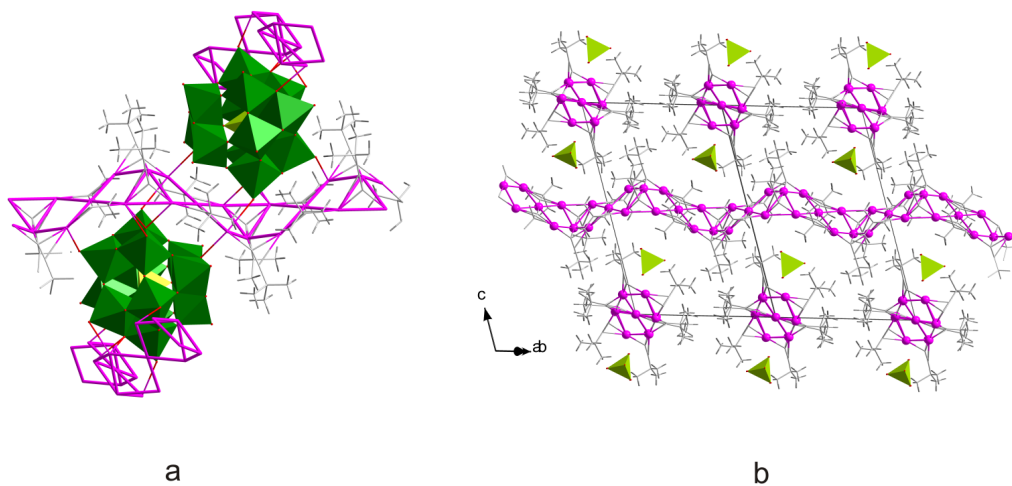


Abbildung 2.28.: (a) Koordination der Keggin-Anionen an die Silberkette in **8** und (b) Kristallstruktur von **8** mit Blick parallel zu den Silberschichten (Polyoxometallate sind nur durch das zentrale Tetraeder in grün symbolisiert).

Charakterisierung

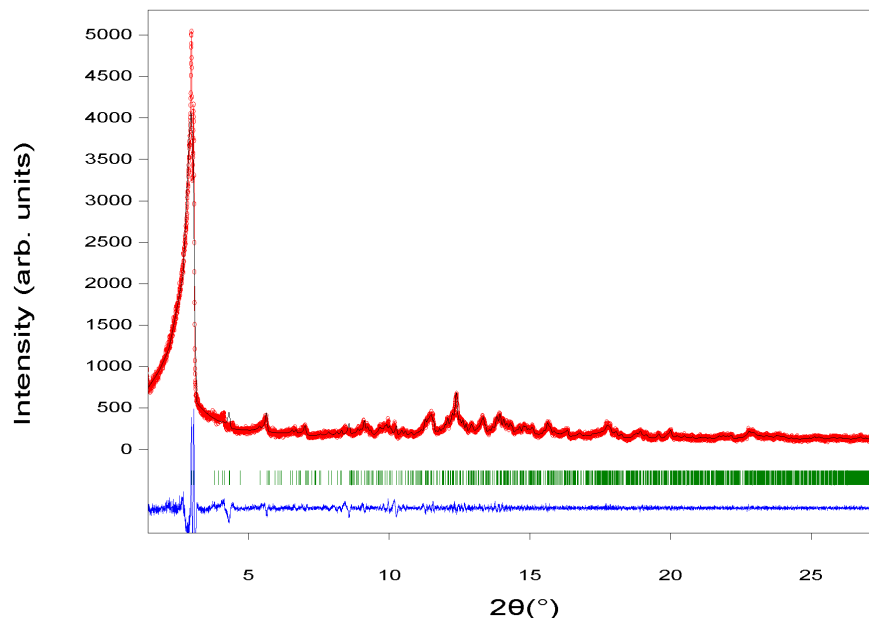


Abbildung 2.29.: Pulverdiffraktogramm von **8** (rot) und Intensitätsanpassung nach LeBail (schwarz).

Das für Lösungsmittel zugängliche Volumen von **8** berechnet sich auf 2,3%. Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms von **8** nach der LeBail-Methode in der Raumgruppe $C2/c$ ergibt die Gitterparameter $a = 21,699$, $b = 18,847$ und $c = 23,351$ Å mit $\beta = 113,193^\circ$. Diese Parameter konnten jedoch nicht optimal ermittelt werden, da kein angewendetes Modell zu einer hinreichend guten Anpassung der anisotropen Reflexverbreiterung führte. Abbildung 2.29 zeigt das Diffraktogramm mit der bestmöglichen Intensitätsanpassung. Diese anisotropen Effekte weisen sowohl auf existierende Gitterspannungen, hervorgerufen durch mechanische Behandlung, hin als auch auf eine möglicherweise dadurch begünstigte Verwitterung der Probe.

Im Vergleich der IR-Spektren (Abbildung 2.30) von **8** (schwarze Linie) mit dem eingesetzten Polymer $\{[Ag_3(C \equiv C^tBu)_2][BF_4] \cdot 0,6 H_2O\}$ (rote Linie) ist der Erhalt der charakteristischen Banden des Silberclusters zu sehen, sowie im Produkt die zusätzlichen Banden des $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ Anions bei 988 , 900 und 787 cm^{-1} .

DTA-TG-Messungen zeigen einen Zersetzungspunkt von 220 °C, der deutlich niedriger liegt, als die Zersetzungspunkte der Edukte (beide bei ca. 300 °C). Der Massenverlust von ca. 14% entspricht dem Verlust der organischen Liganden.

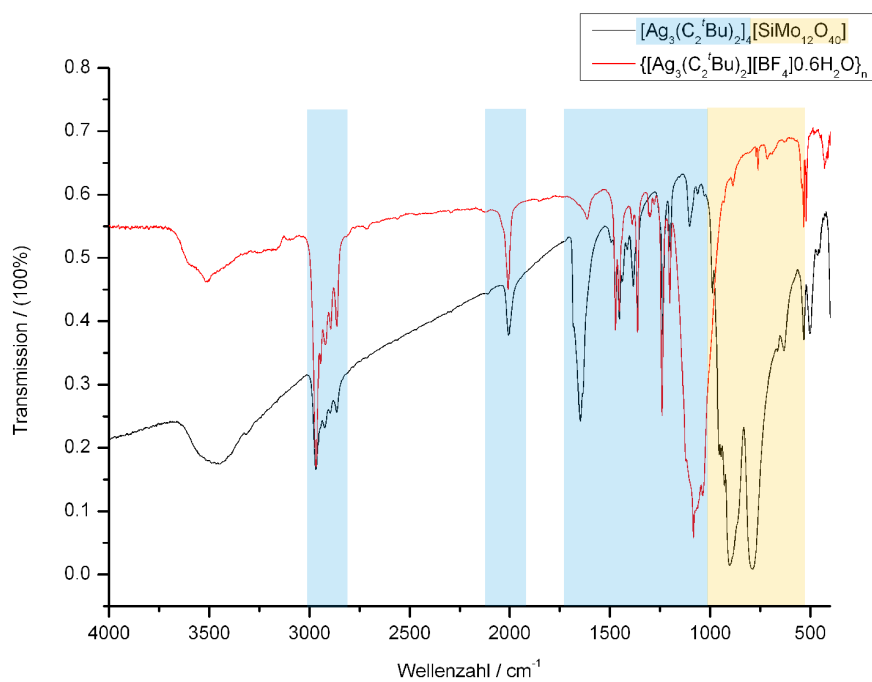


Abbildung 2.30.: IR-Spektrum von **8** (schwarz) und $\{[Ag_3(C \equiv C^tBu)_2][BF_4] \cdot 0,6 H_2O\}$ (rot) mit farblicher Zuordnung der Banden.

2.1.8. Zusammenfassende Betrachtung

Die Einführung von Silber-Alkynyl-Clustern in die Synthesen der Intercluster-Verbindungen führt zu einer deutlich größeren strukturellen Vielfalt, als sie bei den Kristallisationen mit Gold-Phosphin-Clustern zu beobachten ist. Neben ionischen Packungsvarianten der unveränderten Komponenten entstehen *in situ* auch Makromoleküle und kettenförmige Verbindungen, die neue, bisher unbekannte Silbercluster enthalten. Vor allem die Verwendung von polymeren Ausgangsstoffen als „Feedstock“ fördert die Bildung neuer kationischer Bausteine, die nun über direkte Ag-O-Bindungen mit den Anionen verbunden sind. Der Nachteil beim Einsatz von Feedstocks sind die momentan noch schwer zu steuernden Parameter der Bildungs- bzw. Umwandlungsreaktionen. Momentan besteht noch keine Kontrolle hinsichtlich ihres strukturellen Aufbaus oder ihrer Ladung.

Die Untersuchungen der Intercluster-Verbindungen im „trockenen“ Zustand durch Einkristallanalyse und Pulverdiffraktometrie zeigen, dass die Strukturen mit geringem freiem Volumen (ca. < 10 %) erst durch mechanische Beanspruchung ihre Kristallinität verlieren.

2.2. Intercluster-Verbindungen mit Silber-Bipyridin-Clustern

2.2.1. Einleitung

Neben Silberclustern mit einer Ligandensphäre, die nur aus *tert*-Butylacetylidanionen besteht, wurden in dieser Arbeit auch solche mit einer gemischten Ligandensphäre aus 2,2'-Bipyridinmolekülen und *tert*-Butylacetylidanionen eingesetzt, die im Folgenden als Silber-Bipyridin-Cluster bezeichnet werden. Durch die aromatischen Ringsysteme der 2,2'-Bipyridinmoleküle werden zusätzliche π/π -Wechselwirkungen in den Intercluster-Verbindungen ermöglicht. Bipyridinmoleküle sind zudem neutrale Liganden, wodurch die von ihnen koordinierten Silbercluster eine deutlich höhere positive Ladung aufweisen, als z. B. $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}]^{2+}$.

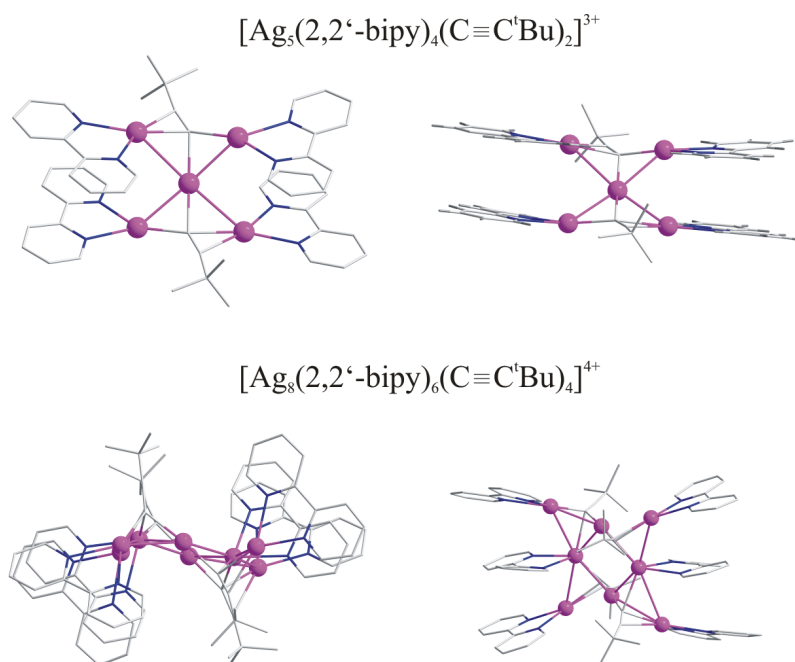


Abbildung 2.31.: Molekülstrukturen der eingesetzten Silber-Bipyridin-Cluster.

In dieser Arbeit wurden die Silber-Bipyridin-Cluster $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4]_3$ und $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_4][\text{BF}_4]_4$ eingesetzt. Wang *et al.*^[39] stellten 2008 die Synthesen dieser Cluster vor, die auf der Umsetzung der polymeren Verbindung $\{[\text{Ag}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})]\}_n$ mit AgBF_4 und 2,2'-Bipyridin beruhen. Beide Verbindungen ent-

halten ein annähernd planares Gerüst aus Silberionen, an das die verschiedenen Liganden koordinieren (siehe Abbildung 2.31). Die vier Silberionen von $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2]^{3+}$ bilden ein Rechteck um das zentrale Silberion mit Kantenlängen von 3,838(1) bis 4,338(1) Å und Bindungsabstände vom Zentralion zu den äußeren Ionen von 2,749(1) bis 2,993(1) Å. An die vier äußeren Ionen koordiniert jeweils ein Bipyridinmolekül. Die Bipyridinringe sind ca. 60 ° zur Ebene des Silberkäfigs gedreht und liegen perfekt planar zueinander (Torsionswinkel 180 °). Zusätzlich zu den vier Bipyridinmolekülen koordinieren zwei *tert*-Butylacetylidanionen an das Silbergerüst. Sie überspannen jeweils ein Dreieck aus zwei äußeren Silberionen und dem Zentralion in entgegengesetzter Position. Das Silbergerüst im $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_4]^{4+}$ ist aus vier eckenverknüpften Dreiecken zusammengesetzt. Die Silberabstände liegen zwischen 2,813(1) und 3,242(1) Å. Die sechs Bipyridinmoleküle koordinieren an jeweils ein Silberion auf entgegengesetzten Seiten des Clusters mit einem Winkel von ca. 75 ° zur Ebene des Silbergerüsts. Außerdem überspannen noch vier *tert*-Butylacetylidanionen jeweils eines der Dreiecke des Silberkäfigs, wobei zwei Anionen von oben an den Silberkäfig koordinieren und zwei von unten.

Beide Silber-Bipyridin-Cluster sind in größeren Mengen herstellbar und in organischen Lösungsmitteln löslich.

2.2.2. $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2]^{3+}$ mit Keggin-Anionen

Bei der Überschichtung von $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4]_3$ in DCM mit dem Keggin-Anion $\alpha\text{-}(\text{nBu}_4\text{N})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ in AN wuchsen nach einigen Tagen farblose Prismen der Verbindungen $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ **9**. Unter den gleichen Versuchsbedingungen kristallisierte aus der Kombination von $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2]^{3+}$ und $(\text{nBu}_4\text{N})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ die Verbindung $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ **10** in Form hellgelber Prismen aus. Die Farbe der Kristalle beruht auf der Farbe des Polyoxometallats $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (der Silbercluster ist farblos). Aufgrund der annähernd gleichen Ionenradien von Wolfram und Molybdän, sind die identisch aufgebauten Polyanionen, d.h. Keggin-Typ mit gleichem Heteroatom im Zentrum, fast gleich groß und die Verbindungen **9** und **10** sind isostrukturell.

Tabelle 2.7.: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **9** und **10** (vollständige Daten im Anhang A.9 und A.10).

Verbindung	9	10
Summenformel	$\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{Ag}_5\text{N}_8\text{O}_{40}\text{PW}_{12}$	$\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{Ag}_5\text{Mo}_{12}\text{N}_8\text{O}_{40}\text{P}$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_1/n$ (Nr. 14)	$\text{P}2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten		
$a / \text{Å}$	13,712(2)	13,660(2)
$b / \text{Å}$	19,777(2)	19,730(3)
$c / \text{Å}$	15,242(2)	15,135(2)
$\beta / ^\circ$	110,943(1)	110,454(2)
$V / \text{Å}^3$	3860(1)	3822(1)
Z	2	2
R_1 (I>2(I))	0,0829	0,0617
w R_2 (I>2(I))	0,1689	0,1253
R_1 (alle Daten)	0,0962	0,0718
w R_2 (alle Daten)	0,1733	0,1289

Strukturbeschreibung

9 und **10** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/n$ (Nr. 14) mit zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle. Wie aus dem Vergleich der kristallographischen Parameter in Tabelle 2.7 hervorgeht, sind die Gitterparameter für **10** im Mittel 0,5% kleiner

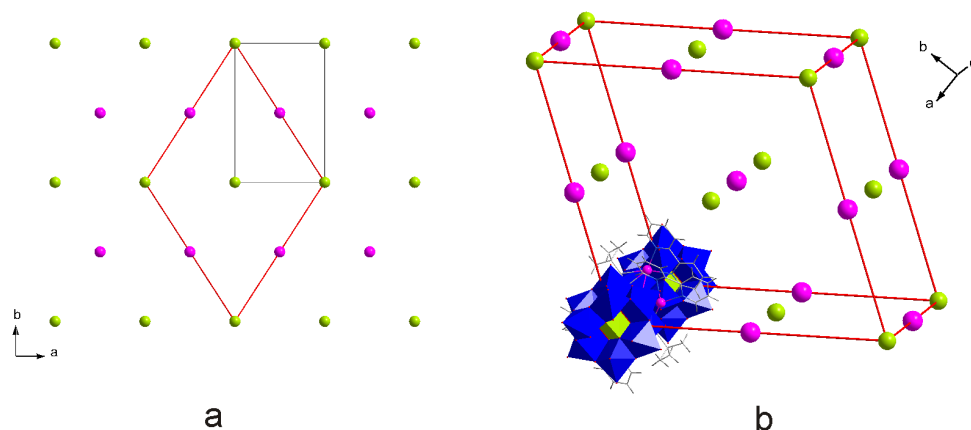


Abbildung 2.32.: (a) Projektion der Kristallstruktur von **9** und **10** entlang [001]. Die Silbercluster sind als rosa Kugeln, die Keggin-Anionen als grüne Kugeln dargestellt. Die Einheitszelle ist in grau eingezeichnet, die Einheitszelle der NaCl-Packung ist in rot markiert und in (b) perspektivisch gezeichnet.

als die von **9** und **10** sind 1:1 Verbindungen, deren Packung auf einen verzerrten NaCl-Typ reduziert werden kann (siehe Abbildung 2.32). Jeder kationische Baustein ist von sechs Keggin-Anionen in Form eines gestauchten Oktaeders umgeben und entsprechend jedes Polyanion von sechs Silber-Bipyridin-Clustern. Beide Koordinationspolyeder weisen eine Stauchung entlang der *c*-Achse auf, durch die der Abstand zu den axial angeordneten Gegenionen um 40% kürzer ist als der zu den Äquatorialen. In Abbildung 2.33 ist eine schematische Darstellung der oktaedrischen Koordination um einen Silbercluster gezeigt. Die Stauchung der Kochsalzstruktur ist bedingt durch die Anordnung der Silberbausteine. Die Form des $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2]^{3+}$ Clusters gleicht einer Scheibe. In **9** und **10** sind die Silbercluster so angeordnet, dass die axialen Polyoxometallate näher an den Silbercluster koordinieren können (an der Ober- und Unterseite der Scheibe) als die äquatorialen Anionen, die durch die Ligandensphäre auf Distanz gehalten werden. Die Silbercluster sind außerdem so ausgerichtet, dass die Bipyridinringe des einen Clusters parallel zu denen des Nachbarclusters liegen. In Abbildung 2.34 ist diese Ausrichtung durch schwarze Doppelpfeile verdeutlicht. Der Abstand zwischen den Bipyridineinheiten innerhalb eines Clusters entspricht mit 3,5 - 4,0 Å dem Abstand zu den Bipyridinsystemen benachbarter Silbercluster.

Der Silbercluster verändert seine Struktur passend zur Ausrichtung in der Intercluster-Verbindung, so dass die benachbarten Bipyridinsysteme eine zueinander passende Ver-

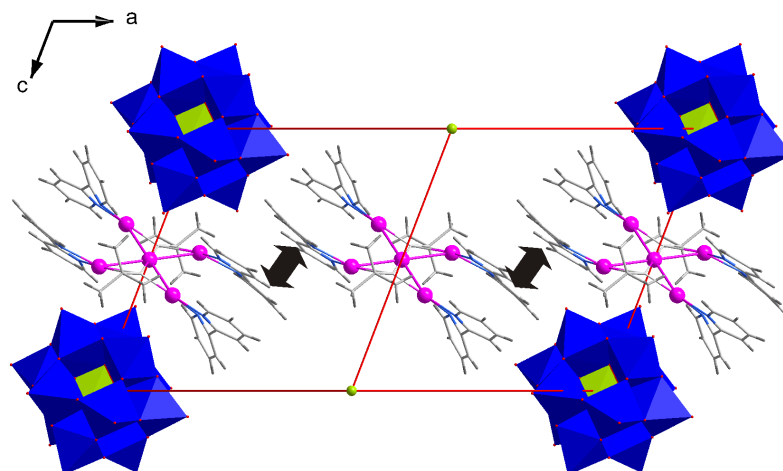


Abbildung 2.33.: Ausrichtung der Bipyridinliganden in **9** und **10**. Die aromatischen Wechselwirkungen sind durch schwarze Doppelpfeile symbolisiert.

drehung ihrer Pyridinringe von 167° einnehmen und sich der Winkel zwischen der Ebene des Silberkäfigs und der Ebene der Bipyridinliganden auf ca. 46° verringert. Die Bipyridinsysteme, die in Richtung der Polyoxometallate zeigen, sind deutlich fehlgeordnet. Der Torsionswinkel zwischen diesen Pyridinringen weicht mit ca. 150° deutlich vom Idealwert ab.

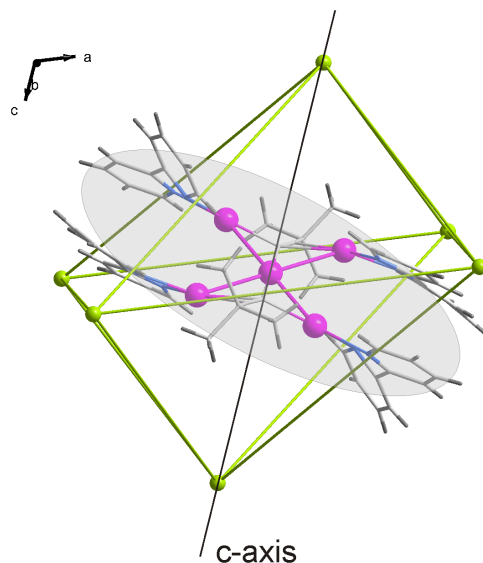


Abbildung 2.34.: Schematische Darstellung der Koordinationssphäre der Silbercluster durch die Polyoxometallate (grüne Kugeln) in **9** und **10**.

Charakterisierung

9 und **10** weisen max. 1,6% freies Volumen auf, das sich auf viele kleine Hohlräume in der Struktur verteilt. Wie schon bei Verbindung **1**, konnte auch von **9** ein Einkristall röntgenographisch untersucht werden, der zuvor aus der Mutterlösung entnommen und getrocknet wurde. Die Verfeinerung zeigt eine fast unveränderte Struktur mit der gleichen Stauchung der Koordinationspolyeder, wie sie auch in einem „nassen“ Kristall zu finden ist. Das freie Volumen des „trockenen“ Kristalls berechnet sich auf 1,7% und verteilt sich ebenfalls auf viele kleine Hohlräume. Eine vergleichende Tabelle ist im Anhang A.9 zu finden.

9 kann in größeren Mengen synthetisiert werden, so dass auch pulverdiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt werden konnten. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Intercluster-Verbindungen mit Silberbausteinen, bleibt die Kristallinität von **9** soweit erhalten, dass eine Auswertung des Pulverdiffraktogramms nach der LeBail-Methode folgende Gitterparameter ergab: $a = 13,751$, $b = 19,842$ und $c = 15,306 \text{ \AA}$ mit $\beta = 111,239^\circ$ (siehe Abbildung 2.35). Die errechnete Zelle weicht nur um max 0,4% von der Zelle ab, die aus den Einkristalldaten des „trockenen“ Kristalls ermittelt wurde.

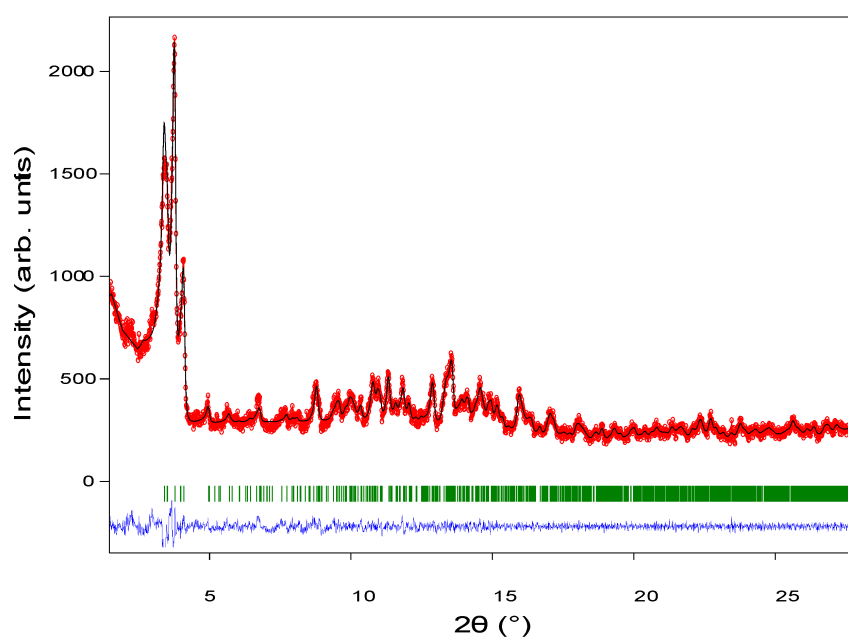


Abbildung 2.35.: Pulverdiffraktogramm von **9** (rot) mit Intensitätsanpassung nach LeBail (schwarz).

2.2.3. $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4]^{4+}$ mit Keggin-Anionen

Sowohl bei der Kombination von $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4][\text{BF}_4]_4$ in DCM mit $(^n\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ in AN, als auch bei der Kombination des Silberclusters mit $(^n\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ unter den selben Bedingungen entstanden Intercluster-Verbindungen. $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ **11** und $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2][\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ **12** kristallisierten beide in Form gelber Plättchen, deren Farbe durch die verwendeten Polyoxometallate hervorgerufen wird. **11** und **12** sind isostrukturell, da auch hier die Polyoxometallate fast gleich groß sind.

Tabelle 2.8.: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **11** und **12** (vollständige Daten im Anhang A.11 und A.12).

Verbindung	11 · 3 DMF	12 · 2 DMF
Summenformel	$\text{C}_{90}\text{H}_{84}\text{Ag}_8\text{N}_{14}\text{O}_{43}\text{SiW}_{12}$	$\text{C}_{90}\text{H}_{96}\text{Ag}_8\text{Mo}_{12}\text{N}_{14}\text{O}_{42}\text{Si}$
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)	$\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten		
$a / \text{Å}$	13,906(1)	13,898(1)
$b / \text{Å}$	16,414(1)	16,393(1)
$c / \text{Å}$	16,981(1)	17,002(1)
$\alpha / ^\circ$	73,827(1)	73,563(1)
$\beta / ^\circ$	68,511(1)	68,405(1)
$\gamma / ^\circ$	66,665(1)	66,595(1)
$V / \text{Å}^3$	3271(1)	3263(1)
Z	1	1
R_1 (I>2(I))	0,0592	0,1007
w R_2 (I>2(I))	0,1354	0,2301
R_1 (alle Daten)	0,0785	0,1031
w R_2 (alle Daten)	0,1430	0,2343

Strukturbeschreibung

11 und **12** kristallisieren triklin in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2) mit einer Formeleinheit pro Einheitszelle. Die kristallographischen Parameter sind in Tabelle 2.8 gegenübergestellt. Das Anion-zu-Kation-Verhältnis beträgt bei beiden Verbindungen 1:1. Beide

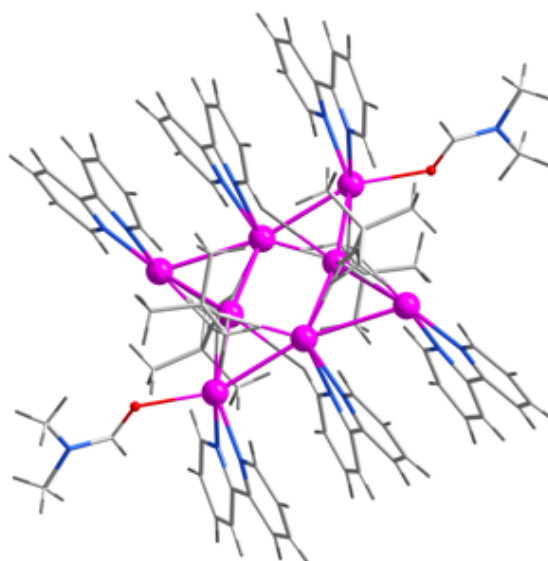


Abbildung 2.36.: Molekülstruktur des $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2]^{4+}$ Clusters.

Bausteine sind achtfach koordiniert und die Packung kann von einem verzerrten CsCl-Typ abgeleitet werden. Der kationische Baustein ist ein Silber-Bipyridin-Cluster, der im Vergleich zum eingesetzten Cluster zwei zusätzlich DMF-Moleküle in entgegengesetzten Positionen an den Silberkäfig gebunden hat, wie in Abbildung 2.36 dargestellt ist.

Die Silbercluster sind in **11** und **12** ebenfalls so ausgerichtet, dass der Abstand zwischen den Bipyridineinheiten benachbarter Cluster in der selben Größenordnung liegt, wie der intramolekulare Abstand der Ringsysteme. Diese π/π -Wechselwirkung ist in Abbildung 2.37 durch schwarze Doppelpfeile symbolisiert.

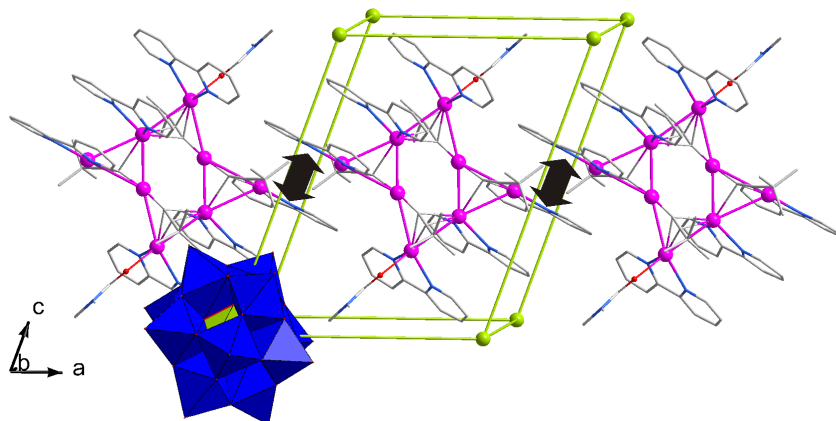


Abbildung 2.37.: Ausrichtung der Bipyridinliganden in **11** und **12**. Die π/π -Wechselwirkungen zwischen den Ringsystemen sind durch schwarze Doppelpfeile symbolisiert. Die Keggin-Anionen sind als grüne Kugeln und die CsCl-Einheitszelle in grün gezeichnet.

Charakterisierung

Im Gegensatz zu den Verbindungen mit $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2]^{3+}$ und Keggin-Anionen, weisen **11** und **12** ein freies Volumen von 16,7% auf. Die Einkristallstrukturanalyse von „getrockneten“ Kristallen von **11** zeigt, trotz des hohen Anteils an freiem Volumen, eine gute Kristallinität. Bei der Verfeinerung der Daten in der selben kristallographischen Aufstellung wie bei einem „nassen“ Kristall, war es möglich die Schweratomlagen (Ag, W und Si) in $P\bar{1}$ zu verfeinern. Eine Zuordnung der Leichtatome auf kristallographisch eindeutige Positionen war dagegen nicht möglich. Für die komplette Strukturlösung musste die Symmetrie auf P1 erniedrigt werden. In dieser Raumgruppe wurden die Moleküle sowie die Packung komplett gelöst (vergleichende Tabelle in Anhang A.11). Die nachträgliche Suche nach fehlender Symmetrie mit Hilfe des Programms PLATON^[31] ergibt ein fehlendes Inversionszentrum, d.h. die Raumgruppe P1. Trotzdem war auch ein nachträglicher Lösungsversuch in $P\bar{1}$ nicht möglich, da die Bipyridinsysteme im „trockenen“ Kristall zu fehlgeordnet für die Ausbildung des Inversionszentrums sind. Die Packung der Bausteine des „trockenen“ Kristalls entspricht der des „Nassen“, sowie auch die Koordinationspolyeder um die Bausteine. Das freie Volumen in der „trockenen“ Struktur berechnet sich auf 12,3%.

2.2.4. Intercluster-Verbindungen mit bisher unbekanntem Silber-Bipyridin-Clustern

Die Silber-Bipyridin-Cluster zeigen in einigen Kristallisationen Umwandlungsreaktionen zu bisher unbekanntem Clustern. Im Folgenden werden drei Intercluster-Verbindungen vorgestellt, die neue Silberbausteine enthalten.

$[\text{Ag}_6(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ **13** enthält einen Silbercluster, in dem die Silberionen zu zwei, über die Spitzen verknüpften Dreiecken verbunden sind. Die Verbindung kristallisierte bei der direkten Mischung einer Lösung von

$[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4]_3$ in AN mit einer Lösung von $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ ebenfalls in AN in Form gelber Plättchen.

In den Verbindungen $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_{10}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]$ **14** und

$[\text{Ag}_8(\text{bipy})_{10}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ **15** öffnete sich der eingesetzte

$[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_4][\text{BF}_4]_4$ Cluster, so dass $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_{10}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2]^{6+}$ eine Kette aus Silberionen enthält. **14** und **15** sind isostrukturelle Verbindungen, die bei der Übersichtung von $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_4][\text{BF}_4]_4$ in AN mit $(^n\text{Bu}_4\text{N})_6[\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]$ in DMF bzw. $\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ in EtOH auskristallisierten.

Strukturbeschreibung

13 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle (siehe Tabelle 2.9). Die Struktur enthält das Keggin-Anion $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ in unveränderter Form und einen bisher unbekanntem Silber-Bipyridin-Cluster im Verhältnis 1:1. Jeder kationische Baustein ist von acht Polyoxometallaten in Form eines verzerrten Würfels umgeben und entsprechend jedes Polyanion von acht Silberclustern. Die Packung kann von einem verzerrten CsCl-Typ abgeleitet werden, wie in Abbildung 2.38 dargestellt ist.

Im Silbercluster $[\text{Ag}_6(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2]^{4+}$ sind die Silberionen zu zwei Dreiecken angeordnet mit Kantenlängen zwischen 2,750(2) - 2,967(2) Å. Diese Dreiecke sind über ihre Spitzen durch eine weitere, längere Silberbindung von 3,373(2) Å verbunden. Wie in Abbildung 2.39 abgebildet ist, liegen die Dreiecke spiegelbildlich und fast eben zueinander. An jedes Silberion bindet ein Bipyridinmolekül und jedes Dreieck wird von einem *tert*-Butylacetylidanion überspannt. In entgegengesetzten Positionen koordinieren zwei AN-Moleküle an jeweils eine Silberion eines der Dreiecke. $[\text{Ag}_6(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2]^{4+}$ trägt eine Gesamtladung von 4+.

Zwischen dem $[\text{Ag}_6(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2]^{4+}$ Cluster und dem $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ Anion existiert ein sehr kurzer Ag-O-Abstand von 2,74(1) Å, der gleich lang wie die Ag-O-

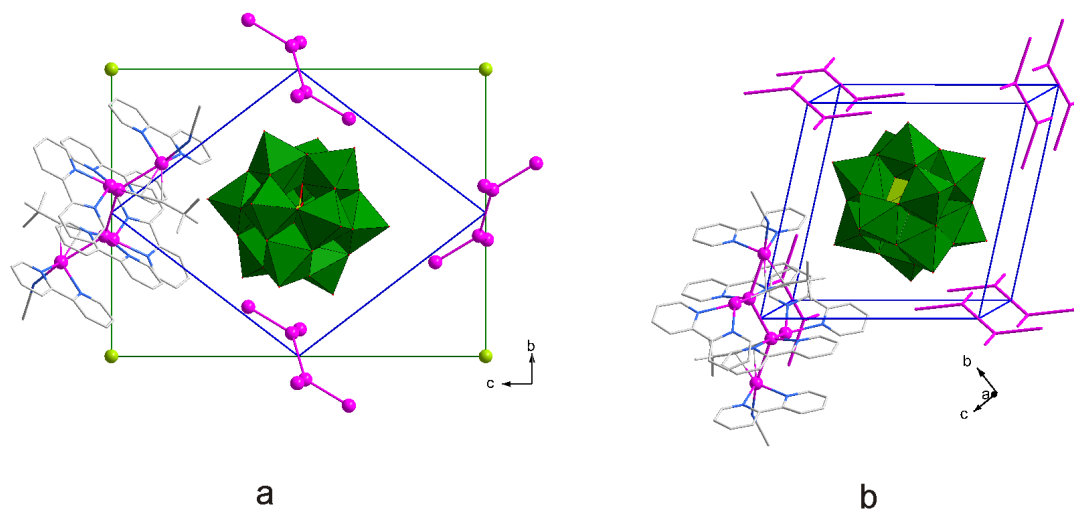


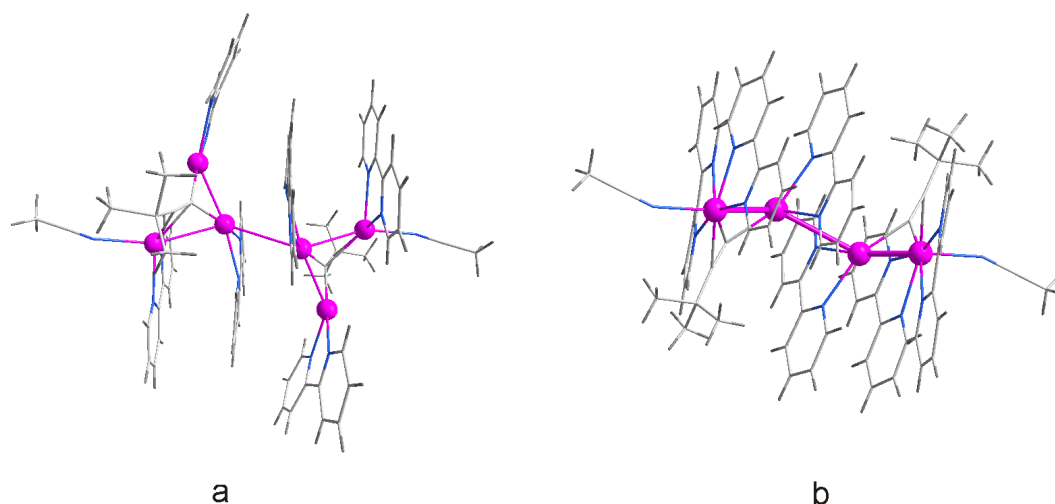
Abbildung 2.38.: u

nd perspektivische Darstellung der Einheitszelle des CsCl-Typs.](a) Kristallstruktur von **13** entlang [100] (die Polyoxometallate sind als grüne Kugeln dargestellt, die Silbercluster nur durch ihr Silbergerüst. (b) Perspektivische Darstellung der Einheitszelle des CsCl-Typs.

Bindungen in **4**, **6** und **7** ist. Außerdem ist auch in **13** eine Ausrichtung der Bipyridinmoleküle zu sehen (Abbildung 2.40), die zu einem Abstand von 3,87(2) - 3,93(2) Å zwischen den Bipyridinsystemen benachbarter Silbercluster führt. Dieser intermolekulare Abstand entspricht den Abständen, die in **9** - **12** gefunden wurden.

Tabelle 2.9.: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **13** (vollständige Daten im Anhang A.13).

Verbindung	13
Summenformel	$C_{76}H_{72}Ag_6Mo_{12}N_{14}O_{40}Si$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	
$a / \text{Å}$	14,599(1)
$b / \text{Å}$	16,147(1)
$c / \text{Å}$	21,663(2)
$\beta / ^\circ$	103,439(1)
$V / \text{Å}^3$	4967(1)
Z	2
R_1 (I>2(I))	0,0642
w R_2 (I>2(I))	0,1455
R_1 (alle Daten)	0,0742
w R_2 (alle Daten)	0,1570

**Abbildung 2.39.:** Molekülstruktur des $[Ag_6(bipy)_6(C \equiv C^tBu)_2]^{4+}$ Clusters, wie er in **13** vorliegt (a) von oben und (b) von der Seite.

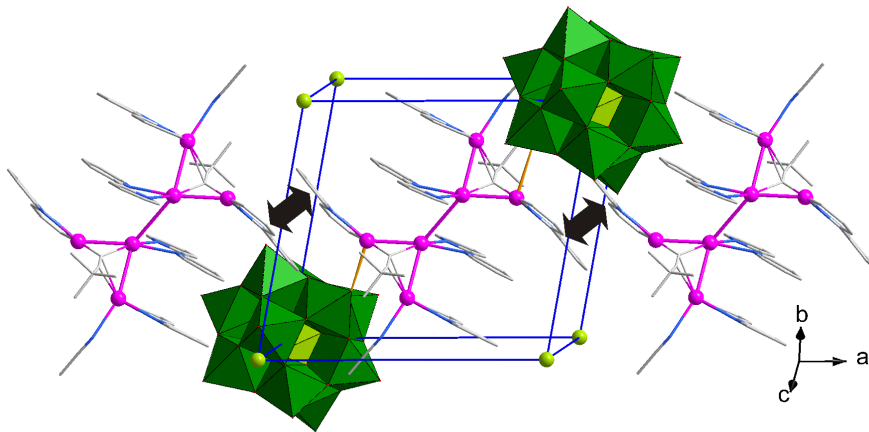


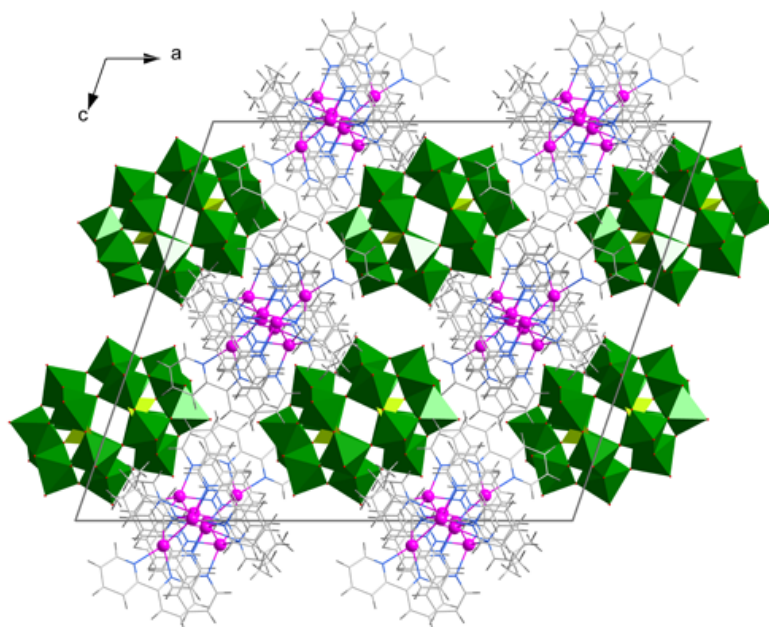
Abbildung 2.40.: Ausrichtung der Bipyridinliganden in **13**. Die aromatischen Wechselwirkungen zwischen den Ringsystemen sind durch schwarze Doppelpfeile symbolisiert. Die Keggin-Anionen sind als grüne Kugeln und die Einheitszelle des CsCl-Typs in blau gezeichnet.

14 und **15** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit vier Formeleinheiten pro Einheitszelle. Eine Gegenüberstellung der kristallographischen Parameter ist in Tabelle 2.10 gegeben. Beide Strukturen werden aus dem entsprechenden Wells-Dawson-Anion in unveränderter Form und dem gleichen Silber-Bipyridin-Cluster aufgebaut. In Abbildung 2.41 ist die Packung dieser 1:1 Verbindungen dargestellt. Jeder kationische Baustein ist von acht Anionen verzerrt würfelförmig umgeben, und entsprechend jedes Anion von acht Silberclustern, so dass die Packung auf einen verzerrten CsCl-Typ reduziert werden kann.

Die Struktur des neu gebildeten Silberclusters lässt sich als eine Kette von acht Silberionen beschreiben, die durch direkte Ag-Ag-Bindungen und durch Bipyridinmoleküle verbunden sind. In Abbildung 2.42 ist zu sehen, dass die Abstände zwischen den durch Bipyridin verbrückten Silberionen mit 3,343(6) und 3,963(4) Å deutlich länger sind als die direkten Ag-Ag-Bindungen der restlichen Silberionen (2,760(3) - 3,018(4) Å). Die Ligandensphäre besteht aus den vier verbrückenden und sechs weiteren Bipyridinmolekülen, sowie zwei *tert*-Butylacetylidanionen, die jeweils drei Silberionen überbrücken. Wie schon in den zuvor vorgestellten Intercluster-Verbindungen mit Silber-Bipyridin-Clustern, finden sich auch **14** und **15** sehr kurze Abstände zwischen den Silberclustern (3,512(4) Å), die in Abbildung 2.43 durch schwarze Doppelpfeile hervorgehoben sind. Diese Abstände ermöglichen sowohl π/π -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Liganden als auch d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen zwischen den Silberionen.

Tabelle 2.10.: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **14** und **15** (vollständige Daten im Anhang A.14 und A.15).

Verbindung	14 · 1 DMF · 1 AN	15 · 2 AN
Summenformel	$C_{122}H_{116}Ag_8Mo_{18}N_{24}O_{64}S_2$	$C_{118}H_{107}Ag_8N_{23}O_{62}P_2W_{18}$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)	C2/c (Nr. 15)
Gitterkonstanten		
$a / \text{Å}$	33,918(6)	33,841(3)
$b / \text{Å}$	18,050(3)	18,068(1)
$c / \text{Å}$	28,723(5)	28,347(2)
$\beta / ^\circ$	109,110(2)	109,378(1)
$V / \text{Å}^3$	16615(5)	16351(1)
Z	4	4
R_1 (I>2(I))	0,0602	0,0544
w R_2 (I>2(I))	0,1625	0,1410
R_1 (alle Daten)	0,0831	0,0742
w R_2 (alle Daten)	0,1881	0,1629

**Abbildung 2.41.:** Darstellung der Einheitszelle aus **14** und **15** entlang [010].

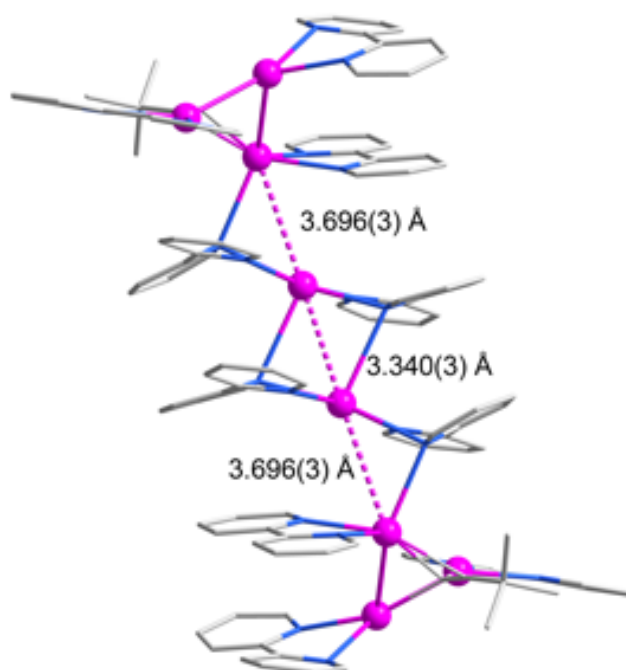


Abbildung 2.42.: Molekülstruktur des $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_{10}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2]^{6+}$ Clusters in **14** und **15** mit Angabe der Ag-Ag-Abstände.

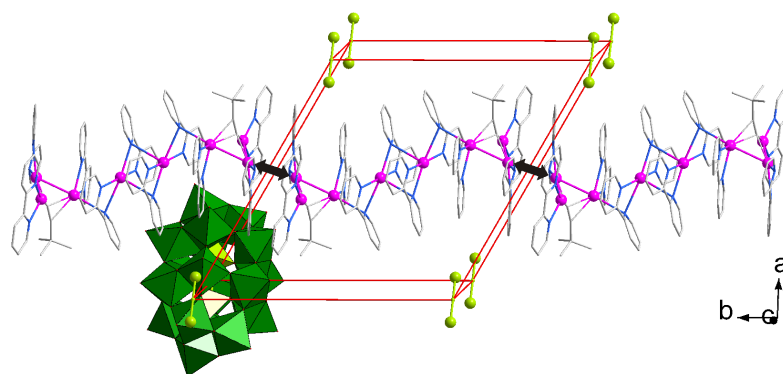


Abbildung 2.43.: Ausrichtung der Silbercluster in **14** und **15**. Die kurzen Abstände zwischen den Clustern sind durch schwarze Doppelpfeile symbolisiert. Die Keggin-Anionen sind als grüne Kugeln und die CsCl-Einheitszelle in rot gezeichnet.

Charakterisierung

13 weist 1% freies Volumen auf, das sich auf viele kleine Hohlräume verteilt, wogegen **14** und **15** 19,2% freies Volumen enthalten.

Die Einkristallstrukturanalyse eines „trockenen“ Kristalls von **13** ergibt eine unveränderte Struktur. Dank der dichten Packung und der zusätzlichen Stabilisierung durch die Ag-O-Bindungen und die π/π -Wechselwirkungen bleibt die Struktur auch nach dem Trocknen stabil. Eine Gegenüberstellung der kristallographischen Parameter ist im Anhang A.13 zu finden.

2.2.5. Eine eindimensional verknüpfte Intercluster-Verbindung mit Silber-Bipyridin-Clustern

$[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4]_3$ wandelte sich bei der Überschichtung mit $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ im System DCM/DMF zu einem Ag_6 Cluster um, der mit dem Polyoxometallat in der kettenförmigen Verbindung $\{[\text{Ag}_6(\text{bipy})_4(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})][\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\}_n$ **16** auskristallisiert.

Strukturbeschreibung

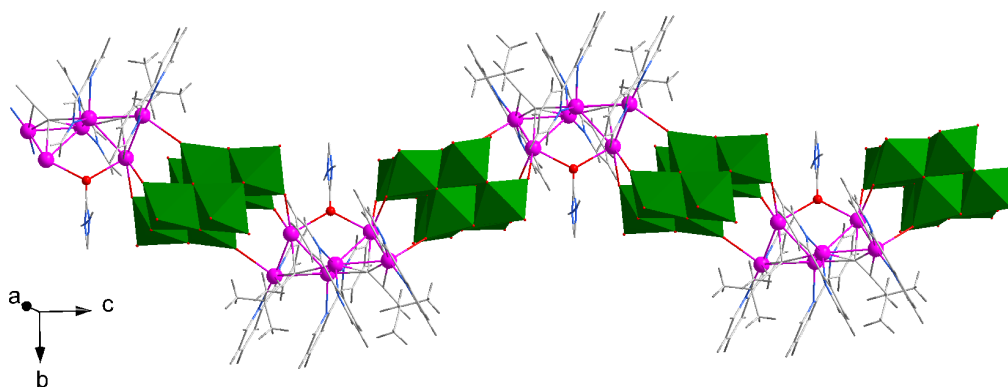


Abbildung 2.44.: Struktur der Intercluster-Kette in **16**. Das Polyoxometallat ist in Polyederdarstellung gezeichnet.

16 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit vier Formeleinheiten pro Einheitszelle (siehe Tabelle 2.11). Die Struktur ist ausschließlich aus der Intercluster-Kette $\{[\text{Ag}_6(\text{bipy})_4(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})][\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\}_n$ aufgebaut, die in Abbildung 2.44 gezeichnet ist. Die Packung der Ketten kann als eine hexagonale Stabpackung entlang $[001]$ beschrieben werden, die um ca. 5% von der ideal-hexagonalen Stabpackung abweicht (Berechnungen wie in Kapitel 2.1.6). Abbildung 2.45 (a) zeigt diese Stabpackung.

Die $\{[\text{Ag}_6(\text{bipy})_4(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})][\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\}_n$ Kette enthält eine alternierenden Abfolge von kationischen und anionischen Bausteinen. Die Intercluster-Ketten sind parallel und zueinander versetzt angeordnet, so dass die Silbercluster von einem verzerrten Würfel aus Anionen umgeben sind. Die Abstände zu den direkt verbundenen Polyoxometallaten sind kleiner als zu denen der Nachbarketten. Diese Koordination ist in Abbildung 2.45(b) durch rote Linien hervorgehoben. Die Polyoxometallate sind

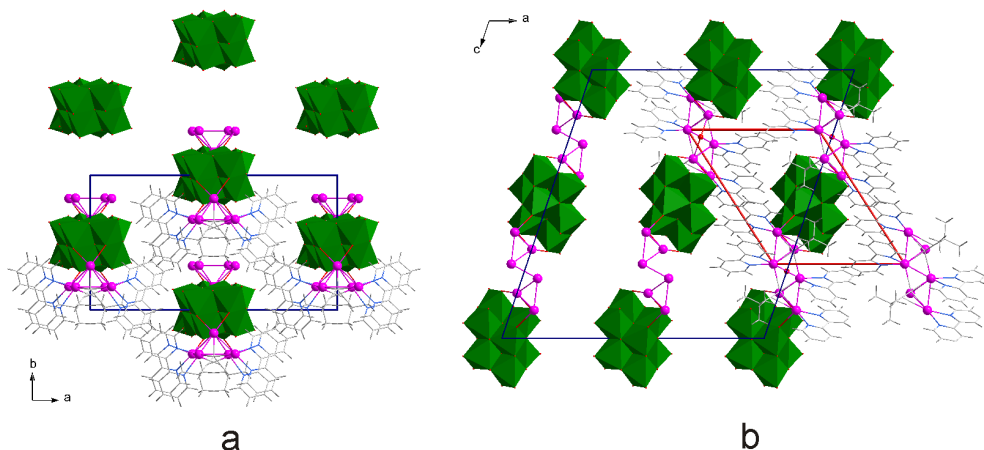


Abbildung 2.45.: (a) Stabpackung von **16** entlang [001] mit Elementarzelle in blau. (b) Darstellung der Einheitszelle (blau) entlang [010] mit Koordinationswürfel der Silberionen um das Polyanion in rot.

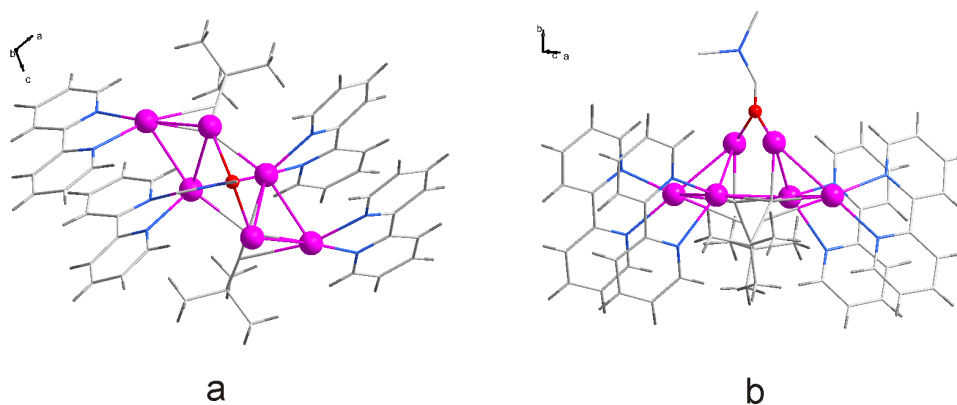
ihrerseits von acht Silberclustern umgeben.

Die Ketten sind leicht gezackt und die Bausteine sind durch je sechs direkte Ag-O-Bindungen im Abstand von 2,334(7) - 2,548(8) Å verbunden. Der Silber-Bipyridin-Cluster ist aus sechs Silberionen aufgebaut, die zu zwei Dreiecken angeordnet sind. Die Ag-Ag-Bindungslängen liegen zwischen 2,747(1) und 3,027(1) Å. Wie in Abbildung 2.46 zu sehen ist, werden die Dreiecke von einem DMF-Molekül überbrückt. Die Ligandensphäre des Clusters setzt sich aus vier Bipyridinmolekülen und zwei *tert*-Butylacetylidanionen zusammen.

Auch in **16** können neben den direkten Ag-O-Mo-Brücken π/π -Wechselwirkungen zwischen den Clustern benachbarter Ketten lokalisiert werden (vgl. 2.47 schwarze Pfeile). Der intramolekulare Abstand zwischen den Bipyridinmolekülen ist mit 3,50(1) - 3,75(1) Å nur geringfügig kürzer als der intermolekulare Abstand mit 3,58(2) - 4,09(1) Å

Tabelle 2.11.: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **16** (vollständige Daten im Anhang A.16).

Verbindung	16 · 1 DMF
Summenformel	C ₁₁₂ H ₁₀₀ Ag ₁₂ Mo ₁₆ N ₂₀ O ₅₄
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Gitterkonstanten	
<i>a</i> / Å	23,986(2)
<i>b</i> / Å	12,391(1)
<i>c</i> / Å	25,891(2)
β / °	108,593(1)
<i>V</i> / Å ³	7393(1)
<i>Z</i>	4
<i>R</i> ₁ (I>2(I))	0,0513
w <i>R</i> ₂ (I>2(I))	0,1307
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0,0653
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0,1461

**Abbildung 2.46.:** Molekülstruktur des Silber-Bipyridin-Cluster aus **16**.

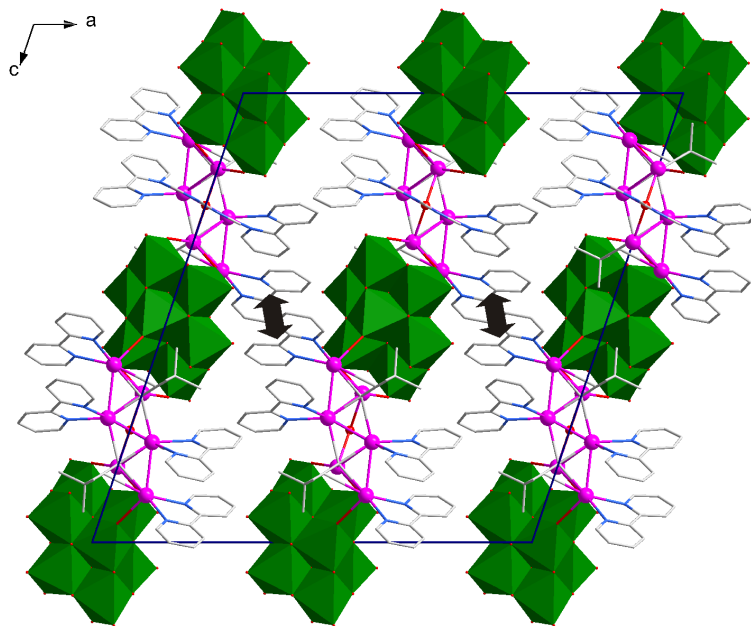


Abbildung 2.47.: Einheitszelle von **16**. Die Wechselwirkungen zwischen den Silberclustern ist durch schwarze Doppelpfeile verdeutlicht.

Charakterisierung

Das freie Volumen von **16** berechnet sich zu 3,3%. Die Auswertung der kristallographischen Daten eines „trockenen“ Kristalls zeigt keine Veränderung in der Struktur und ein freies Volumen von 3,2%.

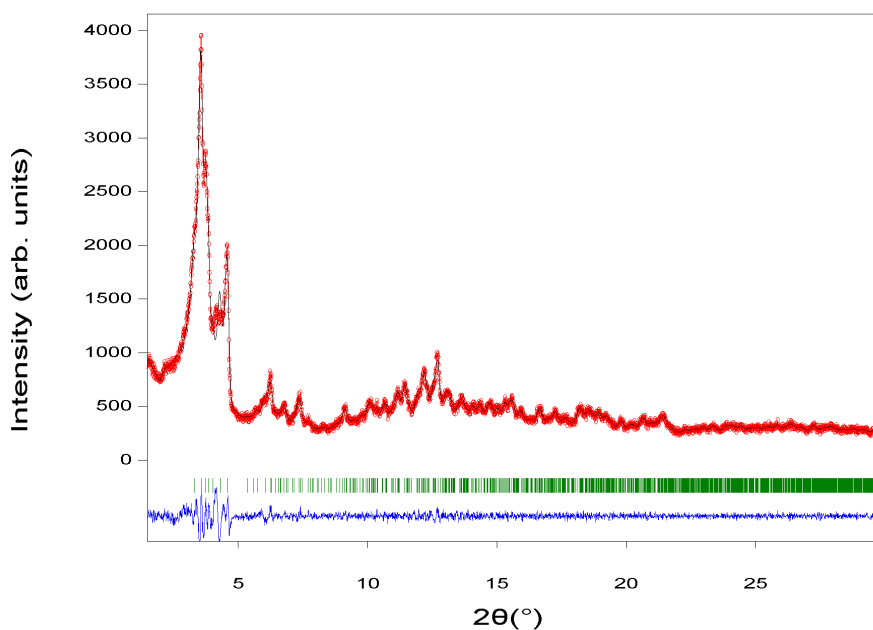


Abbildung 2.48.: Pulverdiffraktogramm von **16** (rot) mit Intensitätsanpassung nach LeBail (schwarz).

Neben der Einkristalldiffraktometrie konnte von **16** auch ein Pulverdiffraktogramm gemessen werden, das eine ähnlich gute Kristallinität aufweist, wie das von **9** (siehe Abbildung 2.48). Die Auswertung nach der LeBail-Methode ergibt in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ die Gitterparameter $a = 23,984$, $b = 12,401$, $c = 25,910$ Å mit $\beta = 108,632^\circ$.

2.2.6. Zusammenfassende Betrachtung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass Intercluster-Verbindungen aus Silber-Bipyridin-Clustern und Polyoxometallaten in einkristalliner Form synthetisiert werden können. Sowohl die Anordnung der unveränderten Bausteine im Festkörper, als auch die der neu gebildeten Bausteine erfolgt hauptsächlich nach ionischen Packungsmotiven. Hierbei wird ein Kation-zu-Anion-Verhältnis von 1:1 bevorzugt, wodurch die erhaltenen Strukturen vor allem auf den NaCl- und den CsCl-Typ zurückgeführt werden können. Auch in der polymeren Verbindung **16** entspricht die Koordinationsgeometrien denen im CsCl. Die Bevorzugung von AB Strukturen wird vor allem bei den Verbindungen **13** - **16** deutlich. Die eingesetzten Cluster wandeln sich so um, dass der Betrag ihrer positiven Ladung dem der Anionen entspricht und sich somit 1:1 Verbindungen ausbilden.

Die Einbindung von aromatischen Wechselwirkungen zwischen den Silberclustern hat eine spezielle Anordnung dieser Bausteine in der Kristallstruktur zur Folge, die sowohl die entstandenen ionischen Packungen als auch die polymere Struktur zusätzlich zu den Coloumb-Wechselwirkungen beeinflusst. Die Pulverdiffraktogramme zeigen, dass die Intercluster-Verbindungen mit Silber-Bipyridin-Clustern deutlich robuster gegenüber mechanischer Behandlung sind, als Verbindungen, die Silber-Alkinyl-Bausteine enthalten.

2.3. Verbindungen mit Goldkomplexen und Polyoxometallaten

2.3.1. Einleitung

Der erste Ansatz zur Synthese von Intercluster-Verbindungen basierte auf der Kombination von vorher synthetisierten, stabilen, Nanometer großen Bausteinen. Dieses Vorgehen ermöglicht die Kontrolle des Aufbaus und teilweise auch der Zusammensetzung der entstandenen Verbindungen über die Wahl der Bausteine und ihrer Kombination. Der Ansatz wurde dahingehend erweitert, dass jetzt nur noch ein Baustein, nämlich die anionischen Polyoxometallate, vorgefertigt eingesetzt wurden. Die kationischen Metallcluster wurden durch ein homogenes Gemisch verschiedener Metallcluster ersetzt. Aus diesem „Feedstock“ sollte eine für das Polyoxometallat passende kationische Einheit entstehen und als Intercluster-Verbindung auskristallisieren. Wie in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellt, konnten durch den Einsatz von polymeren Silberverbindungen große, bisher unbekannte Silbercluster gebildet und charakterisiert werden.

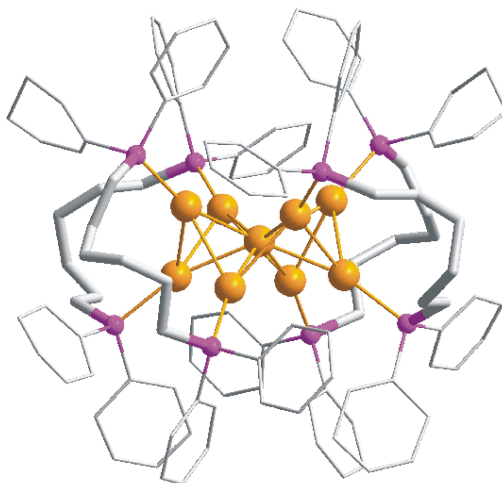


Abbildung 2.49.: Struktur des $[\text{Au}_9(\text{dpph})_4]^{3+}$ Clusters (H zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt). Die $-(\text{CH}_3)-$ Ketten sind als Röhren hervorgehoben.

Für die Kristallisation neuer, großer Goldcluster wurde die bekannte Verbindung $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ mit zweizähligen Liganden der Form $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PPh}_2$ (dppx) mit $n = 1 - 6$ umgesetzt. Das daraus resultierende Gemisch enthält verschieden große Goldcluster, die aber zu diesem Zeitpunkt nicht getrennt oder einzeln auskristallisiert, sondern nur zusammen gefällt werden können.^[40] Der so erhaltene Feststoff wurde in den Überschichtungen mit verschiedenen Polyoxometallaten eingesetzt. In den ersten

Versuchen dieser Art mit dem Liganden dp₆ph (1,6-Bis(diphenylphosphino)hexan, n = 6), konnte $[\text{Au}_9(\text{dp}_6\text{ph})_4]^{3+}$ synthetisiert und charakterisiert werden.^[22] Seine Struktur ist in Abbildung 2.49 dargestellt. Weitere Versuche mit den Liganden dp₁pm (Bis(diphenylphosphino)methan, n = 1), dp₂pe (1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, n = 2) und dp₃pp (1,3-Bis(diphenylphosphino)propan, n = 3) erzielten nicht die erwartete Ausbildung von größeren Goldclustern. Die kristallisierten Verbindungen enthielten statt dessen zwei- bzw. dreikernige Goldkomplexe, d.h. der Eduktcluster ist offenbar zu kleineren Komplexen zerfallen.

Im Folgenden werden zuerst die zweikernigen Goldkomplexe und die erhaltenen, ionischen Verbindungen mit Polyoxometallaten vorgestellt. Danach wird eine Verbindung diskutiert, die einen dreikernigen Goldkomplex enthält.

2.3.2. Zweikernige Goldkomplexe

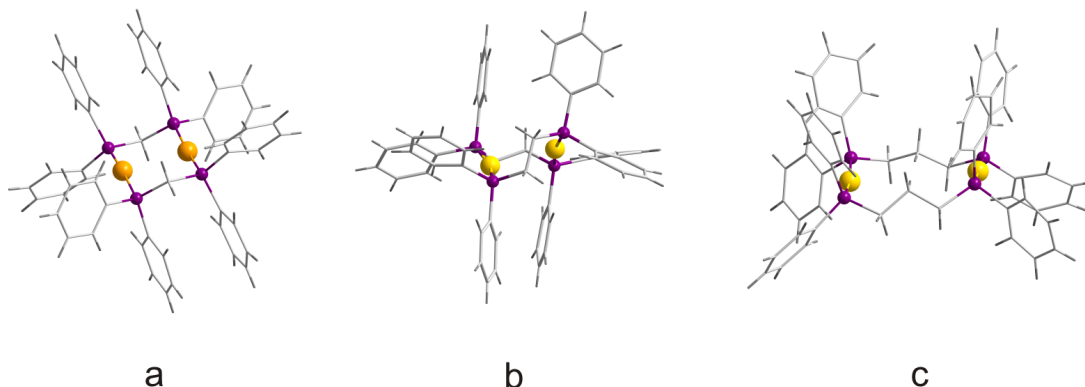


Abbildung 2.50.: Struktur der Goldkomplexe (a) $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$, (b) $[\text{Au}_2(\text{dppe})_2]^{2+}$ und (c) $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]^{2+}$.

Alle zweikernigen Goldkomplexe, die aus den modifizierten Goldclustern mit verschiedenen Polyoxometallaten auskristallisiert wurden, sind ähnlich aufgebaut. Ihre Strukturen sind in Abbildung 2.51 zusammengefasst. Die beiden Goldatome werden von zwei Phosphinliganden verbrückt. Der Abstand zwischen den Goldatomen ist von der Länge der Kohlenstoffkette des Liganden abhängig. In $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$ (2.51 a) trennt nur eine CH_2 -Gruppe die beiden Goldatome, wodurch sie einen Abstand von 2,968(1) Å einnehmen können. Dieser Abstand ist signifikant kleiner als der van der Waals Abstand. Die P-Au-P Brücke ist mit 178° annähernd linear. Beim nächst größeren Liganden dppe (2.51 b) mit zwei CH_2 -Gruppen realisiert der Komplex einen möglichst kleinen Abstand (3.068(1) Å) zwischen den Goldatomen. Die Goldatome der P-Au-P Brücken zeigen zur Mitte, wodurch die Winkel deutlich von 180° abweichen (171°). Diese Konfiguration deutet auf die anziehenden d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen^[41] zwischen den Goldatomen hin. Ein weiteres Merkmal dieses Komplexes ist seine verdrehte Konfiguration, in der die Goldatome und die P- CH_2 - CH_2 -P Ketten der verbrückenden Liganden nicht in einer Ebene liegen, wie bei $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$ oder $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]^{2+}$. Im dritten Komplex $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]^{2+}$ (2.51 c) ist die Kohlenstoffkette mit drei CH_2 -Gruppen so groß, dass der Au-Au-Abstand mit ca. 5 Å keine aurophile Wechselwirkung mehr zulässt.

Die direkte Synthese aller zweikernigen Goldkomplexe ist über $[\text{Au}_2(\text{dppx})\text{Cl}_2]^{[42]}$ oder $[\text{Au}_2(\text{dppx})_2][\text{PF}_6]_2^{[43]}$ möglich. Weiter ist es auch möglich, alle im Folgenden vorgestellten Verbindungen mit zweikernigen Goldkomplexen direkt aus diesen Edukten mit den Polyoxometallaten zu synthetisieren. Im Experimentellen Teil ist daher nur einmal

2. *Ergebnisse und Diskussion*

der generelle Verlauf der Synthese aus $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ beschrieben, ansonsten sind nur die Synthesen über den direkten Weg der zweikernigen Komplexe angegeben.

2.3.3. Verbindungen mit zweikernigen Goldkomplexen und Polyoxometallaten

Obwohl die folgenden Verbindungen aus komplexen Ionen aufgebaut werden, lassen sich ihre Kristallstrukturen von einfachen binären Strukturtypen ableiten, indem nur die Schwerpunkte der Bausteine betrachtet werden. Der größte strukturdirigierende Faktor ist bei dieser Verbindungsklasse das Kation-zu-Anion-Verhältnis, ähnlich wie bei den meisten bekannten Intercluster-Verbindungen mit Gold-Phosphin-Clustern.

Strukturbeschreibung

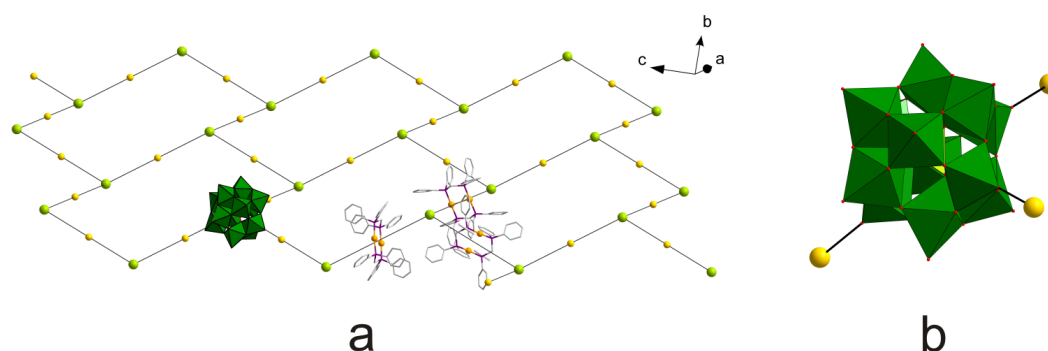


Abbildung 2.51.: (a) Kristallstruktur von **17**. Die Verwandschaft zum As₂O₃-Typ verdeutlichen die grauen Linien. Die grünen Kugeln repräsentieren den Mittelpunkt von [SMo₁₂O₄₀]³⁻, die gelben den der [Au₂(dppm)₂]²⁺ Cluster. (b) Pyramidale Anordnung der Goldkomplexe (gelb) um das Keggin-Anion.

[Au₂(dppm)₂]₃[SMo₁₂O₄₀]₂ **17** kristallisiert triklin in der Raumgruppe P $\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle (siehe Tabelle 2.12). **17** enthält den zweiwertigen Goldkomplex und das Keggin-Anion [SMo₁₂O₄₀]³⁻ in einem 3:2 Verhältnis. Dadurch wird eine Topologie generiert, die sich von einem Antityp des As₂O₃ (Claudetite)^[44] ableiten lässt. Die Keggin-Anionen sind pyramidal von drei Goldkomplexen umgeben, wobei die Mittelpunkte der Komplexe in einer Linie mit den Spitzen der [MO₆] Oktaeder liegen. Die Goldkomplexe stehen quer zum Polyoxometallat, so dass das Anion den Freiraum zwischen den Liganden der Komplexe einnehmen kann. Die sich daraus ergebende Schichtstruktur ist in Abbildung 2.51 dargestellt. Der Abstand zwischen den Schichten beträgt ca. 10 Å.

Tabelle 2.12.: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **17** und **18** (vollständige Daten im Anhang A.17 und A.18).

Verbindung	17 · 2 AN	18 · 1 AC
Summenformel	C ₇₇ H ₆₉ Au ₃ Mo ₁₂ NO ₄₀ P ₆ S	C ₅₃ H ₅₀ Au ₂ Mo ₆ O ₂₁ P ₄ Si _{0,5}
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten		
$a / \text{\AA}$	16,698(2)	14,766(8)
$b / \text{\AA}$	16,629(2)	16,234(8)
$c / \text{\AA}$	21,101(2)	16,731(9)
$\alpha / ^\circ$	93,547(2)	89,229(7)
$\beta / ^\circ$	105,042(2)	65,793(7)
$\gamma / ^\circ$	106,158(2)	86,350(7)
$V / \text{\AA}^3$	5313(1)	3650(3)
Z	2	2
R ₁ (I>2(I))	0,0801	0,1147
wR ₂ (I>2(I))	0,2032	0,3295
R ₁ (alle Daten)	0,1308	0,1409
wR ₂ (alle Daten)	0,2479	0,3554

Die Kombination von $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$ mit $\alpha\text{-}(\text{nBu}_4\text{N})_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ergibt die Verbindung $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]_2[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ **18** mit einem Verhältnis von 2:1. Die Verbindung kristallisiert ebenfalls triklin in Raumgruppe P $\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle (siehe Tabelle 2.12). Jedes Keggin-Anion ist von sechs Goldkomplexen in Form eines gestauchten Oktaeders umgeben (siehe Abbildung 2.52). Diese Oktaeder sind mit ihren Nachbaroktaedern über Kanten zu Schichten verknüpft. Die Schichten sind untereinander über die axialen Ecken der Oktaeder verknüpft. Die Struktur kann von einem verzerrten NaCl-Typ abgeleitet werden, bei dem jede zweite Schicht der Oktaederlücken unbesetzt ist und die kubisch-flächenzentrierte Anordnung der Kationenpackung erhalten bleibt. Bis heute konnte noch kein einfaches binäres Salz in dieser Struktur experimentell beobachtet werden, jedoch ist dieser neue Strukturtyp bei der globalen Erkundung der Energielandschaft von MgF₂ entdeckt und als mögliche metastabile Modifikation vorausgesagt worden.^[45]

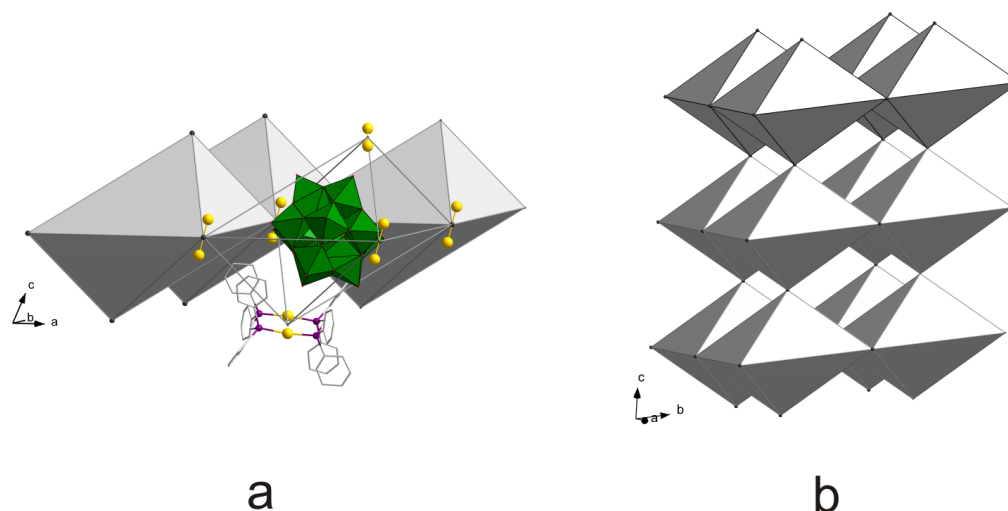


Abbildung 2.52.: Darstellung der Kristallstruktur von **18**. (a) Eine Schicht der kantenverknüpften Oktaeder (Goldkomplexe sind zur besseren Übersichtlichkeit als gelbe Hanteln dargestellt). (b) Drei Schichten der Koordinationspolyeder.

Die 1:1 Verbindung aus $[\text{Au}_2(\text{dppe})_2]^{2+}$ und dem Lindquist-Anion $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, $[\text{Au}_2(\text{dppe})_2][\text{W}_6\text{O}_{19}]$ **19**, kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Formeleinheiten in der Einheitszelle. Die wichtigsten kristallographischen Parameter sind in Tabelle 2.13 zusammengefasst. Beide Bausteine sind achtfach koordiniert, so dass sich die Struktur auf einen verzerrten CsCl-Typ reduzieren lässt. Wie in Abbildung 2.53 zu sehen ist, nehmen die Goldkomplexe eine verdrehte Konfiguration ein.

Anders verhält es sich bei der 1:1 Verbindung aus $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]^{2+}$ und dem Lindquist-Anion $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$. $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ **20** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle (vgl. Tabelle 2.13). Da der Ring $[\text{Au-P}(\text{CH}_3)_3\text{-P}]_2$ des Goldkomplexes in **19** eben ist und die Polyoxometallate in einer Linie mit den Mittelpunkten der Goldkomplexe ausgerichtet sind, ist die Struktur dichter (kleineres Zellvolumen). Die Koordination sinkt auf sechs, wodurch die Packung von einem stark verzerrten NaCl-Typ abgeleitet werden kann, verdeutlicht in Abbildung 2.54.

Tabelle 2.13.: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **19** und **20** (vollständige Daten im Anhang A.19 und A.20).

Verbindung	19 · 3 AC	20 · 1 AN
Summenformel	$C_{61}H_{66}Au_2O_{22}P_4W_6$	$C_{58}H_{58}Au_2Mo_6N_2O_{19}P_4$
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten		
$a / \text{\AA}$	12,599(1)	11,697(2)
$b / \text{\AA}$	14,607(1)	11,761(1)
$c / \text{\AA}$	19,351(1)	12,812(2)
$\alpha / ^\circ$	86,002(1)	76,312(2)
$\beta / ^\circ$	83,234(1)	73,577(2)
$\gamma / ^\circ$	82,008(1)	82,038(2)
$V / \text{\AA}^3$	3504,2(4)	1637,4(4)
Z	2	1
R_1 (I>2(I))	0,0495	0,0468
w R_2 (I>2(I))	0,1059	0,0971
R_1 (alle Daten)	0,0664	0,0610
w R_2 (alle Daten)	0,1196	0,1050

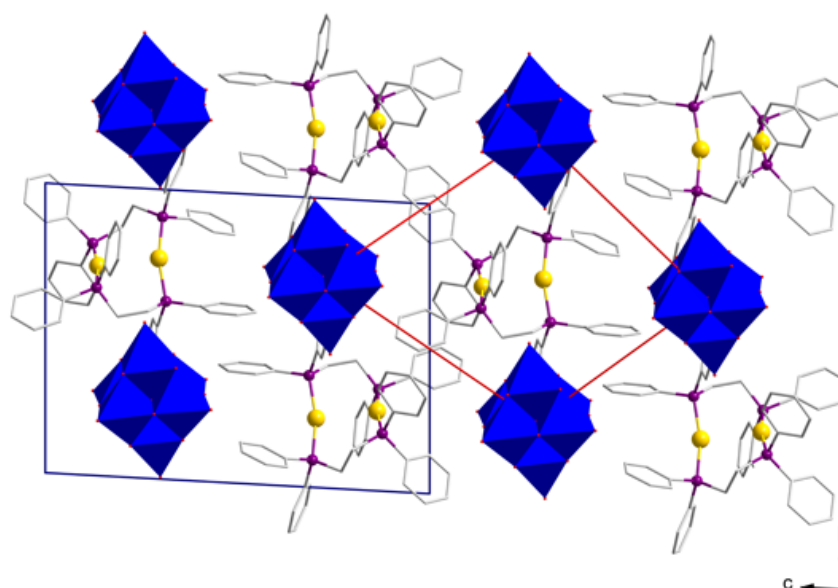


Abbildung 2.53.: Kristallstruktur von **19**. Die Elementarzelle ist in blau, die Einheitszelle des CsCl-Typs in rot hervorgehoben (H sind nicht gezeigt).

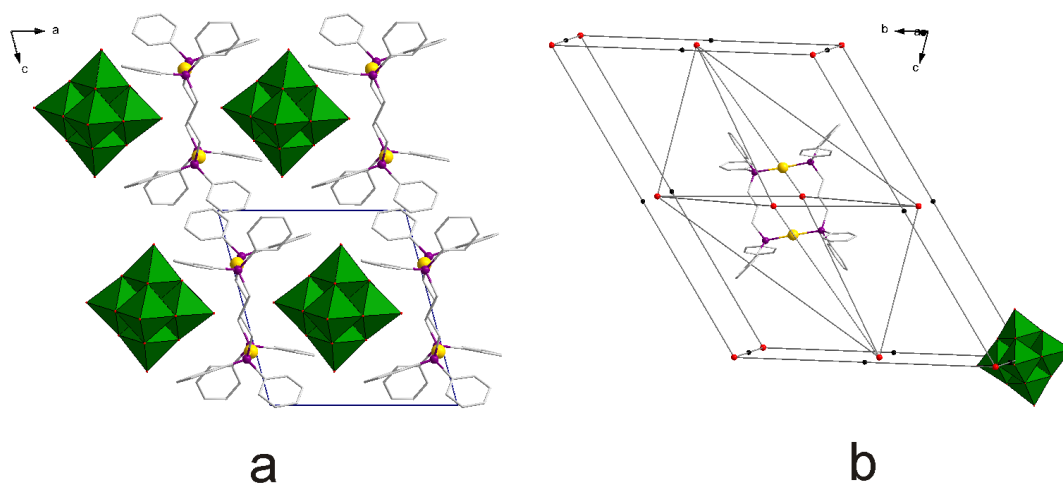


Abbildung 2.54.: (a) Darstellung der Kristallstruktur von **20** entlang $[010]$ (H nicht gezeigt). (b) Verdeutlichung der Verwandtschaft zum NaCl-Strukturtyp. Goldkomplexe sind als schwarze Kugeln, die Polyoxometallate als rote Kugeln dargestellt.

Tabelle 2.14.: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **21** (vollständige Daten im Anhang A.21).

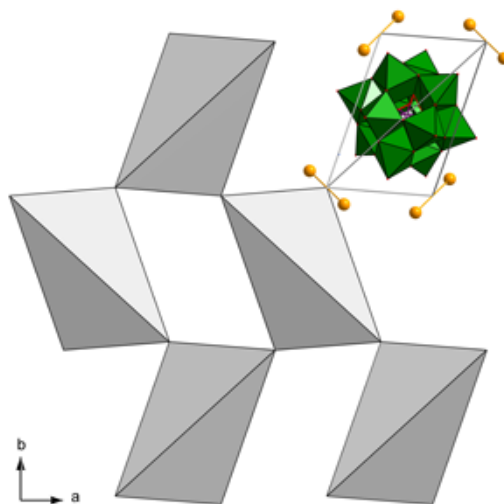
Verbindung	21 · 2,5 DCM · 1 AN
Summenformel	$C_{112}H_{110}Au_4Cl_{3,5}Mo_8N_{0,5}O_{26}P_8$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	
$a / \text{Å}$	13,733(1)
$b / \text{Å}$	20,664(1)
$c / \text{Å}$	23,381(1)
$\beta / ^\circ$	103,731(1)
$V / \text{Å}^3$	6445(1)
Z	2
R_1 (I>2(I))	0,0589
w R_2 (I>2(I))	0,1777
R_1 (alle Daten)	0,0707
w R_2 (alle Daten)	0,1865

$[Au_2(dppp)_2]_2[Mo_8O_{26}]$ **21** kristallisiert monoklin in Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 14) mit zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle (siehe Tabelle 2.14). Der Aufbau und die Koordinationspolyeder der Struktur von **21** entsprechen einem verzerrten NaCl-Typ, bei dem jede zweite Schicht von Oktaederlücken unbesetzt ist. Die kubisch-flächenzentrierte Anordnung der Goldkomplexe bleibt dabei unverändert. Die Verbindung **21** ist somit isostrukturell zu **18**.

Bedingt durch die vergleichbare Größe der Keggin-Anionen und ihre identische Ladung, kristallisieren $[Au_2(dppp)_2]_2[PMo_{12}O_{40}]$ **22** und $[Au_2(dppp)_2]_2[SiW_{12}O_{40}]$ **23** isostrukturell in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) (siehe Tabelle 2.15). Das Kation-zu-Anion-Verhältnis von 2:1 generiert eine Struktur, in der jedes Polyoxometallat von sechs Goldkationen oktaedrisch umgeben ist. Die Oktaeder sind über ihre Kanten zu linearen Strängen, diese wiederum über gemeinsame Oktaederecken miteinander verknüpft. Die Struktur kann daher von einem verzerrten Antityp des $CaCl_2$ abgeleitet werden (siehe Abbildung 2.55).

Tabelle 2.15.: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **22** und **23** (vollständige Daten im Anhang A.22 und A.23).

Verbindung	22 · 1 EtOH · 1 AN	23 · 1 DCM
Summenformel	C ₁₁₂ H ₁₁₃ Au ₄ Mo ₁₂ NO ₄₁ P ₉	C ₁₀₉ H ₁₀₆ Au ₄ Cl ₂ O ₄₀ P ₈ SiW ₁₂
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr. 14)	P2 ₁ /n (Nr. 14)
Gitterkonstanten		
<i>a</i> / Å	15,552(2)	15,523(1)
<i>b</i> / Å	22,061(2)	22,198(1)
<i>c</i> / Å	20,057(2)	20,073(1)
β / °	103,716(1)	103,578(1)
<i>V</i> / Å ³	6685(1)	6724(1)
<i>Z</i>	2	2
R ₁ (I>2(I))	0,0458	0,0526
wR ₂ (I>2(I))	0,1166	0,1238
R ₁ (alle Daten)	0,0513	0,0873
wR ₂ (alle Daten)	0,1208	0,1371

**Abbildung 2.55.:** Kristallstruktur von **22** und **23**. Die Darstellung ist so gewählt, dass die Ähnlichkeit zum *anti*-CaCl₂-Strukturtyp erkennbar ist. Die Goldkomplexe sind als gelbe Hanteln dargestellt.

Charakterisierung

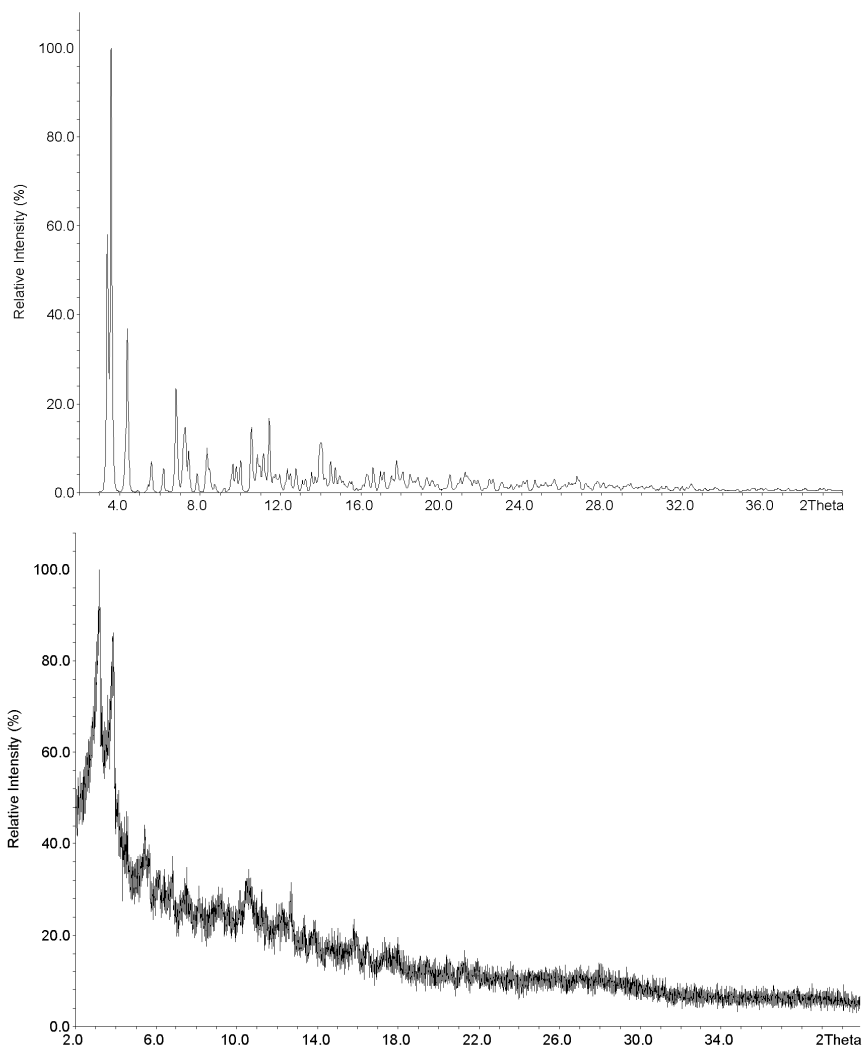


Abbildung 2.56.: Vergleich des berechneten (oben) mit dem gemessenen (unten) Pulverdiffraktogramms von **20**.

Das freie Volumen von **17** berechnet sich auf 17,0% und ist in der Mitte der Sechsringe lokalisiert, die aus den eckenverknüpften Pyramiden gebildet werden. Die 21,6% freies Volumen von **18** verteilen sich auf die unbesetzten Oktaederlücken. Durch die verdrehte Konfiguration der Goldkomplexe von **19** entsteht ein freies Volumen von 21,1%. Das freie Volumen von **20** beträgt 8,7%. In **21** verteilt sich das freie Volumen (17,8%) auf die unbesetzten Oktaederlücken in der Struktur. Wie schon in anderen Strukturen beobachtet, verteilen sich die 12,2% freies Volumen von **22** und **23** auf die Leerräume

zwischen den Oktaedersträngen.

Von **20** konnten größere Mengen hergestellt werden, so dass ein Pulverdiffraktogramm gemessen werden konnte. Es zeigt sich, dass die Verbindung verwittert und außerhalb der Lösung nicht stabil ist, siehe Abbildung 2.56.

2.3.4. Dreikerniger Goldkomplex in $({}^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Au}_3(\text{dppm})_2\text{Cl}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$

Bei der Kombination der dppm-modifizierten Goldverbindungen mit $\alpha-({}^n\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ in DCM zerfielen die größeren Cluster zu einem dreikernigen Goldkomplex, der in der Verbindung $({}^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Au}_3(\text{dppm})_2\text{Cl}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ **24** auskristallisierte.

Strukturbeschreibung

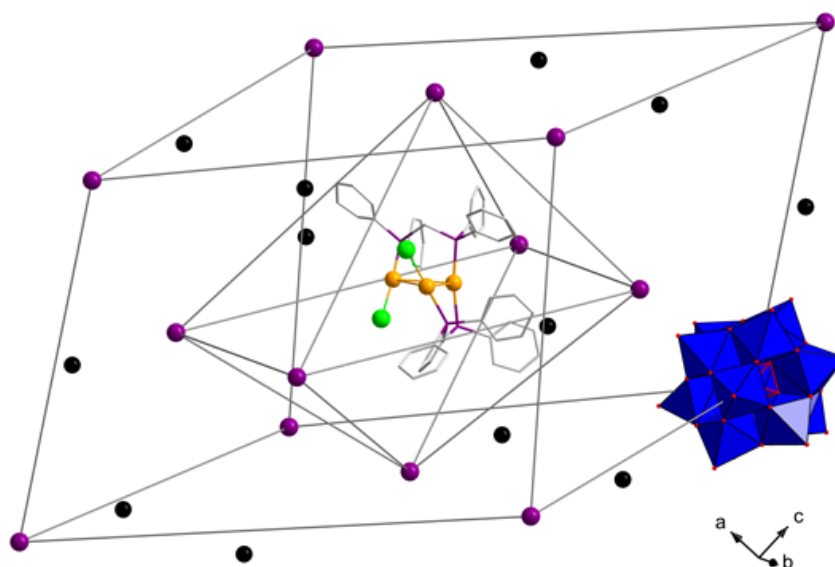


Abbildung 2.57.: Schematische Darstellung der Packung von $[\text{Au}_3(\text{dppm})_2\text{Cl}_2]$ (schwarze Kugeln) und $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (violett) in **24**, unter Berücksichtigung der Verwandtschaft zum NaCl-Typ.

24 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Einheitszelle. Eine Zusammenstellung der wichtigsten kristallographischen Parameter ist in Tabelle 2.16 zu finden. Der kationische Goldkomplex und das Keggin-Anion bilden die Hauptbausteine von **24**. Neben diesen wurden noch zwei zusätzliche Tetra-butylammoniumkationen pro Formeleinheit in die Struktur eingebaut. Sie dienen dem Ladungsausgleich. Bezogen auf die Hauptbausteine ergibt sich ein Kation-zu-Anion-Verhältnis von 1:1. Jeder Goldkomplex ist von sechs Keggin-Anionen in Form eines

Tabelle 2.16.: Zusammenfassung der wichtigsten kristallographischen Parameter für **24** (vollständige Daten im Anhang A.24).

Verbindung	24
Summenformel	$C_{65}H_{40}Au_3Cl_2N_2O_{40}P_5W_{12}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	
$a / \text{Å}$	25,602(3)
$b / \text{Å}$	14,284(2)
$c / \text{Å}$	33,154(3)
$\beta / ^\circ$	95,528(1)
$V / \text{Å}^3$	12068(2)
Z	4
R_1 (I>2(I))	0,1049
w R_2 (I>2(I))	0,2510
R_1 (alle Daten)	0,1301
w R_2 (alle Daten)	0,2664

verzerrten Oktaeders umgeben. Entsprechend ist jedes Anion von einem verzerrten Oktaeder aus Goldkomplexen umgeben. Die Topologie ist in Abbildung 2.57 dargestellt und entspricht einem verzerrten NaCl-Strukturtyp. Die zusätzlichen ($n\text{Bu}_4\text{N}$)⁺ Kationen füllen die Tetraederlücken dieser Struktur auf, so dass die Struktur als verzerrter Li_3Bi -Typ beschrieben werden kann.

Der positiv geladene Komplex $[\text{Au}_3(\text{dppm})_2\text{Cl}_2]^+$ enthält ein Dreieck aus Goldatomen mit Kantenlängen von 3,19(2) bis 3,23(1) Å. Diese Bindungsabstände sind ca. 5% länger als in vergleichbaren dreikernigen Komplexen wie $[\text{Au}_3(\text{dppm})_2(\text{C} \equiv \text{CPh})_2]^+$ ^[46] oder $[\text{Au}_3(\text{HC}(\text{PPh}_2)_3)_2\text{Cl}_2]^{2+}$.^[47] Wie in Abbildung 2.58 dargestellt ist, bindet eines der Goldatome an jeweils ein Phosphoratom eines dppm Liganden, während die anderen beiden an jeweils ein Phosphoratom des dppm Liganden und ein Chloridion binden. Die Winkel P-Au-P und P-Au-Cl weichen signifikant von den linearen 180 ° ab:

P-Au-P 171,6(4) °, P-Au-Cl 173,7(5) und 169,6(4) °. Die übrigen Bindungslängen sowie -winkel liegen im erwarteten Bereich. Obwohl in der Literatur bereits eine Vielzahl von dreikernigen Goldkomplexen bekannt ist, wurde $[\text{Au}_3(\text{dppm})_2\text{Cl}_2]^+$ noch auf keinem anderen Wege erhalten.

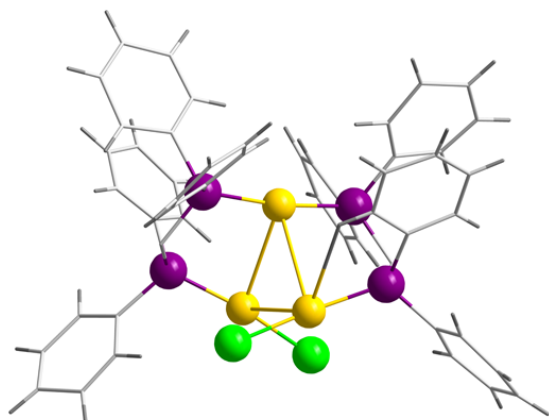


Abbildung 2.58.: Struktur der Komplexes $[\text{Au}_3(\text{dppm})_2\text{Cl}_2]^+$

Charakterisierung

IR-Spektroskopie an **24** zeigt die erwarteten Banden für das Keggin-Anion und die überlagerten Banden der Phosphinliganden sowie der Tetrabutylammoniumkationen (siehe Abbildung 2.59).

Das Pulverdiffraktogramm von **24** (Abbildung 2.60) verdeutlicht, dass auch diese Verbindung beim Trocknen verwittert.

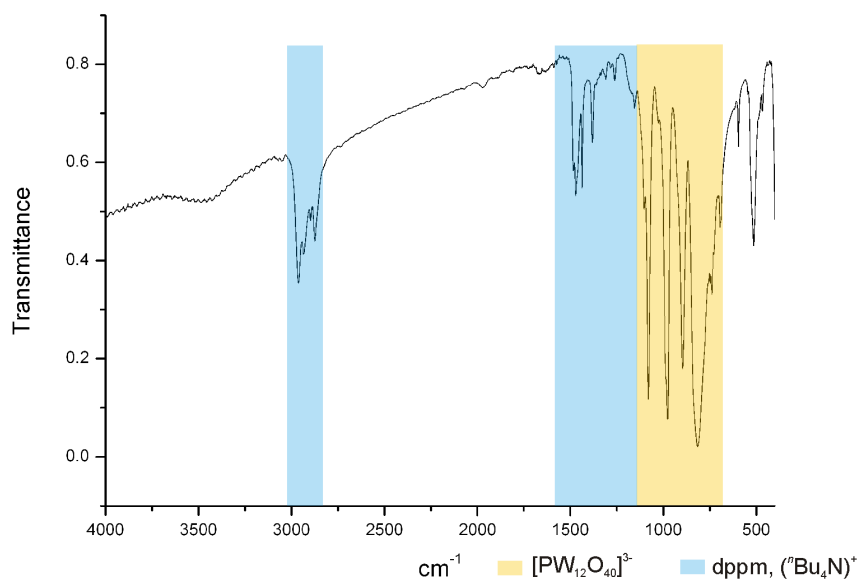


Abbildung 2.59.: IR-Spektrum von **24** mit farblicher Hervorhebung der charakteristischen Banden der Komponenten.

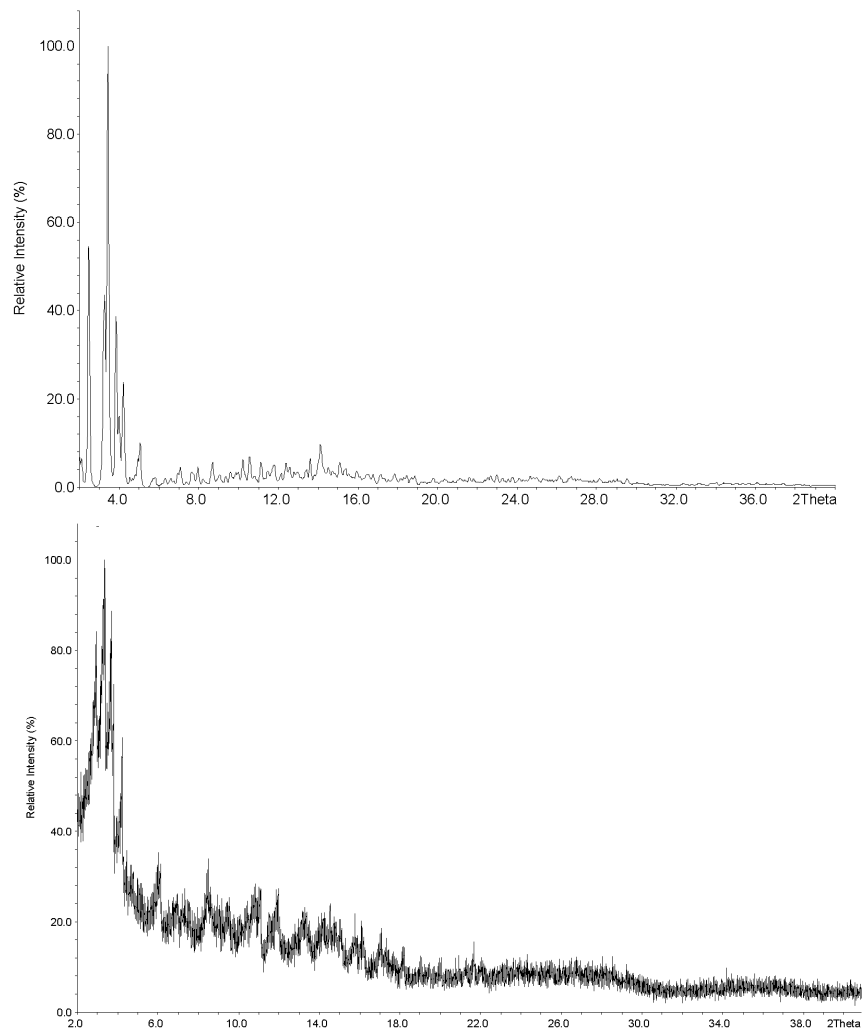


Abbildung 2.60.: Vergleich des berechneten (oben) mit dem gemessenen (unten) Pulverdiffraktogramm von **24**.

2.3.5. Zusammenfassende Betrachtung

Obwohl unser Ziel, neue große Goldcluster mit zweizähligen Liganden zu synthetisieren, nicht erreicht wurde, repräsentieren die Verbindungen **17** bis **24** eine weitere Verbindungsklasse, die durch die Überschichtungstechnik zugänglich ist. Die zugehörigen Strukturen der zweikernigen Goldkomplexe geben durch ihre Symptomatik einen weiteren Hinweis auf die herrschenden d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen zwischen den einwertigen Goldatomen. Die Analyse der Packungsvarianten in diesen Verbindungen zeigt eine Analogie zu den Intercluster-Verbindungen, die ebenfalls größtenteils auf bekannte Strukturtypen der einfachen binären Salz zurückgeführt werden können.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeines

3.1.1. Synthese

Alle Verbindungen wurden als erstes mittels der Übersichtungstechnik aus vorgefertigten Bausteinen hergestellt. Für eine bessere Reproduzierbarkeit der Versuche wurden die Übersichtungen in drei Ansatzgrößen unterteilt und mit immer gleichen Volumenverhältnissen der Phasen durchgeführt. Die Ansatzerteilung mit den dazugehörigen Volumina der Phasen sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

In Tabelle 3.2 ist eine Aufstellung dieser Klassen mit Angabe der Reagenzglasgröße gegeben. Die Durchführung erfolgt nach folgendem Muster:

1. Die kationischen und anionischen Bausteine wurden getrennt voneinander nach den in der Literatur veröffentlichten Synthesen (Tabelle 3.1) synthetisiert und
2. in zwei verschiedenen Lösungsmittel gelöst.
3. Eine dritte Phase aus einer 1:1 Mischung der reinen Lösungsmittel wurde vorbereitet.
4. Die Phasen wurden entsprechend ihrer Dichte und den Volumenangaben in der Tabelle überschichtet.

Die mittlere Phase ist dabei immer eine 1:1 Mischung der reinen Lösungsmittel. Die fertigen Übersichtungen wurde in einem vibrationsarmen Spezialschrank bei konstant 20 °C gelagert.

Tabelle 3.1.: Syntheseanweisungen der Eduktcluster.

Verbindung	Literaturstelle
$[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{BF}_4]_2$	[28]
$\{[\text{Ag}_3(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4] \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}\}_n$	[30]
$\{[\text{Ag}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})]\}_n$	[27]
$[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4]_3$	[39]
$[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_4][\text{BF}_4]_4$	[39]
$(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$	[19]
$(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$	[19]
$\alpha\text{-}(^n\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$	[18,19]
$(^n\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}]$	[48]
$\alpha\text{-}(^n\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	[18]
$\alpha\text{-}(^n\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$	[19]
$(^n\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$	[19]
$(^n\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$	[19]
$(^n\text{Bu}_4\text{N})_5 \text{H}[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]$	[49]
$\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$	[50,51]
$\alpha\text{-}(^n\text{Bu}_4\text{N})_6[\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]$	[52]

Jede Kombination von Bausteinen im entsprechenden Lösungsmittelsystem wurde erst im Ansatz S durchgeführt. Bei erfolgreicher Kristallisation wurde die Ansatzgröße schrittweise erhöht, bis kein zufriedenstellendes Ergebnis mehr erhalten wurde. In den folgenden Synthesevorschriften der Intercluster-Verbindungen ist jeweils der größtmögliche Ansatz angegeben. In einigen Fällen konnte von der Übersichtung zu einer direkten Mischung der Lösungen der Bausteine übergegangen werden. In den Syntheseanleitungen dieser Fälle ist nur dieser direktere Weg angegeben.

Eine andere Modifikation der Übersichtungsmethode war für die polymeren Silberverbindungen notwendig, weil diese nur schwer in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Sie wurden deshalb als Suspension verwendet und die Reagenzgläser wurden bei 40 °C temperiert.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die Kristallisation, die unter Schutzgasbedingungen durchgeführt werden sollten, wurden in einer Argon-Glovebox (Firma M. Braun; H_2O , $\text{O}_2 < 0,1$ ppm) durchgeführt. Für diese Übersichtungen wurden die eingesetzten Lösungsmittel nach gängigen Arbeitsvorschriften^[53,54] getrocknet und vor der Verwendung frisch destilliert. Kommerziell

Tabelle 3.2.: Unterteilung der Übersichtungsexperimente.

Ansatzgröße	Reagenzglas	untere Phase	mittlere Phase	obere Phase
S	8 x 70 mm	0,3 ml	1 ml	0,3 ml
M	10 x 90 mm	1 ml	2,5 ml	1 ml
L	13 x 140 mm	4 ml	8 ml	4 ml

erhältliche Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung in den Synthesen der verschiedenen Verbindungen verwendet.

3.1.2. Röntgendiffraktometrie

Alle Intercluster-Verbindungen enthalten eine gewisse Menge an Lösungsmittel, welches in den Hohlräumen der Strukturen eingebaut ist. Beim Entnehmen der Kristalle aus der Mutterlösung entweicht dieses Lösungsmittel und die Kristalle werden brüchig. Um dieses Austrocknen zu verhindern, wurden alle Einkristalle in ein inertes Öl überführt und mit Hilfe einer Nylonschleife auf dem Diffraktometer bei 100 K eingefroren und vermessen.

Alle Einkristalldatensätze wurden mit einem Bruker-AXS-Smart-APEX-Diffraktometer mit Graphitmonochromator unter Verwendung von Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Es wurden stets ω -Scans durchgeführt. Die Datenreduktion und semiempirische Absorptionskorrektur der Rohdaten erfolgte mit Hilfe des SMART-APEX Programmpakets^[55]. Die Strukturlösung erfolgte nach Direkten Methoden. Sowohl zur Strukturlösung als auch zum Verfeinerung wurde das Programmpaket SHELXTL^[56] verwendet. Wenn in den Tabellen der Kristallographischen Daten im Anhang nicht anders vermerkt ist, wurden nur die Schweratome (Ag, Au, W, Mo, P, Si, Co, S und Cl) mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden mit dem Befehl HFIX berechnet. In einigen Strukturen ist das Keggin-Anion fehlgeordnet. Aufgrund der Struktur des Polyanions liegen die Positionen der Wolfram- bzw. Molybdänatome und der äußeren Sauerstoffatome in den beiden Orientierungen sehr dicht zusammen, so dass keine Unterscheidung möglich ist. Die Fehlordnung ist nur durch die Sauerstoffatome des inneren Tetraeders zu erkennen. Hier wird ein Würfel von acht Sauerstoffatomen mit einer jeweiligen Besetzungswahrscheinlichkeit von 0,5 gefunden. Zur Analyse und Visualisierung der Kristallstrukturen wurden das Programmpaket WINGX sowie die Programme PLATON^[31], DIAMOND und ATOMS^[57] verwendet. Spezifische Messdaten zu den einzelnen Strukturbestimmungen finden sich im Anhang

A.

Bei der Verfeinerung der Einkristalldaten eines „trockenen“ Kristalls wurden die Positionen der Atome als Startmodell benutzt, die aus der Strukturlösung des „nassen“ Kristalls erhalten wurden.

Röntgengraphische Untersuchungen an Pulvern wurden an Pulverdiffraktometern des Typs STADI-P der Firma Stoe oder einem Brucker D8, jeweils unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Proben wurden dazu in Glaskapillaren eingeschmolzen und in der Debye-Scherrer-Geometrie vermessen.

Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgte mit der Programmsuite winplotr/FullProf.^[58]

3.1.3. Charakterisierung

Schwingungsspektroskopie

Zur Messung der Infrarotspektren wurde ein FT-IR-Spektrometer des Typs IFS 113v der Firma Bruker mit evakuierbarer Probenkammer verwendet. Das Matrixmaterial KBr (99+% f. d. IR-Spektroskopie, Aldrich) wurde vor der Verwendung mit P₄O₁₀ als Trocknungsmittel 2 Tage bei 200 °C im Vakuum getrocknet. Luftempfindliche Proben wurden in der Glovebox präpariert und unter Argon zum Spektrometer transportiert.

Thermische Analysen

Thermische Analysen (TG-MS und DTA) wurden mit Hilfe eines TG-MS/DTA STA 409 Thermal Analyzer der Firma Netsch (Selb) unter Argonatmosphäre (Flussrate: 100 cm³ min⁻¹) mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ in einem zylindrischen Korundtiegel ($\varnothing_a = 8 \text{ mm}$, $l = 14 \text{ mm}$) durchgeführt.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung wurde ein in ein Elektronenmikroskop integriertes EDX-System der Firma EDAX (Traunstein-Neuhof) mit einem S-UTW-Si(Li)-Detektor (Polymerfenster, aktive Detektoroberfläche 10 mm²) verwendet. Die Nachweisgrenze dieses Detektors (bestimmt durch dessen Eigenabsorption) liegt bei der Ordnungszahl $Z = 5$ (entspricht B). Die Auswertung des Energiespektrums (Auflösung $< 135 \text{ eV}$ für Mn-K α /1000 cps bzw. 65 eV für C) wurde mit dem Programmsystem

Phoenix (EDAX, Traunstein-Neudorf) durchgeführt.

Durch die EDX-Analysen wurde in allen Verbindungen das Verhältnis der Schweratome (Ag, Au, W, Mo, Cl, S, Si, Co, bzw. P) bestimmt.

Elementanalytik

Kohlenstoffanalysen wurden mit einem Kohlenstoff-Verbrennungsanalysator der Firma Leco vom Typ C 200 durchgeführt. Für die Übergangsmetallanalysen wurde ein simultanes ICP-OES Spektrometer mit CCD-Detektor und axialem Plasma (Varian, Vista Pro) verwendet. Die Aufschlüsse erfolgten gemäß Standardverfahren in einem Druckaufschlusssystem DAB-1 der Firma Berghof.

NMR

Die ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren wurden an einem NMR-Spektrometer des Typs DPX 400 der Firma Bruker mit einem 9,7 T Magneten aufgenommen.

3.2. Intercluster-Verbindungen mit Silber-Alkynyl-Clustern

3.2.1. $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{W}_6\text{O}_{19}]$

Versuchsansatz: L

Konzentrationen	$[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{BF}_4]_2$ oder	AN	$1,5 \mu\text{mol mL}^{-1}$
	$\{[\text{Ag}_3(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4] \cdot 0,6 \text{H}_2\text{O}\}_n$	AN	$1,5 \mu\text{mol mL}^{-1}$
	$(^n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{W}_6\text{O}_{19}]$	DMF	$0,8 \mu\text{mol mL}^{-1}$

IR (KBr): $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$: $\tilde{\nu} = 2963(\text{s}), 2920(\text{s}), 2896(\text{s}), 2864(2), 2034(\text{s}; \text{C}\equiv\text{C}), 1654(\text{w}), 1384(\text{s}), 1235(\text{s}), 1240(\text{s}), 1199(\text{s}), 1080(\text{m}) \text{cm}^{-1}$; $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$: $\tilde{\nu} = 978(\text{s}), 813(\text{s}), 715(\text{s}) \text{cm}^{-1}$.

3.2.2. $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$

Versuchsansatz: L

Konzentrationen	$[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{BF}_4]_2$	AN	$0,9 \mu\text{mol mL}^{-1}$
	$\alpha\text{-}(^n\text{Bu}_4\text{N})_3 [\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	DMF	$0,8 \mu\text{mol mL}^{-1}$

IR (KBr): $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ und $(^n\text{Bu}_4\text{N})^+$: $\tilde{\nu} = 2965(\text{s}), 2924(\text{s}), 2893(\text{s}), 2868(2), 2028(\text{s}; \text{C}\equiv\text{C}), 1616(\text{w}), 1472(\text{s}), 1451(\text{s}), 1358(\text{s}), 1235(\text{s}), 1199(\text{m}) \text{cm}^{-1}$; $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$: $\tilde{\nu} = 1075(\text{s}), 977(\text{s}), 895(\text{s}), 818(\text{s}) \text{cm}^{-1}$.

3.2.3. $[\text{Ag}_{15}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_5][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$

Versuchsansatz: L

Konzentrationen	$\{[\text{Ag}_3(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4] \cdot 0,6 \text{H}_2\text{O}\}_n$	AN	$1,5 \mu\text{mol mL}^{-1}$
	$\alpha\text{-}(^n\text{Bu}_4\text{N})_3 [\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	DMF	$0,5 \mu\text{mol mL}^{-1}$

3.2.4. $\{[\text{Ag}_{42}(\text{CO}_3)(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{27}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]_2\}^+$

Für die Kristallisation von 4 werden $3 \text{mmol mL}^{-1} [\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{BF}_4]_2$ und $2 \text{mmol mL}^{-1} (^n\text{Bu}_4\text{N})_5 \text{H}[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]$ in AN gemischt und die Lösung in Reagenzgläser

gefüllt. Erfolgt die Synthese aus $\{[\text{Ag}_3(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4] \cdot 0,6 \text{H}_2\text{O}\}_n$, muss das Molverhältnis 7:1 Silber:Polyoxometallat betragen und für $\{[\text{Ag}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})]\}_n$ entsprechend 21:1.

IR (KBr): $[\text{Ag}_{42}(\text{CO}_3)(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{27}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{12+}$: $\tilde{\nu} = 2965(\text{s}), 2924(\text{s}), 2893(\text{s}), 2868(2), 2009(\text{s}; \text{C} \equiv \text{C}), 1671(\text{w}), 1626(\text{w}), 1472(\text{s}), 1451(\text{s}), 1389(\text{w}), 1364(\text{s}), 1240(\text{s}), 1199(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$; $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$: $\tilde{\nu} = 945(\text{s}), 880(\text{s}), 769(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$.

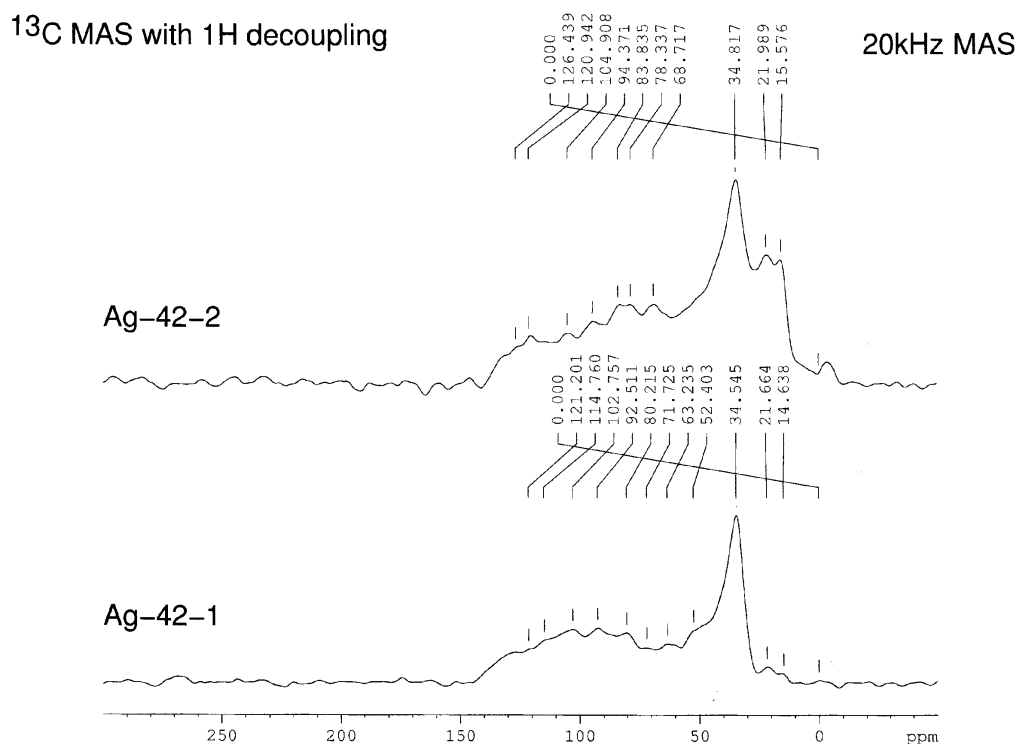


Abbildung 3.1.: ^{13}C -NMR von 4.

3.2.5. $\{[\text{W}_4\text{O}_{16}]\text{Ag}_{37}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{26}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$

Für die Kristallisation von 5 werden 1 mL einer AN-Lösung von $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{BF}_4]_2 (1,5 \mu\text{mol mL}^{-1})$ mit 0,5 mL einer AN-Lösung von $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}] (0,8 \mu\text{mol mL}^{-1})$ und 0,5 mL einer AN-Lösung von $\alpha\text{-}(^n\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] (0,8 \mu\text{mol mL}^{-1})$ gemischt.

3.2.6. $\{[\text{Ag}_{12}\text{Cl}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_6(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}][\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_8(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}]\text{H}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]_2\}_n$

Versuchsansatz: M

Konzentrationen $\{[\text{Ag}_3(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4] \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}\}_n$ DCM 3,5 $\mu\text{mol mL}^{-1}$
 $\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ DMF 1,0 $\mu\text{mol mL}^{-1}$

IR (KBr): $[\text{Ag}_{42}(\text{CO}_3)(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{27}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{12+}$: $\tilde{\nu} = 2965(\text{s}), 2924(\text{s}), 2893(\text{s}), 2868(2), 2009(\text{s}; C \equiv C), 1671(\text{w}), 1626(\text{w}), 1472(\text{s}), 1451(\text{s}), 1389(\text{w}), 1364(\text{s}), 1240(\text{s}), 1199(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$; $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$: $\tilde{\nu} = 945(\text{s}), 880(\text{s}), 769(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$.

3.2.7. $\{[\text{Ag}_{16}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})_7][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\}_2[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$

Für die Kristallisation von **7** werden 1 mL einer AN-Lösung von $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{BF}_4]_2$ (3,5 $\mu\text{mol mL}^{-1}$) mit 1 mL einer AN-Lösung von $\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ (0,5 $\mu\text{mol mL}^{-1}$) gemischt.

3.2.8. $[\text{Ag}_3(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2]_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$

Versuchsansatz: M

Konzentrationen $\{[\text{Ag}_3(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4] \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}\}_n$ DCM 1,5 $\mu\text{mol mL}^{-1}$
 $(^n\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ DMF 0,8 $\mu\text{mol mL}^{-1}$

IR (KBr): $[\text{Ag}_3(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2]^+$: $\tilde{\nu} = 2965(\text{s}), 2924(\text{s}), 2894(\text{s}), 2857(2), 2003(\text{s}; C \equiv C), 1647(\text{s}), 1472(\text{m}), 1451(\text{m}), 1385(\text{w}), 1364(\text{m}), 1235(\text{s}), 1199(\text{w}), 1101(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$; $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$: $\tilde{\nu} = 988(\text{m}), 900(\text{s}), 787(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$.

3.3. Intercluster-Verbindungen mit Silber-Bipyridin-Clustern

3.3.1. $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$

Versuchsansatz: L

Konzentrationen $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4]_3$ DCM 6,0 $\mu\text{mol mL}^{-1}$
 $\alpha\text{-}({}^n\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ AN 9,0 $\mu\text{mol mL}^{-1}$

IR (KBr): $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4]_3^{3+}$: $\tilde{\nu} = 1990(\text{s}; C\equiv C)$ cm^{-1} ;
 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$: $\tilde{\nu} = 1078(\text{s}), 975(\text{s}), 895(\text{s}), 814(\text{s})$ cm^{-1} .

3.3.2. $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$

Versuchsansatz: L

Konzentrationen $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4]_3$ DCM 6,0 $\mu\text{mol mL}^{-1}$
 $\alpha\text{-}({}^n\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ AN 9,0 $\mu\text{mol mL}^{-1}$

IR (KBr): $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4]_3^{3+}$: $\tilde{\nu} = 2004(\text{s}; C\equiv C)$ cm^{-1} ;
 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$: $\tilde{\nu} = 1065(\text{s}), 955(\text{s}), 876(\text{s}), 769(\text{s})$ cm^{-1} .

3.3.3. $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$

Versuchsansatz: L

Konzentrationen $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4][\text{BF}_4]_4$ DCM 6,0 $\mu\text{mol mL}^{-1}$
 $({}^n\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ AN 9,0 $\mu\text{mol mL}^{-1}$

IR (KBr): $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4][\text{BF}_4]_4^{4+}$: $\tilde{\nu} = 2006(\text{s}; C\equiv C)$ cm^{-1} ;
 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$: $\tilde{\nu} = 1015(\text{s}), 978(\text{s}), 924(\text{s}), 876(\text{s}), 780(\text{m})$ cm^{-1} .

3.3.4. $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2][\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$

Versuchsansatz: L

Konzentrationen $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4][\text{BF}_4]_4$ DCM 6,0 $\mu\text{mol mL}^{-1}$
 $({}^n\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ AN 9,0 $\mu\text{mol mL}^{-1}$

IR (KBr): $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_4][\text{BF}_4]_4^{4+}$: $\tilde{\nu} = 2004(\text{s}; \text{C} \equiv \text{C}) \text{ cm}^{-1}$;
 $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$: $\tilde{\nu} = 986(\text{s}), 943(\text{s}), 899(\text{s}), 796(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$.

3.3.5. $[\text{Ag}_6(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$

Für die Kristallisation von **13** werden 1 mL einer AN-Lösung von $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4]_3$ ($1,5 \mu\text{mol mL}^{-1}$) mit 1,0 mL einer AN-Lösung von $(^n\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ ($0,8 \mu\text{mol mL}^{-1}$) gemischt.

3.3.6. $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_{10}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]$

Versuchsansatz: M

Konzentrationen	$[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_4][\text{BF}_4]_4$	AN	$3,5 \mu\text{mol mL}^{-1}$
	$(^n\text{Bu}_4\text{N})_6[\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]$	DMF	$1,0 \mu\text{mol mL}^{-1}$

3.3.7. $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_{10}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$

Versuchsansatz: M

Konzentrationen	$[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_4][\text{BF}_4]_4$	AN	$3,5 \mu\text{mol mL}^{-1}$
	$\alpha\text{-K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$	EtOH	$1,0 \mu\text{mol mL}^{-1}$

3.3.8. $\{[\text{Ag}_6(\text{bipy})_4(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})][\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\}_n$

Versuchsansatz: M

Konzentrationen	$[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{BF}_4]_3$	DCM	$1,5 \mu\text{mol mL}^{-1}$
	$(^n\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$	DMF	$0,8 \mu\text{mol mL}^{-1}$

3.4. Verbindungen mit Goldkomplexen und Polyoxometallaten

3.4.1. Synthese der Goldkomplexe

Die modifizierten Goldkomplexe wurden durch eine Ligandenaustauschreaktion ausgehend von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ erhalten. 0,75 mmol des zweizähligen Liganden wurden zu einer Lösung von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ (150 mg, 0,0375 mmol) in DCM gegeben und für eine Stunde gerührt. Die modifizierten Cluster fallen durch Zugabe von ca. 30 mL Toluol aus, werden filtriert, mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es werden ca. 186 mg eines schwarz-braunen Pulvers erhalten, das ein Gemisch verschiedener Goldcluster darstellt. Für die Überschichtungsversuche wird dieses Pulver im entsprechenden Lösungsmittel gelöst und eingesetzt. Das IR-Spektrum des Pulvers zeigt die charakteristischen Banden des Liganden sowie eine Bande um 1326 cm^{-1} , die dem Nitrat anion zugeordnet werden kann.

Für den direkten Weg der Synthese der Verbindungen **17** - **23** wird der Goldkomplex $[\text{Au}_2(\text{dppx})\text{Cl}_2]^{[42]}$ oder $[\text{Au}_2(\text{dppx})_2][\text{PF}_6]_2^{[43]}$ nach den Vorgaben in der Literatur synthetisiert und in den Überschichtungen eingesetzt.

3.4.2. $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]_3[\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}]_2$

Versuchsansatz: M

Konzentrationen	$[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$	AN	$3,0\ \mu\text{mol mL}^{-1}$
	$(^n\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}]$	DCM	$1,0\ \mu\text{mol mL}^{-1}$

IR (KBr): $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$: $\tilde{\nu} = 1583(\text{m}), 1476(\text{s}), 1433(\text{s}), 1375(\text{m}), 1326(\text{w}), 1302(\text{w}), 1286(\text{w}), 1185(\text{m}), 1123(\text{m}), 1086(\text{m}), 1031(\text{s})\text{ cm}^{-1}$; $[\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$: $\tilde{\nu} = 972(\text{s}), 845(\text{s}), 798(\text{s}), 737(\text{s})\text{ cm}^{-1}$.

3.4.3. $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]_2[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$

Versuchsansatz: M

Konzentrationen	$[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$	DCM	$3,0\ \mu\text{mol mL}^{-1}$
	$(^n\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$	AN	$1,0\ \mu\text{mol mL}^{-1}$

3.4.4. $[\text{Au}_2(\text{dppe})_2][\text{W}_6\text{O}_{19}]$

Versuchsansatz: M

Konzentrationen $[\text{Au}_2(\text{dppe})_2]^{2+}$ DCM 3,0 $\mu\text{mol mL}^{-1}$
 $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{W}_6\text{O}_{19}]$ AC 1,0 $\mu\text{mol mL}^{-1}$

3.4.5. $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$

Versuchsansatz: M

Konzentrationen $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]^{2+}$ DCM 3,0 $\mu\text{mol mL}^{-1}$
 $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ AN 1,0 $\mu\text{mol mL}^{-1}$

IR (KBr): $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]^{2+}$: $\tilde{\nu} = 1584(\text{m}), 1476(\text{s}), 1433(\text{s}), 1378(\text{m}), 1326(\text{w}), 1302(\text{w}), 1270(\text{w}), 1185(\text{m}), 1123(\text{m}), 1086(\text{m}), 1031(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$; $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$: $\tilde{\nu} = 950(\text{s}), 783(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$.

3.4.6. $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$

Versuchsansatz: M

Konzentrationen $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]^{2+}$ EtOH 3,0 $\mu\text{mol mL}^{-1}$
 $(^n\text{Bu}_4\text{N})_4 [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ AN 1,0 $\mu\text{mol mL}^{-1}$

IR (KBr): $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]^{2+}$: $\tilde{\nu} = 1584(\text{m}), 1476(\text{s}), 1433(\text{s}), 1378(\text{m}), 1326(\text{w}), 1302(\text{w}), 1270(\text{w}), 1185(\text{m}), 1123(\text{m}), 1086(\text{m}), 1031(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$; $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$: $\tilde{\nu} = 970(\text{s}), 846(\text{s}), 789(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$.

3.4.7. $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]_2 [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$

Versuchsansatz: M

Konzentrationen $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]^{2+}$ EtOH 3,0 $\mu\text{mol mL}^{-1}$
 $(^n\text{Bu}_4\text{N})_4 [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ AN 1,0 $\mu\text{mol mL}^{-1}$

3.4.8. $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$

Versuchsansatz: M

Konzentrationen $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]^{2+}$ DCM 3,0 $\mu\text{mol mL}^{-1}$
 $(^n\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ AN 1,0 $\mu\text{mol mL}^{-1}$

IR (KBr): $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]^{2+}$: $\tilde{\nu} = 1621(\text{m}), 1483(\text{w}), 1434(\text{s}), 1383(\text{m}), 1308(\text{w}), 1186(\text{w}), 1158(\text{m}), 1102(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$; $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$: $\tilde{\nu} = 1016(\text{m}), 978(\text{s}), 920(\text{s}), 879(\text{s}), 798(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$.

3.4.9. $(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Au}_3(\text{dppm})_2\text{Cl}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$

24 kristallisiert aus der direkten Mischung von 2 mg des „Goldpulvers“ mit 2 mg $\alpha\text{-}(^n\text{Bu}_4\text{N})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ in 1,6 mL DCM.

IR (KBr): $[\text{Au}_3(\text{dppm})_2\text{Cl}_2]^{2+}$: $\tilde{\nu} = 1470(\text{s}), 1436(\text{s}), 1378(\text{s}), 1309(\text{w}), 1261(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$; $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$: $\tilde{\nu} = 1078(\text{s}), 975(\text{s}), 895(\text{s}), 815(\text{s}) \text{ cm}^{-1}$.

4. Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von Intercluster-Verbindungen, deren kationische Bausteine Silber-Alkynyl- oder Silber-Bipyridin-Cluster sind. Silber-Alkynyl-Cluster enthalten ein Silbergerüst, an das nur *tert*-Butylacetylidanionen koordinieren, während die Ligandensphäre der Silber-Bipyridin-Cluster durch 2,2'-Bipyridinmoleküle und *tert*-Butylacetylidanionen aufgebaut wird. Zusätzlich dazu werden die Synthesemöglichkeiten neuer, großer Gold-Phosphin-Cluster während der Kristallisation von Intercluster-Verbindungen untersucht.

Intercluster-Verbindungen mit Silber-Alkynyl-Clustern

In der Übersichtungstechnik, die für die ersten Synthesen von Intercluster-Verbindungen entwickelt wurde, werden vorgefertigte, ionische Bausteine eingesetzt. Unter diesen Versuchsbedingungen kristallisiert $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{W}_6\text{O}_{19}]$ **1** rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) mit den Gitterparametern $a = b = 17,965(1)$ und $c = 27,379(2)$ Å und $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ **2** tetragonal in der Raumgruppe $P4/n$ (Nr. 85) mit $a = b = 32,582(2)$ und $c = 14,106(8)$ Å. In beiden Verbindungen bildet sich eine Packung aus, die sich auf den ionischen Strukturtyp von CsCl zurückführen lässt.

Die Verwendung von vorgefertigten Bausteinen hat den Nachteil, dass die Anzahl passender Silbercluster beschränkt ist. Um diese Limitierung zu umgehen, werden polymere Silber-Alkynyl-Verbindungen in den Experimenten eingesetzt. Während diese in Lösung gehen, zerfallen sie in unterschiedlich große Oligomere, die eine Mischung von Metallclustern bilden. Diese Mischung wird nun dem Polyoxometallat angeboten, in der Erwartung, dass ein zum Anion passender Silbercluster zusammen mit diesem in Form einer Intercluster-Verbindung auskristallisiert. In den ersten Versuchen mit diesen „Feedstocks“ konnte **1** erhalten werden, doch schon bei dem Versuch **2** ebenfalls herzustellen, bildete sich ein leicht veränderter Cluster, der als

$[\text{Ag}_{15}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_5][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ **3** auskristallisierte ($P2_1/c$, Nr. 14, $a = 17,531(2)$, $b = 19,112(2)$, $c = 19,792(2)$ Å und $\beta = 92,655(1)^\circ$). Der

$[\text{Ag}_{15}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_5]^{3+}$ Cluster ist aus einem $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ Fragment aufgebaut, an das eine zusätzliche $\{\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_3\}^+$ Einheit koordiniert.

Bei weiteren Experimenten mit den polymeren Edukten entstanden jedoch keine diskreten Metallcluster mehr, sondern es wurden Makromoleküle und kettenförmige Verbindungen aufgebaut, in denen die Polyoxometallate über direkte Ag-O-Bindungen mit den Silberclustern verbunden sind.

$\{[\text{Ag}_{42}(\text{CO}_3)(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{27}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]_2\}[\text{BF}_4]$ **4** ist die erste Intercluster-Sandwich-Verbindung bestehend aus einem 42 Silberionen enthaltenden Cluster, der sich zwischen zwei $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ Einheiten befindet. Sie kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pmmn$ (Nr. 59) mit den Gitterparametern

$a = 21,389(1)$, $b = 30,437(2)$ und $c = 20,784(1)$ Å. Der zylindrisch aufgebaute Silbercluster umschließt die jeweils erste Oktaederreihe der Keggin-Anionen mit Ag-O-Bindungslängen von 2,517(1) bis 2,778(9) Å.

Die Core-Shell Intercluster-Verbindung

$\{[\text{W}_4\text{O}_{16}]\text{Ag}_{37}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{26}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ **5** enthält einen Silbercluster, in dessen Inneren ein Fragment eines Polyoxometallats eingeschlossen ist. Die Silberionen des Clusters rücken dabei auf 2,09(1) - 2,58(1) Å an die Sauerstoffatome des eingeschlossenen Polyoxometallates heran. Das sind die bisher kürzesten Ag-O-Abstände, die in Intercluster-Verbindungen beobachtet werden konnten. Nach außen hin ist der Core-Shell-Cluster durch eine Ligandensphäre stabilisiert und mit dem Keggin-Anion $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ bildet es eine Packung aus, die auf einen verzerrten NaCl-Typ reduziert werden kann.

Die Strukturen der Intercluster-Ketten in

$\{[\text{Ag}_{12}\text{Cl}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_6(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}][\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_8(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}]\text{H}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]_2\}_n$ **6** und

$\{[\text{Ag}_{16}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})_7][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\}_2[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ **7** bestehen aus alternierenden Abfolgen von kationischen und anionischen Bausteinen.

6 kristallisiert in $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern $a = 14,896(4)$, $b = 16,753(4)$, $c = 33,148(2)$ Å und $\alpha = 79,297(3)$, $\beta = 84,142(3)$, $\gamma = 75,982(3)^\circ$. In **6** haben sich zwei unterschiedliche Silbereinheiten gebildet, die sich auf den kationischen Plätzen innerhalb der Intercluster-Kette abwechseln. $[\text{Ag}_{12}\text{Cl}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_6(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}]^{5+}$ und $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_8(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}]^{6+}$ sind *in situ* entstanden. Ihre Ligandensphären weisen einen hohen Anteil an Dimethylformamid-Molekülen auf, wodurch die Cluster eine hohe positive Ladung tragen. Zwischen den kationischen und anionischen Bausteinen bilden sich mehrere direkte Ag-O-Bindungen im Abstand von 2,46(4) bis 2,73(3) Å aus, die vergleichbar zu denen sind, die in **4** gefunden wurden. **6** besteht

nur aus Intercluster-Ketten, so dass die Packung durch eine verzerrt tetragonale Stabpackung entlang [011] beschrieben werden kann. Im Gegensatz dazu enthält **7** neben der Intercluster-Kette $\{[\text{Ag}_{16}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})_7][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\}_n$ noch einen $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ Cluster (P $\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 13,886(1)$, $b = 23,876(1)$, $c = 35,219(2)$ Å und $\alpha = 93,110(1)$, $\beta = 97,494(1)$, $\gamma = 105,701(1)^\circ$). Der Silberbaustein der Intercluster-Kette von **7** setzt sich aus 16 Silberionen, elf *tert*-Butylacetylidanionen und sieben Acetonitril-Molekülen zusammen. Auch zwischen dem Cluster und dem Wells-Dawson-Anion bestehen direkte Ag-O-Bindungen mit 2,43(1) - 2,78(1) Å. **7** ist in einer Schichtstruktur aufgebaut. Die Intercluster-Ketten ordnen sich parallel zueinander in Doppelschichten an, zwischen denen jeweils eine Schicht $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ Cluster liegt. Innerhalb der Schicht aus Silberclustern bleiben Hohlräume, die sich zu Kanälen durch die gesamte Struktur addieren.

Die letzte in diesem Teil der Arbeit vorgestellte Verbindung,

$[\text{Ag}_3(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2]_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ **8** enthält die eingesetzte, polymere Verbindung $\{\text{Ag}_3(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2\}_n$ in fast unveränderter Form und das Keggin-Anion $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. Die Silberketten bilden Schichten aus, in denen die Ketten parallel zueinander liegen, die Ketten der nächsten Schicht aber um 90 ° gedreht sind. Durch direkte Ag-O-Bindungen verbinden die Polyoxometallate die einzelnen Ketten.

Die Untersuchung von Einkristallen, die aus der Mutterlösung entnommen und getrocknet wurden, zeigt, dass Intercluster-Verbindungen nicht automatisch beim Trocknen brüchig werden. Bei dicht gepackten Strukturen, die wenig freies Volumen für Lösungsmittel enthalten, bleibt die Kristallinität erhalten. Erst durch mechanische Behandlung, z.B. bei der Probenpräparation, werden die Strukturen zerstört.

Intercluster-Verbindungen mit Silber-Bipyridin-Clustern

In den Kristallisationen der Intercluster-Verbindungen mit Silber-Bipyridin-Clustern wurden nur vorgefertigte Bausteine eingesetzt. Die aromatischen Liganden sollten zusätzliche kurzreichweitige Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen generieren und so die Strukturen weiter stabilisieren. Tatsächlich richten sich die Silber-Bipyridin-Cluster in allen Intercluster-Verbindungen so aus, dass der intramolekulare Abstand zwischen den Bipyridinsystemen eines Cluster gleich dem intermolekularen Abstand zum Bipyridinsystem des benachbarten Clusters ist und die aromatischen Wechselwirkungen optimiert sind. $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ **9** und $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ **10** sind isostrukturelle Verbindungen, die monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/n$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 13,712(2)$,

$b = 19,777(2)$, $c = 15,242(2)$ Å und $\beta = 110,943(1)^\circ$ für **9** und $a = 13,660(2)$, $b = 19,730(3)$, $c = 15,135(2)$ Å und $\beta = 110,454(2)^\circ$ für **10** kristallisieren. Die Packung kann auf einen NaCl-Typ zurückgeführt werden, dessen Koordinationspolyeder entlang der c -Achse gestaucht sind. Diese Stauchung wird durch die Anordnung der Silbercluster hervorgerufen, die sich durch die π/π -Wechselwirkung zwischen ihren Liganden so ausrichten, dass der Abstand zu den axialen Positionen um 40% kürzer ist als zu den Äquatorialen.

$[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ **11** ($\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 13,906(1)$, $b = 16,414(1)$, $c = 16,981(1)$ Å und $\alpha = 73,827(1)$, $\beta = 68,511(1)$, $\gamma = 66,665(1)^\circ$) und $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2][\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ **12** ($\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 13,898(1)$, $b = 16,393(1)$, $c = 17,002(1)$ Å und $\alpha = 73,563(1)$, $\beta = 68,405(1)$, $\gamma = 66,595(1)^\circ$) sind ebenfalls isostrukturelle Verbindungen. Auch hier wird die Anordnung der Bausteine durch die aromatischen Wechselwirkungen zwischen den kationischen Clustern beeinflusst.

Die eingesetzten Silber-Bipyridin-Cluster haben sich in einigen Überschichtungen umgewandelt, wodurch neue Cluster entstanden sind.

$[\text{Ag}_6(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ **13** enthält einen Silbercluster aus sechs Silberionen. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/n$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 14,599(1)$, $b = 16,147(1)$, $c = 21,663(2)$ Å und $\beta = 103,439(1)^\circ$. Neben den Wechselwirkungen zwischen den Bipyridinsystemen der Silbercluster findet sich in der Packung von **13** noch ein kurzer Ag-O-Abstand von $2,74(1)$ Å, ein weiterer stabilisierender Faktor für die Kristallstruktur.

$[\text{Ag}_8(\text{bipy})_{10}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]$ **14** und

$[\text{Ag}_8(\text{bipy})_{10}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ **15** enthalten beide den gleichen Silbercluster, der aus einer Kette von acht Silberionen besteht und kristallisieren isostrukturell in der monoklinen Raumgruppe $\text{C}2/c$ (Nr. 15) mit $a = 33,918(6)$, $b = 18,050(3)$, $c = 28,723(5)$ Å und $\beta = 109,110(2)^\circ$ für **14** und $a = 33,841(3)$, $b = 18,068(1)$, $c = 28,347(2)$ Å und $\beta = 109,378(1)^\circ$ für **15**. Der Abstand zwischen den Silberclustern ist in diesen Verbindungen mit $3,512(4)$ Å in einem Bereich, in dem sowohl aromatische Wechselwirkungen zwischen den Bipyridinsystemen als auch d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen zwischen den Silberionen auftreten können.

Die Umwandlung der Silber-Bipyridin-Cluster führte in Fall von

$\{[\text{Ag}_6(\text{bipy})_4(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})][\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\}_n$ **16** zur Synthese der ersten kettenförmigen Intercluster-Verbindung dieser Klasse. **16** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{C}2/c$ (Nr. 15) mit den Gitterparametern $a = 23,986(2)$, $b = 12,391(1)$, $c = 25,891(2)$ Å und $\beta = 108,593(1)^\circ$. Die Kette ist aus einer alternierenden Abfol-

ge der kationischen und anionischen Bausteine aufgebaut, zwischen denen zum einen direkte Ag-O-Bindungen (2,334(7) - 2,548(8) Å) innerhalb der Kette bestehen und zum anderen aromatische Wechselwirkungen zwischen den Silberclustern benachbarter Intercluster-Ketten.

Neben der Ausrichtung der Silbercluster in den Strukturen fällt bei diesen Intercluster-Verbindungen auf, dass ein Kation-zu-Anion-Verhältnis von 1:1 bevorzugt wird. Vor allem die neugebildeten Silber-Bipyridin-Cluster, deren Betrag an positiver Ladung gleich dem der Anionen ist, verdeutlichen diesen Trend. Ein weiteres Merkmal dieser Intercluster-Verbindungen ist ihre außerordentliche Stabilität, durch die sie ihre Kristallinität selbst bei mechanischer Behandlung beibehalten.

Verbindungen mit Goldkomplexen und Polyoxometallaten

Bei der Umsetzung von $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ mit zweizähligen Liganden der Form $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{-PPh}_2$ mit $n = 1-6$ entsteht ein Gemisch aus verschiedenen großen Goldclustern, aus dem mit Hilfe von Polyoxometallaten neue Goldcluster auskristallisiert werden sollten. Entgegen unseren Erwartungen enthielten die erhaltenen Verbindungen nur zwei- bzw. dreikernige Goldkomplexe.

$[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]_3[\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}]_2$ **17** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2) mit $a = 16,698(2)$, $b = 16,629(2)$, $c = 21,101(2)$ Å und $\alpha = 93,547(2)$, $\beta = 105,042(2)$, $\gamma = 106,158(2)^\circ$. **17** enthält einen zweikernigen Goldcluster, dessen Goldatome nur 2,968(1) Å voneinander entfernt sind, also signifikant kleiner als der van der Waals Abstand.

Der gleiche Goldkomplex ist auch in $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]_2[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ **18** enthalten ($\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2) mit $a = 14,766(8)$, $b = 16,234(8)$, $c = 16,731(9)$ Å und $\alpha = 89,229(7)$, $\beta = 65,793(7)$, $\gamma = 86,350(7)^\circ$).

$[\text{Au}_2(\text{dppe})_2][\text{W}_6\text{O}_{19}]$ **19** enthält den nächst größeren Goldkomplex mit einem Au-Au-Abstand von 3,068(1) Å. Die verdrehte Anordnung des Komplexes und die nach innen zeigenden P-Au-P-Brücken weisen auf anziehende $d^{10}\text{-}d^{10}$ -Wechselwirkungen zwischen den Goldatomen hin. **19** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2) mit $a = 12,599(1)$, $b = 14,607(1)$, $c = 19,351(1)$ Å und $\alpha = 86,002(1)$, $\beta = 83,234(1)$, $\gamma = 82,008(1)^\circ$.

Im nächstgrößeren Komplex $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]^{2+}$ sind die Goldatome für eine aurophile Wechselwirkung zu weit voneinander entfernt. Es wurden vier Verbindungen mit diesem Komplex erhalten. $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ **20** ist eine 1:1 Verbindung und kristallisiert triklin in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterparametern

$a = 11,697(2)$, $b = 11,761(1)$, $c = 12,812(2)$ Å und $\alpha = 76,312(2)$, $\beta = 73,577(2)$ und $\gamma = 82,038(2)^\circ$.

$[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ **21** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 14) mit $a = 13,733(1)$, $b = 20,644(1)$, $c = 23,381(1)$ Å und $\beta = 103,731(1)^\circ$.

Die beiden isostrukturellen Verbindungen $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]_2[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ **22** und $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ **23** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 15,552(2)$, $b = 22,061(2)$, $c = 20,057(2)$ Å und $\beta = 103,716(1)^\circ$ für **22** und $a = 15,523(1)$, $b = 22,198(1)$, $c = 20,073(1)$ Å und $\beta = 103,578(1)^\circ$ für **23**.

Trotz der relativ kleinen Bausteine können die hier gefundenen Packungsvarianten mit den darin auftretenden Koordinationsgeometrien auf ionische Verbindungen zurückgeführt werden. Es treten dabei neben den AB-Typen, NaCl und CsCl, auch die Antitypen von As_2O_3 und von CaCl_2 auf. Von besonderem Interesse sind die Packungstypen von **18** und **21**, die sich als eine verzerrte NaCl-Struktur beschreiben lassen, in der jede zweite Schicht von Oktaederlücken unbesetzt ist und die kubisch-flächenzentrierte Anordnung der Kationenpackung erhalten bleibt. Dieser Strukturtyp wurde bisher nur in der globalen Erkundung der Energielandschaft von MgF_2 als mögliche metastabile Modifikation vorausgesagt, aber noch nicht experimentell bestätigt.

$(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Au}_3(\text{dppm})_2\text{Cl}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ **24** enthält als einzige Verbindung einen dreikernigen Goldkomplex. $[\text{Au}_3(\text{dppm})_2\text{Cl}_2]^+$ ist aus einem Dreieck aus Goldatomen mit Kantenlängen von 3,19(2) bis 3,23(1) Å aufgebaut. Stabilisiert wird dieses Dreieck durch zwei überbrückende Phosphinliganden und zwei endständige Chordionen. **24** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit den Gitterparametern $a = 25,602(3)$, $b = 14,284(2)$, $c = 33,154(3)$ Å und $\beta = 95,528(1)^\circ$. Die Packung der Hauptbausteine, $[\text{Au}_3(\text{dppm})_2\text{Cl}_2]^+$ und $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, kann von einem verzerrten NaCl-Strukturtyp abgeleitet werden. Die zusätzlich eingebauten Tetrabutylammoniumkationen, die für den Ladungsausgleich sorgen, füllen die Tetraederlücken dieser Struktur auf, so dass diese nun als verzerrter Li_3Bi -Typ beschrieben werden kann.

Bei diesen Verbindungen aus Goldkomplexen und Polyoxometallaten zeigen sich beim Trocknungsverhalten große Parallelen zu den Intercluster-Verbindungen mit Silber-Alkynyl-Clustern. Auch hier verwittern die Kristalle, wenn sie aus der Mutterlösung entnommen und getrocknet werden.

Zusammenfassend kann die Frage nach der Abhängigkeit der Stabilität der Kristallstrukturen vom freien Volumen dahingehend beantwortet werden, dass die Wechselwirkungen, die innerhalb der Struktur wirken, größeren Einfluß auf die Stabilität ausüben,

als das freie Volumen. In den Intercluster-Verbindungen mit Silber-Bipyridin-Clustern ist zu beobachten, dass je mehr kurzreichweitige Wechselwirkungen und direkte Bindungen zwischen den Komponenten bestehen, desto eher bleibt die Struktur beim Trocknen erhalten. Herrschen dagegen nur Coulomb-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken zwischen den Bausteinen, wie bei Intercluster-Verbindungen mit Silber-Alkynyl-Clustern und Verbindungen mit Goldkomplexen und Polyoxometallaten, hängt die Stabilität direkt vom Gehalt an freiem Volumen ab. In diesem Fall ergibt sich aus den in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen ein kritisches Volumen von 10%. Unterhalb dieses Volumens wird die Struktur erst durch mechanische Beanspruchung zerstört und oberhalb kollabiert die Struktur schon beim Trocknen.

5. Abstract

This work mainly deals with the synthesis and characterization of intercluster compounds containing silver alkynyl or silver bipyridine clusters as cationic building units. Silver alkynyl clusters comprise a silver cage coordinated by *tert.*-butylethynyl ligands whereas the ligand sphere of silver bipyridine clusters includes 2,2'-bipyridine and *tert.*-butylethynyl ligands. Additionally, a new synthesis route for large gold phosphine clusters during the crystallization is studied.

Intercluster compounds with silver alkynyl clusters

In the interdiffusion technique which was investigated for the first syntheses of intercluster compounds, prefabricated, ionic building blocks are employed. Under these experimental conditions $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{W}_6\text{O}_{19}]$ **1** crystallizes rhombohedral in space group $R\bar{3}$ (no. 148) with $a = b = 17.965(1)$ and $c = 27.379(2)$ Å and $(^n\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ **2** crystallizes tetragonal in $P4/n$ (no. 85) with $a = b = 32.582(2)$ and $c = 14.106(8)$ Å. The packing in both compounds can be reduced to the ionic structure type of CsCl.

The employment of prefabricated building units has the disadvantage that the amount of suitable silver clusters is limited. To avoid this limitation, polymeric silver alkynyl compounds are introduced to the experiments. Polymeric silver alkynyl compounds may serve as a feedstock for cationic silver building blocks, since they decompose to oligomeric units of different sizes while dissolving. Suitable silver clusters from this feedstock should crystallize together with the polyoxometalates in form of intercluster compounds. From such starting materials, **1** was obtained but instead of **2**, $[\text{Ag}_{15}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_5][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ **3** crystallizes with a slightly different silver cluster ($P2_1/c$ (no. 14), $a = 17.531(2)$, $b = 19.112(2)$, $c = 19.792(2)$ Å and $\beta = 92.655(1)^\circ$). The $[\text{Ag}_{15}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_5]^{3+}$ cluster is built up by a $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ fragment with an additional $\{\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_3\}^+$ group bound to one of the silver ions. Further experiments with feedstocks result in the formation of macromolecules and chain-like compounds, in which the polyoxometalates and silver clusters are connected via direct Ag-O bonds.

The first intercluster sandwich compound

$\{[\text{Ag}_{42}(\text{CO}_3)(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{27}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]_2\}[\text{BF}_4]$ **4** consists of a silver cluster with 42 silver ions which is located between two $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ anions. This macromolecule crystallizes orthorhombic in space group $Pmmn$ (no. 59) with $a = 21.389(1)$, $b = 30.437(2)$ and $c = 20.784(1)$ Å. The silver cluster has a toroidal shape with direct contacts to two polyoxometalate anions that close its open ends. The Ag-O bond lengths are in the range of 2.517(1) bis 2.778(9) Å.

$\{[\text{W}_4\text{O}_{16}]\text{Ag}_{37}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{26}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ **5** contains a core-shell cluster with a small polyoxometalate in the core and a silver cluster as shell. The distance between the silver ions and the oxygen atoms range from 2.09(1) - 2.58(1) Å. These are the closest Ag-O distances measured in intercluster compounds up to now. The outside of the core-shell cluster is stabilized by a ligand sphere and, together with the Keggin anion $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, the overall packing can be reduced to a distorted NaCl-type of structure.

The intercluster chains in

$\{[\text{Ag}_{12}\text{Cl}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_6(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}][\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_8(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}]\text{H}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]_2\}_n$ **6** and

$\{[\text{Ag}_{16}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})_7][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\}_2[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ **7** consist of nanometer-sized silver alkynyl cluster and Wells-Dawson polyoxometalate arranged in an alternating, linear sequence. **6** crystallizes in $P\bar{1}$ (no. 2) with $a = 14.896(4)$, $b = 16.753(4)$, $c = 33.148(2)$ Å und $\alpha = 79.297(3)$, $\beta = 84.142(3)$, $\gamma = 75.982(3)^\circ$. In **6** two different kinds of silver cluster units, $[\text{Ag}_{12}\text{Cl}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_6(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}]^{5+}$ and $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_8(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}]^{6+}$, are built *in situ* and are alternating on the positions of the cations in the intercluster chain. Their ligand spheres include a high amount of DMF molecules whereby the clusters are bearing high positive charges. The cationic and anionic building blocks are connected by several direct Ag-O bonds in the range of 2.46(4) bis 2.73(3) Å which is comparable to the bond lengths found in **4**. **6** is exclusively built of intercluster chains parallel to [011], which are arranged in a pseudo-tetragonal rod-packing. The crystal structure of **7** contains two different structure motives, on the one hand the intercluster chain $\{[\text{Ag}_{16}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})_7][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\}_n$ and on the other hand the silver alkynyl cluster $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ ($P\bar{1}$ (no. 2), $a = 13.886(1)$, $b = 23.876(1)$, $c = 35.219(2)$ Å und $\alpha = 93.110(1)$, $\beta = 97.494(1)$, $\gamma = 105.701(1)^\circ$). The silver cage of the intercluster chain in **7** is composed of 16 silver ions, 11 *tert.*-butylethynyl ligands and 7 AN molecules. The Ag-O bond lengths between the silver cluster and the Wells-Dawson anion range from 2.43(1) to 2.78(1) Å. The intercluster chains are packed as double layers. Between these double layers, there

is one layer of $[\text{Ag}_{14}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$ clusters which is not closed packed. The free volume results in channels along [100].

The last compound in this class is $[\text{Ag}_3(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2]_4 [\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ **8**, which includes the polymeric educt compound $\{\text{Ag}_3(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2\}_n$ unchanged in composition and the Keggin anion $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. The silver chains form a layered structure in which the chains are arranged parallel in the layers and rotated by 90° in the next layer. The polyoxometalates are connected to the chains by direct Ag-O bonds.

Investigations on the structure of single crystals which were exposed to air show that intercluster compounds do not automatically become brittle. Closed-packed structures with a small solvent accessible volume preserve their structure until they are treated mechanically.

Intercluster compounds with silver bipyridine clusters

We employed only prefabricated building units in the crystallization of intercluster compounds consisting of silver bipyridine clusters and polyoxometalates. Through the exchange of the alkynyl ligands for bipyridine, potential for additional aromatic interactions has been introduced which should additionally stabilize the structures. In fact, the silver bipyridine clusters in all intercluster compounds are arranged in such a way that the intramolecular distance between the bipyridine systems within one cluster corresponds to the distance between those of adjacent clusters. These orientations optimize the aromatic interactions between the clusters. $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ **9** and $[\text{Ag}_5(\text{bipy})_4(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ **10** are isostructural compounds that crystallize monoclinic in space group $P2_1/n$

(no. 14) with $a = 13.712(2)$, $b = 19.777(2)$, $c = 15.242(2)$ Å and $\beta = 110.943(1)^\circ$ for **9** and $a = 13.660(2)$, $b = 19.730(3)$, $c = 15.135(2)$ Å and $\beta = 110.454(2)^\circ$ for **10**. The resulting structure can be reduced to a NaCl-type packing in which coordination polyhedra are compressed along the c -axis. This deformation is caused by the mutual arrangement of the silver clusters in the structure by which the distance to the axial ligands is by 40 % shorter compared to the distance to the equatorial ligands.

$[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ **11** ($P\bar{1}$ (no. 2), $a = 13.906(1)$, $b = 16.414(1)$, $c = 16.981(1)$ Å and $\alpha = 73.827(1)$, $\beta = 68.511(1)$, $\gamma = 66.665(1)^\circ$) and $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2][\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ **12** ($P\bar{1}$ (no. 2), $a = 13.898(1)$, $b = 16.393(1)$, $c = 17.002(1)$ Å and $\alpha = 73.563(1)$, $\beta = 68.405(1)$, $\gamma = 66.595(1)^\circ$) are isostructural compounds as well. As in the previous case, the arrangement of the building blocks is influenced by the aromatic interactions between the cationic clusters.

The silver bipyridine clusters rearrange during crystallization whereas new clusters are formed.

$[\text{Ag}_6(\text{bipy})_6(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ **13** consists of a silver cluster with six silver ions. The compound crystallizes monoclinic in space group $\text{P}2_1/n$ (no. 14) mit $a = 14.599(1)$, $b = 16.147(1)$, $c = 21.663(2)$ Å and $\beta = 103.439(1)^\circ$. Besides the interactions between the bipyridine rings of the silver clusters there is a short Ag-O distance of $2.74(1)$ Å which further stabilizes the structure.

$[\text{Ag}_8(\text{bipy})_{10}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]$ **14** and $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_{10}(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ **15** contain both the same silver cluster with a chain of eight silver ions and crystallize isostructural in space group $\text{C}2/c$ (no. 15) $a = 33.918(6)$, $b = 18.050(3)$, $c = 28.723(5)$ Å and $\beta = 109.110(2)^\circ$ for **14** and $a = 33.841(3)$, $b = 18.068(1)$, $c = 28.347(2)$ Å and $\beta = 109.378(1)^\circ$ for **15**. The distance between the silver clusters in these compounds is with $3.512(4)$ Å close enough for aromatic interactions between the bipyridine rings as well as for d^{10} - d^{10} interactions between the silver ions.

The rearrangement of the silver bipyridin clusters leads in the case of

$\{[\text{Ag}_6(\text{bipy})_4(\text{C} \equiv \text{C}^t\text{Bu})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})][\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\}_n$ **16** to the formation of the first chain-like intercluster compound in this class of compounds. **16** crystallizes monoclinic in space group $\text{C}2/c$ (no. 15) with $a = 23.986(2)$, $b = 12.391(1)$, $c = 25.891(2)$ Å and $\beta = 108.593(1)^\circ$. The intercluster chain is comprised by an alternating sequence of the cationic and anionic building units among which direct Ag-O bonds ($2,334(7)$ - $2,548(8)$ Å) connect the units inside the chain and between the chains aromatic interactions stabilize the structure.

The intercluster compounds with silver bipyridin clusters seem to prefer a cation to anion ratio of 1:1 as the rearrangement of the clusters results always in a AB type of compound. The characteristic feature of these intercluster compounds is their remarkable stability. Even mechanical treatment does not destroy their crystal structure.

Compounds consisting of gold complexes and polyoxometalates

The reaction between $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ and bidentate ligands like $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PPh}_2$ with $n = 1-6$ result in the formation of a mixture of different gold clusters. By crystallization with polyoxometalates these gold clusters can be isolated and characterized. In contrast to our expectations, the gold clusters did not grow but cleaved instead, and the compounds comprise bi- and trinuclear gold complexes.

$[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]_3[\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}]_2$ **17** crystallizes triclinic in space group $\text{P}\bar{1}$ (no. 2) with $a = 16.698(2)$, $b = 16.629(2)$, $c = 21.101(2)$ Å and $\alpha = 93.547(2)$, $\beta = 105.042(2)$,

$\gamma = 106.158(2)^\circ$. It consists of a binuclear gold cluster in which the distance between the gold ions is only $2.968(1) \text{ \AA}$ which is significantly below the van der Waals distance. The same gold complex is also part $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]_2[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ **18** ($\text{P}\bar{1}$ (no. 2) with $a = 14.766(8)$, $b = 16.234(8)$, $c = 16.731(9) \text{ \AA}$ and $\alpha = 89.229(7)$, $\beta = 65.793(7)$, $\gamma = 86.350(7)^\circ$).

$[\text{Au}_2(\text{dppe})_2][\text{W}_6\text{O}_{19}]$ **19** contains the next larger gold complex with a Au-Au distance of $3.068(1) \text{ \AA}$. The P-Au-P angle deviates significantly from linearity, such that the gold atoms are shifted towards each other, approaching the center of the unit. This configuration indicates the present of d^{10} - d^{10} interactions. **19** crystallizes triclinic in space group $\text{P}\bar{1}$ (no. 2) with $a = 12.599(1)$, $b = 14.607(1)$, $c = 19.351(1) \text{ \AA}$ and $\alpha = 86.002(1)$, $\beta = 83.234(1)$, $\gamma = 82.008(1)^\circ$.

In the next larger gold complex $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]^{2+}$ the distance between the gold atoms is too long for metalophilic interactions. Four compounds were obtained that contain this gold complex. $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ **20** is a 1:1 compound that crystallizes in the triclinic space group $\text{P}\bar{1}$ (no. 2) with $a = 11.697(2)$, $b = 11.761(1)$, $c = 12.812(2) \text{ \AA}$ and $\alpha = 76.312(2)$, $\beta = 73.577(2)$ and $\gamma = 82.038(2)^\circ$.

$[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ **21** crystallizes monoclinic in space group $\text{P}2_1/m$ (no. 14) with $a = 13.733(1)$, $b = 20.644(1)$, $c = 23.381(1) \text{ \AA}$ and $\beta = 103.731(1)^\circ$.

The two isostructural compounds $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]_2[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ **22** and

$[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ **23** crystallize in the monoclinic space group $\text{P}2_1/n$ (no. 14) with $a = 15.552(2)$, $b = 22.061(2)$, $c = 20.057(2) \text{ \AA}$ and $\beta = 103.716(1)^\circ$ for **22** and $a = 15.523(1)$, $b = 22.198(1)$, $c = 20.073(1) \text{ \AA}$ and $\beta = 103.578(1)^\circ$ for **23**.

The overall packing of these compounds can be related to the NaCl, CsCl, *anti*- As_2O_3 and *anti*- CaCl_2 type. Of particular interest is the packing type of **18** and **21** which can be described as a NaCl type of topology where every second layer of octahedral sites of the anions is empty; however, the cubic arrangement of the octahedra has remained basically unchanged. So far, no simple binary salt displaying such a crystal structure has been encountered experimentally. However, it has been predicted to be a potential metastable polymorph of MgF_2 , in the course of global computational explorations of the energy landscape of MgF_2 .

$(^n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Au}_3(\text{dppm})_2\text{Cl}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ **24** is the only compound that contains a trinuclear gold complex. $[\text{Au}_3(\text{dppm})_2\text{Cl}_2]^+$ is built up by a triangle of gold ions with distances between $3.19(2)$ and $3.23(1) \text{ \AA}$ and a ligand sphere of two bidentate phosphine ligands and two chloride ions. **24** crystallizes monoclinic in space group $\text{P}2_1/n$ (no. 14) with $a = 25.602(3)$, $b = 14.284(2)$, $c = 33.154(3) \text{ \AA}$ and $\beta = 95.528(1)^\circ$. The packing of the main building units, $[\text{Au}_3(\text{dppm})_2\text{Cl}_2]^+$ and $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, can be related to a

distorted NaCl type. For the sake of charge neutrality there are additional tetrabutylammonium cations included in the structure, which fills the tetrahedral voids and leads to a distorted Li_3Bi -type of topology.

The compounds consisting of gold complexes and polyoxometalates behave like the intercluster compounds with silver alkynyl clusters. The crystals become brittle when exposed to air and are not stable.

The results from the diffraction measurements with the “dried“ crystals provide an indication of the dependency of the stability of the crystal structure on the solvent accessible volume. The interactions between the components have more influence on the stability than the solvent accessible volume. In intercluster compounds with silver bipyridine clusters the short-range interactions and direct bonds between the building units stabilize the structure in a way that even with a higher solvent accessible volume the crystal structures are preserved during drying. In the structures that are mainly stabilized by Coulomb interactions and hydrogen bonds, like intercluster compounds with silver alkynyl clusters or compounds with gold complexes and polyoxometalates, the stability is directly dependent on the solvent accessible volume. Results obtained during the course of this thesis, one can estimate a critical volume is around 10 % solvent accessible volume in these cases. Below this volume the structures are destroyed only subsequent to mechanical treatment and above the structures are destroyed from the drying process.

Literaturverzeichnis

- [1] Goesmann, H.; Feldmann, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1326–1365.
- [2] Weller, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 41–53.
- [3] Desiraju, D. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342–8356.
- [4] Claridge, S. A.; Jr., A. W. C.; Khanna, S. N.; Murray, C. B.; Sen, A.; Weiss, P. S. *ACS Nano* **2009**, *3*, 244–255.
- [5] Nicole, L.; Rozes, L.; Sanchez, C. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3208–3214.
- [6] Sanchez, C.; Rozes, L.; Ribot, F.; Laberty-Robert, C.; Grosso, D.; Sassove, C.; Boissiere, C.; Nicole, L. *C. R. Chimie* **2010**, *13*, 3–39.
- [7] Mann, S. *Nature Materials* **2009**, *8*, 781–792.
- [8] Grzybowski, B. A.; Wilmer, C. E.; Kim, J.; Browne, K. P.; Bishop, K. J. M. *Soft Matter* **2009**, *5*, 1110–1128.
- [9] Roduner, E. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 583–592.
- [10] Coelfen, H.; Antonietti, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5576–5591.
- [11] Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Kotov, N. A.; O'Brien, S.; Murray, C. B. *Nature* **2006**, *439*, 55–59.
- [12] Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Murray, C. B.; O'Brien, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3620–3637.
- [13] Costi, R.; Saunders, A. E.; Banin, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4878–4897.
- [14] Schulz-Dobrick, M.; Jansen, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4498–4502.
- [15] Schmid, G.; Pfeil, R.; Boese, R.; Bandermann, F.; Meyer, S.; Calis, G. H. M.; van der Velden, J. W. A. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3635–3642.

- [16] Schmid, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1909–1930.
- [17] Jadzinsky, P. D.; Calero, G.; Ackerson, C. J.; Bushnell, D. A.; Kornberg, R. D. *Science* **2007**, *318*, 430–433.
- [18] Fuchs, J.; Thile, A.; Palm, R. *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 804–805.
- [19] Klemperer, W. G. *Inorganic Synthesis*; John Wiley, 1990; pp 71–84.
- [20] Kortz, U.; Mller, A.; van Slageren, J.; Schnack, J.; Dalal, N. S.; Dressel, M. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 19–20.
- [21] Holczer, K.; Klein, O.; Huang, S. M.; Kaner, R. B.; Fu, K. J.; Whetten, R. L.; Diederich, F. *Science* **1991**, *252*, 1154–1157.
- [22] Schulz-Dobrick, M.; Jansen, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2326–2331.
- [23] Schulz-Dobrick, M.; Jansen, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4380–4382.
- [24] Schulz-Dobrick, M. Synthese und Charakterisierung von Interclusterverbindungen. Ph.D. thesis, Dissertation, Universitt Stuttgart, 2007.
- [25] Schulz-Dobrick, M.; Jansen, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2256–2259.
- [26] Nast, R.; Schindel, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *326*, 201.
- [27] Rais, D.; You, J.; Mingos, D. M. P.; Vilar, R.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3464–3467.
- [28] Abu-Salah, O. M.; Ja´far, M. H.; Al-Ohaly, A. R.; Al-Ohaly, K. A.; Al-Farhan, K. A.; Al-Enzi, H. S.; Dolomanov, O. V.; Howard, J. A. K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2353–2356.
- [29] Rais, D.; Mingos, D. M. O.; Vilar, R.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *652*, 87–93.
- [30] Al-Farhan, K. A.; Ja´far, M. H.; Abu-Salah, O. M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 59–62.
- [31] Spek, A. L. PLATON-A Multipurpose Crystallographic Tool. Utrecht University.
- [32] Brese, N. E.; O´Keeffe, M.; Ramakrishna, B. L.; von Dreele, P. B. *J. Solid State Chem.* **1990**, *89*, 184–190.

- [33] Kittaka, S.; Matsuno, K.; Akashi, H. *J. Solid State Chem.* **1999**, *142*, 360–367.
- [34] Sasvari, K. *Z. Kristallogr.* **1938**, *99*, 9–15.
- [35] Bian, S.-D.; Jia, J.-H.; Wang, Q.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3422–3423.
- [36] Qiao, J.; Shi, K.; Wang, Q.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1765–1767.
- [37] Lopez, X.; Bo, C.; Poblet, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12574–12582.
- [38] Yue, S. M.; Yan, L. K.; Su, Z. M.; Li, G. H.; Chen, Y. G.; Ma, J. F.; Yu, H. B.; Zhang, H. J. *J. Coord. Chem.* **2004**, *57*, 123–132.
- [39] Chen, M.-L.; Xu, X.-F.; Cao, Z.-X.; Wang, Q.-M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1877–1879.
- [40] Bertino, M. F.; Sun, Z. M.; Zhang, R.; Wang, L. S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21416–21418.
- [41] Jansen, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 1098–1110.
- [42] Schmidbaur, H.; Wohlleben, A.; Wagner, F.; Orama, O.; Huttner, G. *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1748–1754.
- [43] Takemura, Y.; Takenaka, H.; Nakajima, T.; Tanase, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2157–2161.
- [44] Pertlik, F. *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 755–762.
- [45] Wevers, M. A. C.; Schn, J. C.; Jansen, M. *J. Solid State Chem.* **1998**, *136*, 233–246.
- [46] Che, C.-M.; Yip, H.-K. *Polyhedron* **1994**, *13*, 887–890.
- [47] Che, C.-M.; Yip, H.-K.; Yam, V.-W.; Cheung, P.-Y.; Lai, T.-F.; Shieh, S.-J.; Peng, S.-M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 427–433.
- [48] Vu, T.; Bond, A. M.; Hockless, D. C. R.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Lazarev, G.; Wedd, A. G. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 65–72.
- [49] Baker, L. C. W.; McCutcheon, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4503–4510.
- [50] Graham, C. R.; Finke, R. G. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3679–3686.
- [51] Dawson, D. *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 113–126.

- [52] Hori, T.; Tamada, O.; Himeno, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1491–1497.
- [53] Furniss, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. *VOGEL's Textbook of Practical Organic Chemistry*; PEAESON Prentice Hall, 1989.
- [54] Becker, H. G. O.; Beckert, R.; Domschle, G.; Fanghnel, E.; Habicher, W. D.; Metz, P.; Pavel, D.; Schwetlick, K. *Organikum, 21. Auflage*; Wiley-VCH: Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 2001.
- [55] Bruker, SMART 5.630. Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA.
- [56] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112.
- [57] Dawty, E. ATOMS for windows and macintosh. V 6.2. 2002.
- [58] winplotr:EPDIC 7: European powder diffraction, PTS 2 and 2.

A. Kristallographische Daten

A.1. $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{W}_6\text{O}_{19}] \mathbf{1}$

Kristallzustand	mass	trocken
Summenformel	$C_{76}H_{114}Ag_{14}N_2O_{19}W_6$	$C_{76}H_{114}Ag_{14}N_2O_{19}W_6$
Kristall	farblose Würfel (0,08 x 0,08 x 0,08 mm ³)	farblose Würfel (0,02 x 0,02 x 0,05 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	rhomboedrisch, R $\bar{3}$ (Nr. 148)	rhomboedrisch, R $\bar{3}$ (Nr. 148)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = b = 17,965(1), c = 27,379(2)$	$a = b = 17,931(2), c = 27,402(3)$
Volumen/Å ³	7652(1)	7630(1)
Formeleinheiten	3	3
Röntgendichte/g cm ⁻³	2,586	2,594
Temperatur	100 K	100K
$2\theta_{max}$	53,46 °	52,74 °
hkl -Bereich	$-22 \leq h \leq 22, -22 \leq k \leq 22, -34 \leq l \leq 34$	$-21 \leq h \leq 21, -21 \leq k \leq 21, -22 \leq l \leq 22$
F(000)	5514	5514
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	9,403	9,430
Zahl der gemessenen Reflexe	21612	16020
davon symmetrieunabhängig	3636 ($R_{int} = 0,0335$)	3475 ($R_{int} = 0,0518$)
Anzahl der Parameter	184	184
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	2,24/-1,77	3,57/-1,68
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0326	0,0374
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0723	0,0769
R_1 (alle Daten)	0,0372	0,0406
wR_2 (alle Daten)	0,0763	0,0819
Datenbank	CCDC 714954	-
freies Volumen	-	-
freies Volumen mit Lösungsmittel	-	-
Lösungsmittel pro Formeleinheit	-	-
Besonderheiten	C, N anisotrop verfeinert, C10/C12 Splitpositionen	C, N anisotrop verfeinert, C10/C12 Splitpositionen

A.2. ($n\text{Bu}_4\text{N}$) $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2$

Kristallzustand	nass
Summenformel	$\text{C}_{102}\text{H}_{129}\text{Ag}_{14}\text{N}_8\text{O}_{40}\text{PW}_{12}$
Kristall	farblose Nadeln ($0,10 \times 0,10 \times 0,05 \text{ mm}^3$)
Kristallsystem, Raumgruppe	tetragonal, $P4/n$ (Nr. 85)
Gitterkonstanten/ \AA , °	$a = b = 32,582(2)$, $c = 14,106(1)$
Volumen/ \AA^3	14976(1)
Formeleinheiten	4
Röntgendichte/ g cm^{-3}	2,551
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	$52,74^\circ$
hkl -Bereich	$-40 \leq h \leq 40$, $-40 \leq k \leq 40$, $-17 \leq l \leq 17$
F(000)	10506
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	11,028
Zahl der gemessenen Reflexe	120734
davon symmetrieunabhängig	15357 ($R_{int} = 0,0551$)
Anzahl der Parameter	590
Restelektronendichte/ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ (max/min)	2,06/-1,97
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0394
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0914
R_1 (alle Daten)	0,0524
wR_2 (alle Daten)	0,1043
Datenbank	-
freies Volumen	20,5 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	5,9 %
Lösungsmittel pro Formeleinheit	3 AN
Besonderheiten	ein Polyoxometallat und beide $(n\text{Bu}_4\text{N})^+$ fehlgeordnet, H Atome fehlen an Kationen

A.3. $[\text{Ag}_{15}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_5][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3$

Kristallzustand	nass
Summenformel	$\text{C}_{80}\text{H}_{120}\text{Ag}_{15}\text{N}_4\text{O}_{40}\text{PW}_{12}$
Kristall	farblose Plättchen (0,35 x 0,20 x 0,05 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 17,531(1)$, $b = 19,112(2)$, $c = 19,792(2)$, $\beta = 92,655(1)$
Volumen/Å ³	6624(1)
Formeleinheiten	2
Röntgendichte/g cm ⁻³	2,824
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	41,72 °
hkl -Bereich	$-17 \leq h \leq 17$, $-19 \leq k \leq 19$, $-19 \leq l \leq 19$
F(000)	5112
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	12,602
Zahl der gemessenen Reflexe	31978
davon symmetrieunabhängig	6948 ($R_{int} = 0,0417$)
Anzahl der Parameter	532
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	2,74/-1,67
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0502
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1213
R_1 (alle Daten)	0,0652
wR_2 (alle Daten)	0,1297
Datenbank	CCDC 714955
freies Volumen	21,7 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	-
Lösungsmittel pro Formeleinheit	-
Besonderheiten	ein Polyoxometallat fehlgeordnet

A.4. $[\text{Ag}_{42}(\text{CO}_3)(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{27}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]_2^+ \cdot 4$

Kristallzustand	nass
Summenformel	$\text{C}_{171}\text{H}_0\text{Ag}_{42}\text{Co}_2\text{N}_4\text{O}_{83}\text{W}_{24}$
Kristall	türkise Rhomben (0,35 x 0,20 x 0,05 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, <i>Pmmn</i> (Nr. 59)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 21,389(1), b = 30,437(2), c = 20,784(1)$
Volumen/Å ³	13531(1)
Formeleinheiten	2
Röntgendichte/g cm ⁻³	3,068
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	53,10 °
<i>hkl</i> -Bereich	$-26 \leq h \leq 26, -38 \leq k \leq 38, -26 \leq l \leq 26$
F(000)	11044
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	13,289
Zahl der gemessenen Reflexe	121697
davon symmetrieunabhängig	14751 ($R_{int} = 0,0578$)
Anzahl der Parameter	577
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	2,74/-1,67
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0473
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1333
R_1 (alle Daten)	0,0703
wR_2 (alle Daten)	0,1564
Datenbank	CCDC 774418
freies Volumen	11,4 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	-
Lösungsmittel pro Formeleinheit	-
Besonderheiten	keine H Atome, Gegenion fehlt

A.5. $[W_4O_{16}]Ag_{37}(C\equiv C^tBu)_{26}(CH_3CN)_2[PW_{12}O_{40}] 5$

Kristallzustand	nass
Summenformel	$C_{161,5}H_0Ag_{37}N_{3,5}O_{56}PW_{16}$
Kristall	farblose Nadeln (0,01 x 0,02 x 0,02 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 20,316(1)$, $b = 21,964(2)$, $c = 28,704(2)$ $\alpha = 103,068(1)$, $\beta = 93,894(1)$, $\gamma = 96,906(1)$
Volumen/Å ³	12326(2)
Formeleinheiten	2
Röntgendichte/g cm ⁻³	2,654
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	41,64 °
hkl -Bereich	$-20 \leq h \leq 20$, $-21 \leq k \leq 21$, $-28 \leq l \leq 28$
F(000)	8759
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	10,350
Zahl der gemessenen Reflexe	59268
davon symmetrieunabhängig	25687 ($R_{int} = 0,0576$)
Anzahl der Parameter	1665
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	2,94/-2,80
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0653
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1690
R_1 (alle Daten)	0,1061
wR_2 (alle Daten)	0,2046
Datenbank	-
freies Volumen	-
freies Volumen mit Lösungsmittel	-
Lösungsmittel pro Formeleinheit	-
Besonderheiten	keine H Atome

**A.6. $\{[\text{Ag}_{12}\text{Cl}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_6(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}]$
 $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_8(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_{10}]\text{H}[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]_2\}_n \mathbf{6}$**

Kristallzustand	nass
Summenformel	$\text{C}_{72}\text{H}_{133}\text{Ag}_{13}\text{Cl}_{0.5}\text{N}_{10}\text{O}_{72}\text{P}_2\text{W}_{18}$
Kristall	farblose Nadeln (0,20 x 0,10 x 0,01 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 14,896(4)$, $b = 16,753(4)$, $c = 33,148(8)$ $\alpha = 79,297(3)$, $\beta = 84,142(3)$, $\gamma = 75,982(3)$
Volumen/Å ³	7872(3)
Formeleinheiten	2
Röntgendichte/g cm ⁻³	2,988
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	38,38 °
hkl -Bereich	$-13 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-30 \leq l \leq 30$
F(000)	6385
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	14,768
Zahl der gemessenen Reflexe	29741
davon symmetrieunabhängig	13015 ($R_{int} = 0,0899$)
Anzahl der Parameter	1305
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	4,02/-3,15
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0790
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1332
R_1 (alle Daten)	0,1997
wR_2 (alle Daten)	0,2366
Datenbank	CCDC 793541
freies Volumen	17,2 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	-
Lösungsmittel pro Formeleinheit	-
Besonderheiten	

**A.7. $\{[\text{Ag}_{16}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})_7][\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]\}_2$
 $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ 7**

Kristallzustand	nass
Summenformel	$\text{C}_{118}\text{H}_{177}\text{Ag}_{23}\text{N}_8\text{O}_{62}\text{P}_2\text{W}_{18}$
Kristall	farblose Nadeln (0,10 x 0,02 x 0,02 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 13,886(1)$, $b = 23,876(1)$, $c = 35,219(2)$ $\alpha = 93,110(1)$, $\beta = 97,494(1)$, $\gamma = 105,701(1)$
Volumen/Å ³	11095(1)
Formeleinheiten	2
Röntgendichte/g cm ⁻³	2,560
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	52,04 °
<i>hkl</i> -Bereich	$-17 \leq h \leq 17$, $-29 \leq k \leq 29$, $-43 \leq l \leq 43$
F(000)	7760
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	11,333
Zahl der gemessenen Reflexe	88340
davon symmetrieunabhängig	43400 ($R_{int} = 0,0520$)
Anzahl der Parameter	1509
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	4,94/-2,45
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0652
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1022
R_1 (alle Daten)	0,1696
wR_2 (alle Daten)	0,2099
Datenbank	CCDC 793542
freies Volumen	22,2 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	-
Lösungsmittel pro Formeleinheit	-
Besonderheiten	

A.8. [Ag₃(C≡C^tBu)₂]₄[SiMo₁₂O₄₀] 8

Kristallzustand	nass
Summenformel	C ₉₇ H ₁₄₆ Ag ₂₄ Cl ₂ Mo ₂₄ O ₈₀ Si ₂
Kristall	dunkelgrüne Kristalle (0,10 x 0,15 x 0,10 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c (Nr. 15)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 21,732(3)$, $b = 18,896(3)$, $c = 23,320(3)$ $\beta = 103,026(2)$
Volumen/Å ³	8813(2)
Formeleinheiten	2
Röntgendichte/g cm ⁻³	2,868
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	36,0 °
<i>hkl</i> -Bereich	$-18 \leq h \leq 18$, $-16 \leq k \leq 16$, $-20 \leq l \leq 20$
F(000)	7132
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	4,357
Zahl der gemessenen Reflexe	15688
davon symmetrieunabhängig	3042 ($R_{int} = 0,0772$)
Anzahl der Parameter	416
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	3,02/-1,49
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0595
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1587
R_1 (alle Daten)	0,0898
wR_2 (alle Daten)	0,1900
Datenbank	-
freies Volumen	8,0 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	2,5 %
Lösungsmittel pro Formeleinheit	1 DCM
Besonderheiten	

A.9. [Ag₅(bipy)₄(C≡C^tBu)₂](PW₁₂O₄₀) **9**

A. Kristallographische Daten

Kristallzustand	nass	trocken
Summenformel	$C_{52}H_{50}Ag_5N_8O_{40}PW_{12}$	$C_{52}H_{50}Ag_5N_8O_{40}PW_{12}$
Kristall	farblose Nadeln (1,0 x 0,03 x 0,01 mm ³)	farblose Nadeln (0,01 x 0,05 x 0,10 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	monokin, P2 ₁ /n (Nr. 14)	monokin, P2 ₁ /n (Nr. 14)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 13,712(2), b = 19,777(2), c = 15,242(2),$ $\beta = 110,943(1)$	$a = 13,694(1), b = 19,824(2), c = 15,273(2),$ $\beta = 110,967(1)$
Volumen/Å ³	3860(1)	3872(1)
Formeleinheiten	2	2
Röntgendichte/g cm ⁻³	3,616	3,606
Temperatur	100 K	100K
$2\theta_{max}$	43,76 °	52,98 °
hkl -Bereich	$-14 \leq h \leq 14, -20 \leq k \leq 20, -15 \leq l \leq 15$	$-17 \leq h \leq 17, -24 \leq k \leq 24, -18 \leq l \leq 19$
F(000)	3752	3752
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	19,143	19,087
Zahl der gemessenen Reflexe	20909	26705
davon symmetrieunabhängig	4606 ($R_{int} = 0,0844$)	7989 ($R_{int} = 0,0760$)
Anzahl der Parameter	406	406
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	1,74/-1,91	2,35/-2,52
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0829	0,0954
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1680	0,2016
R_1 (alle Daten)	0,0962	0,1180
wR_2 (alle Daten)	0,1723	0,2095
Datenbank	CCDC 771101	
freies Volumen	1,6 %	1,7 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	-	-
Lösungsmittel pro Formeleinheit	-	-
Besonderheiten	Polyoxometallat fehlgeordnet	Polyoxometallat fehlgeordnet

A.10. [Ag₅(bipy)₄(C≡C^tBu)₂][PMo₁₂O₄₀] 10

Kristallzustand	nass
Summenformel	C ₅₂ H ₅₀ Ag ₅ Mo ₁₂ N ₈ O ₄₀ P
Kristall	farblose Nadeln (0,12 x 0,02 x 0,01 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	monokin, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)
Gitterkonstanten/Å, °	<i>a</i> = 13,660(2), <i>b</i> = 19,730(3), <i>c</i> = 15,135(2), β = 110,454(2)
Volumen/Å ³	3822(1)
Formeleinheiten	2
Röntgendichte/g cm ⁻³	2,736
Temperatur	100 K
2θ _{max}	42,02 °
<i>hkl</i> -Bereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
F(000)	2984
Absorptionskoeffizient μ/mm ⁻¹	3,260
Zahl der gemessenen Reflexe	19113
davon symmetrieunabhängig	4098 (<i>R</i> _{int} = 0,0700)
Anzahl der Parameter	406
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	0,76/-0,74
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,0617
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0,1253
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0,0718
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0,1289
Datenbank	CCDC 771100
freies Volumen	1,0 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	-
Lösungsmittel pro Formeleinheit	-
Besonderheiten	Polyoxometallat fehlgeordnet

A.11. $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 11$

Kristallzustand	nass	trocken
Summenformel	$C_{102}H_{126}Ag_8N_{18}O_{46}SiW_{12}$	$C_{93}H_{104}Ag_8N_{15}O_{43}SiW_{12}$
Kristall	gelbe Plättchen (mm ³)	gelbe Plättchen (0,05 x 0,03 x 0,03 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	trikin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)	trikin, $P1$ (Nr. 1)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 13,906(1)$, $b = 16,424(1)$, $c = 16,976(1)$, $\alpha = 73,944(1)$, $\beta = 68,502(1)$, $\gamma = 66,647(1)$	$a = 13,891(2)$, $b = 16,349(2)$, $c = 16,945(2)$, $\alpha = 73,992(2)$, $\beta = 68,509(2)$, $\gamma = 66,657(2)$
Volumen/Å ³	3272(0)	3249(1)
Formeleinheiten	1	1
Röntgengichte/g cm ⁻³	2,759	2,666
Temperatur	100 K	100K
$2\theta_{max}$	49,42 °	40,30 °
hkl -Bereich	$-16 \leq h \leq 16$, $-19 \leq k \leq 19$, $-19 \leq l \leq 19$	$-13 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-16 \leq l \leq 16$
F(000)	2510	2389
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	11,755	11,832
Zahl der gemessenen Reflexe	23604	14958
davon symmetrieunabhängig	11137 ($R_{int} = 0,0361$)	11943 ($R_{int} = 0,0368$)
Anzahl der Parameter	594	970
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	2,28/-2,38	3,63/-1,46
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0563	0,0648
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1322	0,1562
R_1 (alle Daten)	0,0718	0,0884
wR_2 (alle Daten)	0,1528	0,1895
Datenbank	CCDC 771103	
freies Volumen	16,6 %	16,3 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	0 %	12,3 %
Lösungsmittel pro Formeleinheit	2 DMF	1 DMF
Besonderheiten		

A.12. $[\text{Ag}_8(\text{bipy})_6(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2][\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ 12

Kristallzustand	nass
Summenformel	$\text{C}_{96}\text{H}_{104}\text{Ag}_8\text{Mo}_{12}\text{N}_{16}\text{O}_{44}\text{Si}$
Kristall	gelbe Plättchen (0,05 x 0,05 x 0,05 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	trikin, $\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 13,895(1)$, $b = 16,377(1)$, $c = 17,018(2)$, $\alpha = 73,589(2)$, $\beta = 68,414(1)$, $\gamma = 66,582(1)$
Volumen/Å ³	3262(0)
Formeleinheiten	1
Röntgendichte/g cm ⁻³	2,152
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	52,04 °
hkl -Bereich	$-17 \leq h \leq 17$, $-20 \leq k \leq 20$, $-21 \leq l \leq 21$
F(000)	2038
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	2,370
Zahl der gemessenen Reflexe	26120
davon symmetrieunabhängig	12764 ($R_{int} = 0,0192$)
Anzahl der Parameter	801
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	3,74/-2,59
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0789
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1929
R_1 (alle Daten)	0,0822
wR_2 (alle Daten)	0,1980
Datenbank	CCDC 771102
freies Volumen	22,9 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	7,8 %
Lösungsmittel pro Formeleinheit	1 DMF
Besonderheiten	Polyoxometallate fehlgeordnet, C und N anisotrop verfeinert

A.13. [Ag₆(bipy)₆(C≡C^tBu)₂(CH₃CN)₂][SiW₁₂O₄₀] 13

A. Kristallographische Daten

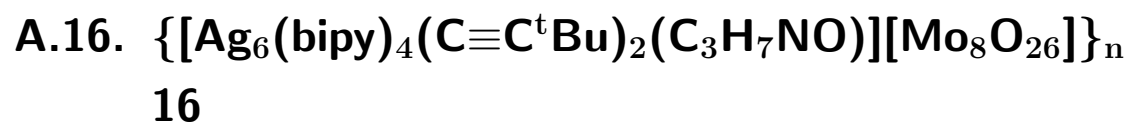
Kristallzustand	nass	trocken
Summenformel	$C_{76}H_{72}Ag_6Mo_{12}N_{14}O_{40}Si$	$C_{76}H_{66}Ag_6Mo_{12}N_{14}O_{40}Si$
Kristall	gelbe Plättchen (0,01 x 0,05 x 0,05 mm ³)	gelbe Plättchen (0,01 x 0,04 x 0,05 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	monokin, P2 ₁ /c (Nr. 14)	monokin, P2 ₁ /c (Nr. 14)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 14,599(1)$, $b = 16,147(1)$, $c = 21,663(2)$, $\beta = 103,439(1)$	$a = 14,359(2)$, $b = 16,352(2)$, $c = 21,558(3)$, $\beta = 102,126(2)$
Volumen/Å ³	4967(1)	4949(1)
Formeleinheiten	2	2
Röntgendichte/g cm ⁻³	2,439	2,444
Temperatur	100 K	100K
$2\theta_{max}$	45,02 °	38,42 °
hkl -Bereich	$-15 \leq h \leq 15$, $-17 \leq k \leq 17$, $-23 \leq l \leq 13$	$-13 \leq h \leq 13$, $-15 \leq k \leq 15$, $-19 \leq l \leq 19$
F(000)	3492	3420
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	2,713	2,722
Zahl der gemessenen Reflexe	28599	19944
davon symmetrieunabhängig	6488 ($R_{int} = 0,0592$)	4110 ($R_{int} = 0,0652$)
Anzahl der Parameter	505	499
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	1,81/-0,89	2,87/-0,82
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0642	0,0693
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1455	0,1794
R_1 (alle Daten)	0,0742	0,0783
wR_2 (alle Daten)	0,1570	0,1892
Datenbank	-	-
freies Volumen	1,0 %	-
freies Volumen mit verfeinerten Lösungsmittel	-	-
Lösungsmittelmoleküle verfeinert pro Formeleinheit	-	-
Besonderheiten	Polyoxometallat fehlgeordnet	Polyoxometallat fehlgeordnet, H Atome am AN fehlen

A.14. [Ag₈(bipy)₁₀(C≡C^tBu)₂][S₂Mo₁₈O₆₂] 14

Kristallzustand	nass
Summenformel	C ₁₂₂ H ₁₁₆ Ag ₈ Mo ₁₈ N ₂₄ O ₆₄ S ₂
Kristall	dunkelblaue Rhomben (0,01 x 0,10 x 0,01 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c (Nr. 15)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 33,918(6)$, $b = 18,050(3)$, $c = 28,723(5)$, $\beta = 109,110(2)$
Volumen/Å ³	16615(5)
Formeleinheiten	4
Röntgendichte/g cm ⁻³	2,147
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	33,86 °
<i>hkl</i> -Bereich	$-27 \leq h \leq 27$, $-14 \leq k \leq 14$, $-23 \leq l \leq 23$
F(000)	10280
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	2,333
Zahl der gemessenen Reflexe	24156
davon symmetrieunabhängig	4789 ($R_{int} = 0,0885$)
Anzahl der Parameter	723
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	3,29/-1,23
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0605
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1625
R_1 (alle Daten)	0,0831
wR_2 (alle Daten)	0,1881
Datenbank	-
freies Volumen	19,2 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	10,3 %
Lösungsmittel pro Formeleinheit	1 DMF, 1 AN
Besonderheiten	N anisotrop verfeinert

A.15. [Ag₈(bipy)₁₀(C≡C^tBu)₂][P₂W₁₈O₆₂] 15

Kristallzustand	nass
Summenformel	C ₁₁₈ H ₁₀₇ Ag ₈ N ₂₃ O ₆₂ P ₂ W ₁₈
Kristall	farblose Prismen (0,10 x 0,02 x 0,02 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, C2/c (Nr. 15)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 33,841(3)$, $b = 18,068(1)$, $c = 28,347(2)$, $\beta = 109,378(1)$
Volumen/Å ³	16351(2)
Formeleinheiten	4
Röntgendichte/g cm ⁻³	2,873
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	43,46 °
<i>hkl</i> -Bereich	$-35 \leq h \leq 35$, $-18 \leq k \leq 18$, $-29 \leq l \leq 29$
F(000)	12840
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	13,641
Zahl der gemessenen Reflexe	43945
davon symmetrieunabhängig	9662 ($R_{int} = 0,0654$)
Anzahl der Parameter	699
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	4,60/-2,18
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0605
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1625
R_1 (alle Daten)	0,0831
wR_2 (alle Daten)	0,1881
Datenbank	-
freies Volumen	18,6 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	10,9 %
Lösungsmittel pro Formeleinheit	2 AN
Besonderheiten	



A. Kristallographische Daten

Kristallzustand	nass	trocken
Summenformel	$C_{56}H_{50}Ag_6Mo_8N_{10}O_{27}$	$C_{56}H_{50}Ag_6Mo_8N_{10}O_{27}$
Kristall	farblose Rhomben (0,05 x 0,02 x 0,02 mm ³)	farblose Rhomben (0,10 x 0,05 x 0,05 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	monokin, C2/c (Nr.)	monokin, C2/c (Nr.)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 23,986(2)$, $b = 12,391(1)$, $c = 25,891(2)$, $\beta = 108,593(1)$	$a = 23,987(2)$, $b = 12,389(1)$, $c = 25,889(2)$, $\beta = 108,610(1)$
Volumen/Å ³	7394(1)	7291(1)
Formeleinheiten	4	4
Röntgendichte/g cm ⁻³	2,468	2,469
Temperatur	100 K	100K
$2\theta_{max}$	47,74 °	50,80 °
hkl -Bereich	$-27 \leq h \leq 27$, $-14 \leq k \leq 14$, $-29 \leq l \leq 19$	$-28 \leq h \leq 28$, $-14 \leq k \leq 14$, $-31 \leq l \leq 31$
F(000)	5160	5160
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	2,978	2,979
Zahl der gemessenen Reflexe	23702	26968
davon symmetrieeabhängig	5628 ($R_{int} = 0,0524$)	6717 ($R_{int} = 0,0403$)
Anzahl der Parameter	471	471
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	2,78/-0,91	2,86/-1,21
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0513	0,0502
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1307	0,1316
R_1 (alle Daten)	0,0653	0,0602
wR_2 (alle Daten)	0,1461	0,1414
Datenbank	-	-
freies Volumen	9,6 %	9,5 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	3,3 %	3,2 %
Lösungsmittel pro Formeleinheit	1 DMF	1 DMF
Besonderheiten	DMF ohne H Atome	DMF ohne H Atome

A.17. $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]_3[\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}] 17$

Kristallzustand	nass
Summenformel	$\text{C}_{77}\text{H}_{69}\text{Au}_3\text{Mo}_{12}\text{NO}_{40}\text{P}_6\text{S}_1$
Kristall	blaue Plättchen (0,10 x 0,03 x 0,01 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 16,698(2)$, $b = 16,629(2)$, $c = 21,101(2)$ $\alpha = 93,547(2)$, $\beta = 105,042(2)$, $\gamma = 106,158(2)$
Volumen/Å ³	5313(1)
Formeleinheiten	2
Röntgendichte/g cm ⁻³	2,255
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	42,06 °
hkl -Bereich	$-16 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 16$, $-21 \leq l \leq 21$
F(000)	3410
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	5,674
Zahl der gemessenen Reflexe	26917
davon symmetrieunabhängig	11406 ($R_{int} = 0,0833$)
Anzahl der Parameter	873
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	2,76/-1,31
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0801
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,2032
R_1 (alle Daten)	0,1308
wR_2 (alle Daten)	0,2479
Datenbank	CCDC 779214
freies Volumen	17,0 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	10,9 %
Lösungsmittel pro Formeleinheit	1 AN
Besonderheiten	

A.18. [Au₂(dppm)₂]₂[SiMo₁₂O₄₀] 18

Kristallzustand	nass
Summenformel	C ₅₃ H ₅₀ Au ₂ Mo ₆ O ₂₁ P ₄ Si _{0,5}
Kristall	schwarzblaue Plättchen (0,10 x 0,10 x 0,05 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 14,766(8)$, $b = 16,234(8)$, $c = 16,731(9)$ $\alpha = 89,229(7)$, $\beta = 65,793(7)$, $\gamma = 86,350(7)$
Volumen/Å ³	3650(1)
Formeleinheiten	2
Röntgendichte/g cm ⁻³	1,938
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	34,16 °
<i>hkl</i> -Bereich	$-12 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq 13$, $-13 \leq l \leq 13$
F(000)	2026
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	5,157
Zahl der gemessenen Reflexe	10928
davon symmetrieunabhängig	4304 ($R_{int} = 0,0729$)
Anzahl der Parameter	508
Restelektronendichte/e $\cdot\text{Å}^{-3}$ (max/min)	5,04/-2,4
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1147
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,3295
R_1 (alle Daten)	0,1409
wR_2 (alle Daten)	0,3554
Datenbank	-
freies Volumen	21,6 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	
Lösungsmittel pro Formeleinheit	1 AC
Besonderheiten	

A.19. [Au₂(dppe)₂][W₆O₁₉] 19

Kristallzustand	nass
Summenformel	C ₆₁ H ₆₆ Au ₂ O ₂₂ P ₄ W ₆
Kristall	farblose Kristalle (0,10 x 0,10 x 0,05 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 12,599(1)$, $b = 14,607(1)$, $c = 19,351(1)$ $\alpha = 86,002(1)$, $\beta = 83,234(1)$, $\gamma = 82,008(1)$
Volumen/Å ³	3504(1)
Formeleinheiten	2
Röntgendichte/g cm ⁻³	2,627
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	52,74 °
hkl -Bereich	$-15 \leq h \leq 15$, $-18 \leq k \leq 18$, $-24 \leq l \leq 24$
F(000)	2540
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	14,137
Zahl der gemessenen Reflexe	28581
davon symmetrieunabhängig	14222 ($R_{int} = 0,0349$)
Anzahl der Parameter	557
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	4,44/-3,07
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0495
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1059
R_1 (alle Daten)	0,0664
wR_2 (alle Daten)	0,1196
Datenbank	CCDC 779213
freies Volumen	34,7 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	21,1 %
Lösungsmittel pro Formeleinheit	3 AC
Besonderheiten	

A.20. [Au₂(dppp)₂][Mo₆O₁₉] 20

Kristallzustand	nass
Summenformel	C ₅₈ H ₅₈ Au ₂ Mo ₆ N ₂ O ₁₉ P ₄
Kristall	blaue Nadeln (0,10 x 0,02 x 0,05 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 11,697(2)$, $b = 11,761(1)$, $c = 12,812(2)$ $\alpha = 76,312(2)$, $\beta = 73,577(2)$, $\gamma = 82,038(2)$
Volumen/Å ³	1637(1)
Formeleinheiten	1
Röntgendichte/g cm ⁻³	2,211
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	46,36 °
<i>hkl</i> -Bereich	$-12 \leq h \leq 12$, $-12 \leq k \leq 12$, $-14 \leq l \leq 14$
F(000)	1042
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	5,741
Zahl der gemessenen Reflexe	10191
davon symmetrieunabhängig	4636 ($R_{int} = 0,0449$)
Anzahl der Parameter	263
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	1,73/-1,04
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0468
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0971
R_1 (alle Daten)	0,0610
wR_2 (alle Daten)	0,1050
Datenbank	-
freies Volumen	8,7 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	0 %
Lösungsmittel pro Formeleinheit	1 AN
Besonderheiten	

A.21. $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ 21

Kristallzustand	nass
Summenformel	$\text{C}_{112}\text{H}_{110}\text{Au}_4\text{Cl}_{3,5}\text{Mo}_8\text{N}_{0,5}\text{O}_{26}\text{P}_8$
Kristall	farblose Platten (0,10 x 0,10 x 0,05 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/m$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 13,733(2)$, $b = 20,664(1)$, $c = 23,381(1)$ $\beta = 103,731(1)$
Volumen/Å ³	6445(1)
Formeleinheiten	2
Röntgendichte/g cm ⁻³	1,961
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	54,62 °
<i>hkl</i> -Bereich	$-17 \leq h \leq 17$, $-26 \leq k \leq 26$, $-29 \leq l \leq 30$
F(000)	3650
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	5,519
Zahl der gemessenen Reflexe	54509
davon symmetrieunabhängig	14772 ($R_{int} = 0,0451$)
Anzahl der Parameter	785
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	7,38/-1,63
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0589
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1727
R_1 (alle Daten)	0,0707
wR_2 (alle Daten)	0,1865
Datenbank	CCDC 779215
freies Volumen	17,8 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	7,8 %
Lösungsmittel pro Formeleinheit	1 AN, 2,5 DCM
Besonderheiten	C anisotrop verfeinert

A.22. [Au₂(dppp)₂]₂[PMo₁₂O₄₀] 22

Kristallzustand	nass
Summenformel	C ₁₁₂ H ₁₁₃ Au ₄ Mo ₁₂ NO ₄₁ P ₉
Kristall	blaue Kristalle (0,10 x 0,05 x 0,08 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /n (Nr. 14)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 15,552(2)$, $b = 22,061(2)$, $c = 20,057(2)$ $\beta = 103,716(1)$
Volumen/Å ³	6685(1)
Formeleinheiten	2
Röntgendichte/g cm ⁻³	2,159
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	52,74 °
<i>hkl</i> -Bereich	$-19 \leq h \leq 19$, $-27 \leq k \leq 27$, $-24 \leq l \leq 24$
F(000)	4150
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	5,636
Zahl der gemessenen Reflexe	54900
davon symmetrieunabhängig	13668 ($R_{int} = 0,0256$)
Anzahl der Parameter	560
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	2,66/-1,14
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0458
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1166
R_1 (alle Daten)	0,0513
wR_2 (alle Daten)	0,1208
Datenbank	CCDC 779216
freies Volumen	12,2 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	0,7 %
Lösungsmittel pro Formeleinheit	1 AN, 1 EtOH
Besonderheiten	C anisotrop verfeinert, POM fehlgeordnet

A.23. $[\text{Au}_2(\text{dppp})_2]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ 23

Kristallzustand	nass
Summenformel	$\text{C}_{109}\text{H}_{106}\text{Au}_4\text{Cl}_2\text{O}_{40}\text{P}_8\text{SiW}_{12}$
Kristall	blaue Nadeln (0,05 x 0,05 x 0,02 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 15,523(1)$, $b = 22,198(1)$, $c = 20,073(1)$ $\beta = 103,578(1)$
Volumen/Å ³	6725(1)
Formeleinheiten	2
Röntgendichte/g cm ⁻³	2,666
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	46,52 °
<i>hkl</i> -Bereich	$-17 \leq h \leq 17$, $-24 \leq k \leq 24$, $-22 \leq l \leq 22$
F(000)	4904
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	14,777
Zahl der gemessenen Reflexe	42506
davon symmetrieunabhängig	9656 ($R_{int} = 0,0801$)
Anzahl der Parameter	536
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	5,22/-1,59
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,0526
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1238
R_1 (alle Daten)	0,0873
wR_2 (alle Daten)	0,1371
Datenbank	-
freies Volumen	12,4 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	6,7 %
Lösungsmittel pro Formeleinheit	1 DCM
Besonderheiten	C anisotrop verfeinert

A.24. $(n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Au}_3(\text{dppm})_2\text{Cl}_2][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 24$

Kristallzustand	nass
Summenformel	$\text{C}_{65}\text{H}_{40}\text{Au}_3\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_{40}\text{P}_5\text{W}_{12}$
Kristall	farblose Nadeln (0,10 x 0,05 x 0,05 mm ³)
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten/Å, °	$a = 25,602(3)$, $b = 14,284(2)$, $c = 33,154(3)$, $\beta = 95,528(1)$
Volumen/Å ³	12068(2)
Formeleinheiten	4
Röntgendichte/g cm ⁻³	2,483
Temperatur	100 K
$2\theta_{max}$	43,30 °
<i>hkl</i> -Bereich	$-26 \leq h \leq 26$, $-14 \leq k \leq 14$, $-34 \leq l \leq 34$
F(000)	7992
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	15,188
Zahl der gemessenen Reflexe	61882
davon symmetrieunabhängig	14109 ($R_{int} = 0,0983$)
Anzahl der Parameter	863
Restelektronendichte/e·Å ⁻³ (max/min)	2,06/-1,97
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1049
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,2506
R_1 (alle Daten)	0,1301
wR_2 (alle Daten)	0,2660
Datenbank	CCDC 779217
freies Volumen	21,1 %
freies Volumen mit Lösungsmittel	5,9 %
Lösungsmittel pro Formeleinheit	3 AN
Besonderheiten	ein Polyoxometallat und beide $(n\text{Bu}_4\text{N})^+$ fehlgeordnet, H Atome fehlen an Kationen

B. Publikationen

B.1. Artikel

1. W. Weber, W. Bacchus, F. Gruber, M. Hamberger und M. Fussenegger, *A novel vector platform for vitamin H-inducible transgene expression in mammalian cells*, *J. Biotechnology*, **2007**, 131, 150 - 158.
2. F. Gruber, M. Schulz-Dobrick, M. Jansen, *Structure Directing Forces in Intercluster Compounds of Cationic $[Ag_{14}(C\equiv C^tBu)_{12}Cl]^+$ Building Blocks and Polyoxometalates: Long-range versus Short-Range Bonding Interactions*, *Chem. - Eur. J.*, **2010**, 16, 1464-1469.
3. F. Gruber, M. Jansen, *$\{[Ag_{42}(CO_3)(C\equiv C^tBu)_{27}(CH_3CN)_2]/[CoW_{12}O_{40}]_2\}^+$ - an Intercluster Sandwich Compound*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 4924 - 4926.
4. F. Gruber, M. Jansen, *Packing Requirements and Short-Range Interactions as Structure-Directing Forces in the Intercluster Compounds based on Silber Cluster*, *Inorg. Chimica Acta*, **2010**, 363, 4282-4286.
5. F. Gruber, M. Jansen, *Salt-like Structures of Oligomeric Gold Complexes and Polyoxometalates*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, 636, 2325-2329.
6. F. Gruber, M. Jansen, *Supramolecular intercluster compounds consisting of 1D arrays of silver alkynyl clusters and Wells-Dawson anions*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, eingereicht

B.2. Posterbeiträge

1. F. Gruber, M. Schulz-Dobrick, M. Jansen, *Synthesis and Structural Characterization of Intercluster Compounds consisting of Silver Clusters and Polyoxometalates*, INASCON, Aarhus, Dänemark, **2008** und 14. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie, Garching, Deutschland.
2. F. Gruber, M. Jansen, *Structure Directing Forces in Intercluster Compounds of Silver clusters and Polyoxometalates: Long-range versus Short-Range Bonding Interactions*, Gordon Research Conference Solid State Chemistry, Oxford, England, **2009**.
3. F. Gruber, M. Jansen, *Chain-like Intercluster Compounds consisting of Silver Alkynyl Clusters and Wells-Dawson Polyoxometalates*, 3rd EuCheMS Chemistry Congress, Nürnberg, Deutschland, **2010**

B.3. Vorträge

1. F. Gruber, *Neue Intercluster Verbindungen*, Hirschegg-Tagung für Festkörperchemie, **2010**.

C. Dank

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Martin Jansen für die interessante Aufgabenstellung und die Möglichkeiten, die sich bei der Bearbeitung ergeben haben.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Dietrich Gudat für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Dr. Emil Roduner für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Weiter danke ich ganz herzlich

Herrn Dr. Jürgen Nuß für die hervorragende Betreuung und seine Hilfe bei praktischen wie theoretischen Problemen, sowie für die Korrekturlesen dieser Arbeit;

Frau Dr. Hanne Nuß für die gute Zusammenarbeit im Labor und ihr „immer offenes Ohr“;

Herrn Dr. Martin Schulz-Dobrick für die Einarbeitung in das Gebiet der Intercluster-Verbindung;

Frau Alexandra Müller, Herrn Sven Volmer und Herrn Dennis Braginez für ihre Hilfe bei den experimentellen Arbeiten;

allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Jansens für Ihre stete Hilfsbereitschaft und die tolle Arbeitsatmosphäre.

Schließlich möchte ich mich bei Thomas für die unglaublich große Unterstützung bedanken.

Danke!

D. Lebenslauf

Franziska Sabine Gruber

geboren am 13. August 1982 in München

Schulische Ausbildung

- 1988 - 1992 Grundschule an der Oselstraße in München
- 1992 - 1994 Maria-Ward-Schule der Englischen Fräulein,
Gymnasium, München
- 1994 - 1998 Maria-Ward-Schule der Englischen Fräulein,
Realschule, München
- 1998 - 2002 Rupprecht Gymnasium München,
- 07/2002 Allgemeine Hochschulreife

Akademische Ausbildung

- 2002 - 2005 Bachelor of Science in Chemistry
an der Technische Universität München
Bachelor Thesis: *Preperation and characterization of ,
monolithic cobalt catalysts,*
Lehrstuhl 2 für Technische Chemie, Prof. J. Lercher
- 2005 - 2007 Master of Science in Chemistry
an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich
Master Thesis: *Lentiviral transduction technology for biotin-inducible
expression control and discovery andcharacterisation of novel antibiotics,*
Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften, Prof. M. Fussenegger
- seit 2007 Anfertigung der Dissertation bei Prof. Dr. Dr. h.c. M. Jansen,
MPI für Festkörperforschung, Stuttgart
Struktur und Eigenschaften neuer Intercluster-Verbindungen

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich diese Dissertation unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel selbstständig angefertigt und bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Stuttgart, den

Franziska Sabine Gruber