Synthese und Struktur des Au_{12}Pd -Clusters $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$

Synthesis and Structure of the Au_{12}Pd Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$

Martin Laupp, Joachim Strähle*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

Herrn Prof. Dr. Wolfram Prandl zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **50 b**, 1369–1372(1995); eingegangen am 24. Februar 1995

Gold Palladium Cluster, Synthesis, Crystal Structure

Photolysis of a mixture of $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$, Ph_3PAuN_3 and Ph_3PAuCl yields $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$ after chromatographic separation. The cluster crystallizes in the triclinic space group $\text{P}\bar{1}$ with $a = 1675.45(8)$, $b = 1870.57(6)$, $c = 2673.15(9)$ pm, $\alpha = 82.30(3)^\circ$, $\beta = 75.90(3)^\circ$, $\gamma = 73.02(3)^\circ$, $Z = 2$. The twelve gold atoms form an icosahedron with the Pd atom in its center, and distances Pd–Au between 271.0(3) and 278.2(4) pm. The Au–Au distances range from 277.1(2) to 298.3(2) pm.

Einleitung

Die Photolyse von Azidokomplexen des Golds, Palladiums und Platins hat sich als einfacher Zugang zu neuen Metallclustern erwiesen. Wir haben mit dieser Methode Homometallcluster des Golds und auch heterometallische Gold-Übergangsmetall-Cluster dargestellt [1]. In einer vorausgehenden Kurzzusammenfassung [2] berichteten wir über die Photolyse eines Gemischs von $(\text{dppe})\text{Pd}(\text{N}_3)_2$, Ph_3PAuN_3 und Ph_3PAuCl , die zum Gold-Palladiumcluster $[(\text{dppeAu})_2(\text{Ph}_3\text{PAu})_6(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$ führt, in dem die zwölf Goldatome ein Ikosaeder bilden, dessen Zentrum vom Palladiumatom besetzt ist. Die analoge Reaktion mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ anstelle von $(\text{dppe})\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ ergibt den Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$, dessen Struktur und Eigenschaften im folgenden beschrieben werden.

Experimenteller Teil

Synthese von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$

357 mg (0,5 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ werden zunächst mit 549 mg (1,0 mmol) Ph_3PAuN_3 in frisch destilliertem THF 1 h mit einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe bei RT bestrahlt. Anschließend gibt man zur nun tiefroten Lösung noch 400 mg (0,8 mmol) Ph_3PAuCl und bestrahlt die resultierende Lösung unter Rühren in einem schwachen N_2 -Strom weitere 100 min. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in

THF aufgenommen und über eine Al_2O_3 -Säule chromatographiert. Mit THF läßt sich eine tiefrote Fraktion abtrennen. Diese wird bis zur Trockne eingengt und wieder mit wenig THF aufgenommen. Nach Übersichten der Lösung mit Diisopropylether bilden sich bei 0°C im Dunkeln innerhalb von ca. 2 Wochen tiefrote, rautenförmige Kristalle von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$ in etwa 10% Ausbeute. Die tiefroten Kristalle enthalten vermutlich Solvatomoleküle und verwittern daher schnell außerhalb der Mutterlauge. Durch Einengen der Mutterlauge können weitere ca. 20% des Clusters isoliert werden. Eine zusätzliche braunrote Fraktion kann mit THF/Ethanol (3:1) eluiert werden. Aus ihr konnten jedoch bisher keine eindeutigen, kristallinen Produkte isoliert werden. Man kann jedoch vermuten, daß in dieser Fraktion vor allem homoatomare, kationische Goldcluster enthalten sind. Darüberhinaus verbleibt ein Teil der Produkte auf der Säule, der auch mit reinem Ethanol nicht eluiert werden kann.

FAB-MS: m/z (%): 4673,8 (15) $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$, 4215,5 (40) $[\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{PPh}_3 - \text{Au}]$, 4177,5 (100) $[\text{M}^+ - 2\text{Cl} - \text{PPh}_3 - \text{Au}]$, 3916,8 (80) $[\text{M}^+ - 2\text{Cl} - 2\text{PPh}_3 - \text{Au}]$, 3721,7 (50) $[\text{M}^+ - 2\text{Cl} - 2\text{PPh}_3 - 2\text{Au}]$, 3685,3 (35) $[\text{M}^+ - 3\text{Cl} - 2\text{PPh}_3 - 2\text{Au}]$, 3421,2 (20) $[\text{M}^+ - 3\text{Cl} - 3\text{PPh}_3 - 2\text{Au}]$.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: (162 MHz, THF, 25°C , H_3PO_4): $\delta = 37,49$ ppm.

Bestimmung der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$

Für die röntgenographischen Untersuchungen der Lösungsmittelhaltigen Kristalle wurde ein Einkristall mit den ungefähren Abmessungen $0,5 \times 0,4 \times 0,3$ mm ausgewählt und sofort auf dem Einkristalldiffraktometer [3] in einen -60°C kalten Stickstoffstrom gebracht. Die Parameter der triklinen Elementarzelle wurden anhand von

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Strähle.

Tab. I. Kristalldaten und Parameter der Strukturanalyse von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$.

Formel	$\text{C}_{144}\text{H}_{120}\text{Cl}_4\text{P}_8\text{PdAu}_{12}$
Molmasse	$4710,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
F(000)	4332
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
Gitterkonstanten bei -60°C	a 1675,45(8) pm b 1870,57(6) pm c 2673,15(9) pm α 82,30(3) $^\circ$ β 75,90(3) $^\circ$ γ 73,02(3) $^\circ$
Zellvolumen	V $7753,7\cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Dichte	ρ_x $2,017 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Formeleinheiten	Z 2
Diffraktometer	CAD4, Enraf–Nonius
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$
Absorptionskoeffizient	μ $115,89 \text{ cm}^{-1}$
Kristallgröße	$0,5\times 0,4\times 0,3 \text{ mm}$
Meßtemperatur	T -60°C
Meßbereich	2θ $3^\circ - 26^\circ$
Meßmethode	ω -Scans
Anzahl gemessener Reflexe	30607
Anzahl unabhängiger Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	12945
Verfeinerte Parameter	743
Absorptionskorrektur, Max./min.	1,22/0,67
Gütefaktoren	R 0,068 R_w 0,082

25 Reflexen hoher Beugungswinkel mithilfe einer Ausgleichsrechnung bestimmt (Tab. I).

Zur Registrierung der Reflexintensitäten wurde der Kristall mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung und ω -Scans im Beugungswinkelbereich von $\Theta = 3$ bis 26° vermessen. Mit der zentrosymmetrischen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ und direkten Methoden [4] ergaben sich zunächst die Lagen der Metallatome. Mit anschließenden Differenzfouriersynthesen [5] konnten dann die Leichtatome mit Ausnahme der H-Atome und der Atome der Solvatmoleküle lokalisiert werden. Die Verfeinerung [5] mit Parametern für die isotrope Temperaturbewegung ergab einen Gütefaktor von $R = 0,111$, der sich nach einer empirischen Absorptionskorrektur [6] und Mittelung auf $R = 0,072$ verbesserte. Durch Einführung von Parametern für die anisotrope Auslenkung der Metallatome wurde $R = 0,069$ erreicht. Eine Extinktionskorrektur ergab keine weitere Verbesserung. In einer abschließenden Differenzfouriersynthese konnte die Restelektronendichte keinem Solvatmolekül zugeordnet werden, so daß die Frage nach Art und Anzahl der vermuteten Solvatmoleküle nicht geklärt werden konnte.

Eine probeweise Verfeinerung mit einem Au-Atom anstelle des Pd-Atoms im Clusterzentrum verschlechterte den Gütefaktor von $R = 0,069$ auf $R = 0,081$ und der äquivalente isotrope Temperaturfaktor B_{eq} erhöhte sich von $1,60(4)\cdot 10^4$ auf $5,87(4)\cdot 10^4 \text{ pm}^2$.

In Tab. I sind die Zellparameter und weitere Einzelheiten der Strukturverfeinerung angegeben.*

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Eigenschaften von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$

Die Photolyse einer Mischung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$, Ph_3PAuN_3 und Ph_3PAuCl in THF ergibt nach der chromatographischen Auftrennung den Cluster $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$ in etwa 30% Ausbeute. Die tiefrote, solvatreie Verbindung ist luftstabil. Als wesentliche Nebenprodukte entstehen bei der Synthese vermutlich überwiegend homootomare Goldcluster, unter denen nach unserer Erfahrung $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^+$ überwiegt. Man kann die Bildung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$ in der folgenden Reaktionsgleichung zusammenfassen:

Die Zusammensetzung des Clusters geht neben der Kristallstrukturanalyse insbesondere aus dem Massenspektrum und einer energiedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDAX) hervor, die die Anwesenheit von Palladium in den Einkristallen der Verbindung eindeutig belegt. Im FAB-Massenspektrum findet man als höchste Masse den um ein Cl-Atom verminderten Molekülpeak. Die weiteren Signale weisen auf die Abspaltung von Cl-Atomen, Phosphangruppen und Au-Atomen hin.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum einer THF-Lösung ausgewählter Kristalle des Clusters ergibt nur ein scharfes Signal bei 37,49 ppm, so daß bei Raumtemperatur in Lösung ein schneller Austausch der Phosphanliganden angenommen werden muß. Dieselbe Beobachtung wird bei den meisten Goldclustern gemacht. Im isoelektronischen Au_{13} -Cluster $[(\text{Me}_2\text{PhPAu})_{10}(\text{AuCl})_2\text{Au}]^{3+}$ [7] findet man bei -60°C ebenfalls nur ein Signal

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58860 angefordert werden.

bei 34,4 ppm (bezogen auf H_3PO_4). Beim $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6(\text{dppeAu})_2(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$ [2] erwartet man zwei NMR-Signale, die wir in unserer vor-
ausgehenden Arbeit [2] Werten bei $\delta = 65,05$ (PPh₃) und 28,74 ppm (dppe) zugeordnet hatten. Die überraschende Differenz zu dem Wert für $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$ veranlaßte uns nun, die Messung zu wiederholen. Dabei zeigte sich, daß bei der Verwendung von CD_2Cl_2 als Lösungsmittel der Cluster rasch abgebaut wird, so daß das beobachtete Signal bei $\delta = 65,05$ ppm einem Folgeprodukt zugehört. Die Untersuchung der Folgeprodukte, bei denen es sich vermutlich um kleinere Gold-Palladium-Cluster handelt, ist noch nicht abgeschlossen. Bei der erneut durchgeführten Registrierung des NMR-Spektrums mit einer THF-Lösung von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6(\text{dppeAu})_2(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$ finden wir die Signale bei 37,48 ppm (PPh₃) und 28,36 ppm (dppe) im erwarteten Intensitätsverhältnis 3:1 und bezüglich der Absorption der PPh₃-Gruppen in guter Übereinstimmung mit der Signallage bei $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$.

Diskussion der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$

In der Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$ liegen isolierte Neutralcluster mit einem Au_{12}Pd -Skelett vor (Abb. 1). Die zwölf Au-Atome bilden ein Ikosaeder, dessen

Abb. 1. Darstellung der Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$ [11]. Von den Phosphanliganden wurden nur die P-Atome gezeichnet. Ausgefüllter Kreis: Pd-Atom, schraffierte Kreise: Cl-Atome, offene Kreise: P-Atome, punktierte Kreise: Au-Atome.

Tab. II. Ausgewählte Abstände in pm in $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$. Standardabweichungen in Klammern.

Pd – Au1	274,4(3)	Au1 – Cl1	237(1)
Pd – Au2	274,6(4)	Au3 – Cl3	240(2)
Pd – Au3	273,5(3)	Au7 – Cl7	238,3(8)
Pd – Au4	275,4(3)	Au10 – Cl10	239(1)
Pd – Au5	278,2(4)	Au2 – P2	227,9(9)
Pd – Au6	276,9(3)	Au4 – P4	228,6(9)
Pd – Au7	271,0(3)	Au5 – P5	230(1)
Pd – Au8	277,8(4)	Au6 – P6	231(2)
Pd – Au9	274,9(3)	Au8 – P8	230(1)
Pd – Au10	272,4(4)	Au9 – P9	229(1)
Pd – Au11	272,5(3)	Au11 – P11	231(1)
Pd – Au12	273,0(3)	Au12 – P12	230,7(8)
Au1 – Au2	277,1(2)	Au5 – Au6	286,6(2)
Au1 – Au3	285,4(2)	Au5 – Au10	292,9(3)
Au1 – Au4	291,0(2)	Au5 – Au11	295,0(2)
Au1 – Au5	283,8(3)	Au6 – Au7	286,7(3)
Au1 – Au6	294,9(2)	Au6 – Au11	285,0(2)
Au2 – Au3	293,9(2)	Au7 – Au8	290,0(2)
Au2 – Au6	292,3(2)	Au7 – Au11	297,6(3)
Au2 – Au7	285,1(2)	Au7 – Au12	284,4(2)
Au2 – Au8	290,8(2)	Au8 – Au9	292,2(2)
Au3 – Au4	281,4(2)	Au8 – Au12	295,1(2)
Au3 – Au8	285,1(2)	Au9 – Au10	287,5(2)
Au3 – Au9	288,6(2)	Au9 – Au12	287,8(2)
Au4 – Au5	287,0(2)	Au10 – Au11	282,0(2)
Au4 – Au9	291,8(3)	Au10 – Au12	298,3(2)
Au4 – Au10	284,7(2)	Au11 – Au12	288,0(2)

Zentrum vom Pd-Atom besetzt ist. Die Anordnung der Cl-Liganden ist analog zur Struktur von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6(\text{dppeAu})_2(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$ [2], so daß sich beide Cluster durch Substitution des dppe-Liganden durch zwei PPh₃-Gruppen ineinander überführen lassen. Die $[(\text{AuP})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$ -Teilstruktur weist in beiden Strukturen in guter Näherung die Symmetrie C_{2v} auf, wobei bei $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_6(\text{dppeAu})_2(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$ die C_2 -Achse zugleich eine Kristallsymmetrie der Raumgruppe $C2/c$ ist.

Bei zentrierten Goldclustern beobachtet man, daß die Abstände vom Zentralatom zu den peripheren Au-Atomen stets etwa 20 pm kürzer sind als die Abstände der peripheren Atome untereinander. Die vom Zentralatom ausgehenden radialen Bindungen haben daher einen größeren Beitrag zur Clusterbindung als die peripheren Metall-Metall-Wechselwirkungen [8]. Diese Verhältnisse spiegeln sich auch beim $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$ wider. Hier sind die radialen Pd-Au-Abstände im Bereich von 271,0 bis 278,2 pm, während die längeren

peripheren Au–Au–Abstände zwischen 277,1 und 298,3 pm liegen (Tab. II), so daß man auch hier annehmen kann, daß im wesentlichen die Pd–Au–Bindungen die Stabilität des Clusters bedingen.

Die Au–Cl–Abstände (237 – 240 pm) und die Au–P–Abstände (228 – 231 pm, Tab. II) entsprechen der Erwartung.

Homomatomare Goldcluster können nach Mingos [9,10] entsprechend ihrer Topologie einem kugelähnlichen sphäroidalen oder einem abgeflachten toroidalen Typ zugeordnet werden. $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$, das in seiner Topologie dem sphäroidalen Au_{13} -Cluster

$[(\text{Me}_2\text{PhPAu})_{10}(\text{AuCl})_2\text{Au}]^{3+}$ [7] entspricht, gehört demnach diesem Typ an. Die sphäroidalen Cluster mit n peripheren sowie einem zentralen Metallatom sind durch $12n + 18$ Elektronen charakterisiert [8–10]. Von diesen sind n Elektronenpaare für die Metall–Ligand–Bindungen erforderlich. $10(n+1)$ nichtbindende Elektronen besetzen die abgeschlossenen d^{10} -Niveaus der

Metallatome, so daß acht Elektronen für die Metall–Metall–Bindungen verbleiben, die sich in vier bindenden Cluster–MOs befinden. Im Falle von $[(\text{Ph}_3\text{PAu})_8(\text{AuCl})_4\text{Pd}]$, das mit dem Cluster $[(\text{Me}_2\text{PhPAu})_{10}(\text{AuCl})_2\text{Au}]^{3+}$ [7] isoelektronisch ist, werden die acht Elektronen, die den Zusammenhalt der 13 Metallatome gewährleisten, von den acht $\text{Ph}_3\text{PAu}(0)$ -Einheiten zur Verfügung gestellt, während die übrigen Metall–Atome jeweils ein abgeschlossenes d^{10} -Niveau aufweisen und daher keine Elektronen zur Clusterbindung beitragen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung. Der Firma Degussa Wolfgang danken wir für die Überlassung von Tetrachlorogoldsäure. Herr Dipl.–Chem. A. Kuhn hat dankenswerter Weise die EDAX-Analysen durchgeführt.

-
- [1] J. Strähle, *J. Organomet. Chem.* **488**, 15 (1995).
 - [2] M. Laupp, J. Strähle, *Angew. Chem.* **106**, 210 (1994); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **33**, 207 (1994).
 - [3] Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD4, Fa. Enraf Nonius, Delft.
 - [4] G. M. Sheldrick, SHELXS 86. Fortran-Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen (1986).
 - [5] Programmsystem SDP. Structure Determination Package, Fortran-Programm zur Kristallstrukturanalyse. B. A. Frenz, College Station, Texas und Firma Enraf–Nonius, Delft.
 - [6] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
 - [7] C. E. Briant, B. R. C. Theobald, J. W. White, L. K. Bell, D. M. P. Mingos, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 201 (1981).
 - [8] D. M. P. Mingos, *Gold. Bull.* **17**, 5 (1984).
 - [9] D. M. P. Mingos, *Polyhedron* **3**, 1289 (1984).
 - [10] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice–Hall, London (1990).
 - [11] E. Keller, SCHAKAL, Fortranprogramm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen, Universität Freiburg (1986).