

## Silber(I)-Cluster

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201604198  
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201604198Ungewöhnlich effiziente strukturdirigierte Phosphoreszenz in Silber(I)-Clustern, realisiert mit Carba-*closo*-dodecaboranylethynyl-Liganden

Michael Hailmann, Natalia Wolf, Rebecca Renner, Thomas C. Schäfer, Benjamin Hupp, Andreas Steffen\* und Maik Finze\*

**Abstract:** Ausgehend von  $\{Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})\}_n$  und ausgewählten Pyridinliganden wurden photostabile  $Ag^I$ -Cluster synthetisiert, die, mit einer Ausnahme, eine für  $Ag^I$ -Verbindungen ungewöhnliche Raumtemperaturphosphoreszenz zeigen. Eine besonders intensive Phosphoreszenz wurde für einen verzerrt pentagonal-bipyramidalen  $Ag_7^I$ -Cluster mit einer für  $Ag^I$ -Cluster präzedenzlosen Quantenausbeute von  $\Phi = 0.76$  beobachtet. Das Lumineszenzverhalten korreliert mit der Struktur des zentralen  $Ag_n^I$ -Motivs, was anhand des Vergleichs der Emissionseigenschaften der Cluster mit unterschiedlicher Anzahl von  $Ag^I$ -Ionen, unterschiedlicher Ladung und elektronisch unterschiedlichen Pyridinliganden deutlich wird.

Alkynylsilber(I)-Verbindungen zeigen eine facettenreiche Chemie,<sup>[1]</sup> sind Ausgangsstoffe für die organische Synthesechemie<sup>[1d]</sup> und werden infolge ihrer physikalischen Eigenschaften, unter anderem ihrer Lumineszenz,<sup>[2]</sup> zunehmend für Materialanwendungen, z. B. in Sensoren,<sup>[3]</sup> diskutiert. Ihre Strukturchemie ist wegen der Bildung von  $Ag^I$ -Clustern vielseitig.<sup>[1e,f]</sup> Im Unterschied zu Alkynylsilber(I)-Verbindungen, die oft schlecht lösliche und strukturell schwierig zu charakterisierende Koordinationspolymere sind,<sup>[4]</sup> sind definierte  $Ag^I$ -Cluster mit Donorliganden (z. B. Pyridin<sup>[5]</sup>), als Silber(I)-Doppelsalze<sup>[1e,f]</sup> oder mit Templaten<sup>[1g,6]</sup> besser zugänglich. Die Selbstorganisation zu Koordinationspolymeren oder Clustern beruht maßgeblich auf a) der flexiblen Koordination der  $Ag^I$ -Ionen durch mehrere Alkynylliganden, b) verbrückenden Alkynylliganden und c) argentophilen Wechselwirkungen.<sup>[3,7]</sup> Die Letztgenannten gehören zu den dispersiven Wechselwirkungen zwischen Metallionen mit  $d^{10}$ -Valenzelektronenkonfiguration,<sup>[8]</sup> mit der Aurophilie als Prototyp.<sup>[9]</sup> Argentophile Wechselwirkungen sind auch entscheidend für die physikalischen Eigenschaften, z. B. Lumineszenz.<sup>[3,10]</sup> Trotz der Vielzahl bekannter Alkynylsilber(I)-Cluster im Speziellen und verwandter  $Ag^I$ -Cluster im Allge-

meinen ist die Zahl gut untersuchter, wohldefinierter und bei Raumtemperatur intensiv lumineszierender und vor allem phosphoreszierender Silber(I)-Verbindungen klein.<sup>[1a,2a,11]</sup> Der Grund ist die geringe thermische und photolytische Stabilität vieler  $Ag^I$ -Verbindungen, die Lumineszenzstudien oft verhindert.<sup>[1a,2a]</sup>

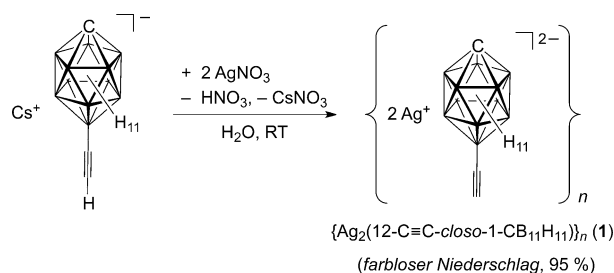
Am Beispiel der Synthese tetraedrischer  $Au^I$ -Cluster  $\{[12-(R_3PAu)_2C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11}]_2\}$  ( $R = Me, Et$ ), in denen das  $Au_4^I$ -Fragment nur durch aurophile Wechselwirkungen stabilisiert wird, konnten wir die ungewöhnlichen koordinativen Eigenschaften des Carba-*closo*-dodecaboranyl-Liganden zeigen.<sup>[12]</sup> Gründe für diese sind die negative Ladung des *closo*-1- $CB_{11}$ -Käfigs und die Bindung der  $C\equiv C$ -Einheit an eines der Boratome des Borclusters. Außer  $Au^I$ -Komplexen mit dem  $[12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11}]^{2-}$ -Anion sind nur wenige Koordinationsverbindungen bekannt, in denen der *closo*-1- $CB_{11}$ -Cluster direkt oder über einen Substituenten an ein Metallatom gebunden ist.<sup>[13]</sup> Hier berichten wir über bei Raumtemperatur phosphoreszierende  $Ag^I$ -Cluster mit  $[12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11}]^{2-}$ -Liganden, die Beispiele für Komplexe mit unerwarteten, neuen Eigenschaften auf der Basis des *closo*-1- $CB_{11}$ -Clusters sind.

Die Reaktion von Caesiummethynylcarba-*closo*-dodecaborat<sup>[14]</sup> mit Silbernitrat in wässriger Lösung liefert  $\{Ag_2(12-C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11})\}_n$  (**1**) als mikrokristallinen Feststoff in exzellenter Ausbeute (Schema 1). Das zu Reaktionsbeginn neutrale Gemisch reagiert nach der Fällung aufgrund der Bildung von Salpetersäure sauer.

Das  $Ag^I$ -Salz **1** ist thermisch sehr stabil (260°C) und weder schock- noch lichtempfindlich. Im Raman-Spektrum von **1** finden sich zwei intensive  $C\equiv C$ -Banden bei  $\tilde{\nu} = 1954$  und  $1915\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen). Die niedrigen Wellenzahlen belegen die Bindung der Ethynylgruppen an mehrere  $Ag^I$ -Ionen, da beide kleiner als die für  $[12-(Me_3PAu)_2C\equiv C-closo-1-CB_{11}H_{11}]$  gefundene Wel-

[\*] M. Hailmann, N. Wolf, R. Renner, T. C. Schäfer, B. Hupp, Dr. A. Steffen, Prof. Dr. M. Finze  
Institut für Anorganische Chemie  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
E-Mail: andreas.steffen@uni-wuerzburg.de  
maik.finze@uni-wuerzburg.de  
Homepage: [http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/forschungsgruppen/prof\\_d.r.\\_m\\_finze/startseite/](http://www-anorganik.chemie.uni-wuerzburg.de/forschungsgruppen/prof_d.r._m_finze/startseite/)

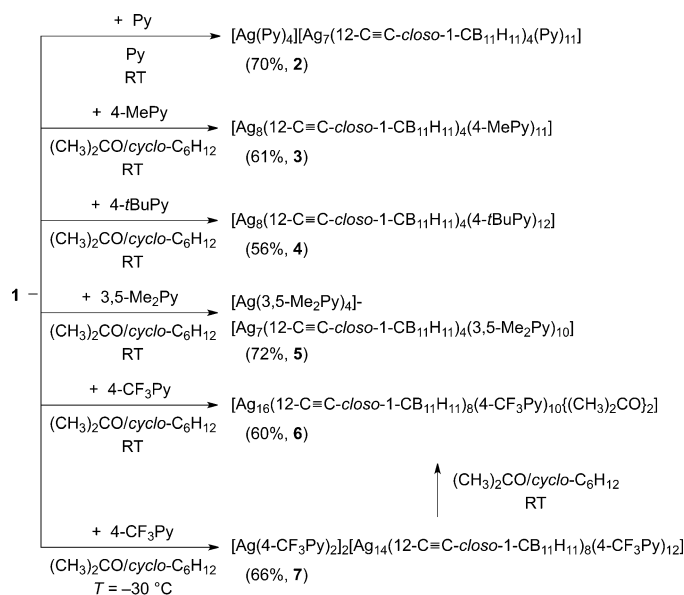
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201604198> zu finden.



Schema 1. Synthese von **1**.

lenzahl  $\tilde{\nu} = 1988 \text{ cm}^{-1}$  sind und in diesem Komplex zwei  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Fragmente an die Ethinylgruppe gebunden sind.<sup>[12]</sup> Einige  $\tilde{\nu}(\text{BH})$ -Banden von **1** sind gegenüber denen von  $\text{Cs}[\text{12-HC}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{[14b]}$  um  $\Delta\tilde{\nu} = 100\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$  zu niedrigeren Werten aufgrund von  $\text{Ag}\cdots\text{H-B}$ -Wechselwirkungen verschoben. Die Koordination von  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen an Wasserstoffatome von  $\{\text{closo-1-CB}_{11}\}$ -Käfigen wurde bereits mehrfach beobachtet.<sup>[13a,b,15]</sup>

Die Reaktion von **1** mit Pyridin, 4-Methylpyridin, 4-*tert*-Butylpyridin und 3,5-Lutidin liefert Silber(I)-Cluster mit sieben oder acht  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen, vier  $[\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anionen und 10–12 Molekülen des entsprechenden Pyridinderivats (Schema 2). Einkristalle der Silber(I)-Komplexe wurden aus Pyridin (**2**) oder Aceton (**3–5**) erhalten.

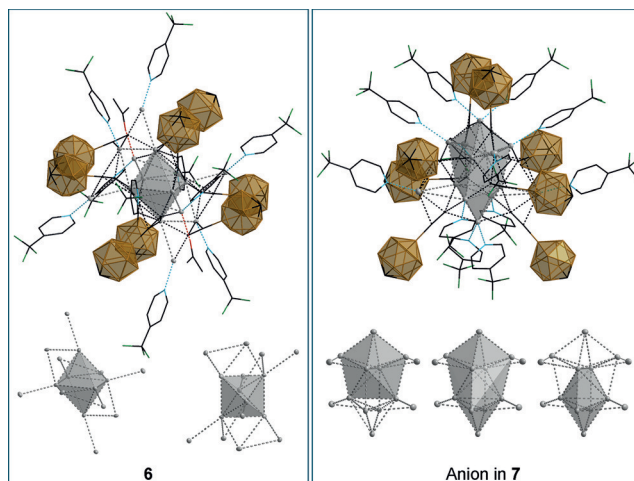


(Py = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N, 4-MePy = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N, 4-*t*BuPy = 4-*t*BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N, 3,5-Me<sub>2</sub>Py = 3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N, 4-CF<sub>3</sub>Py = 4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N)

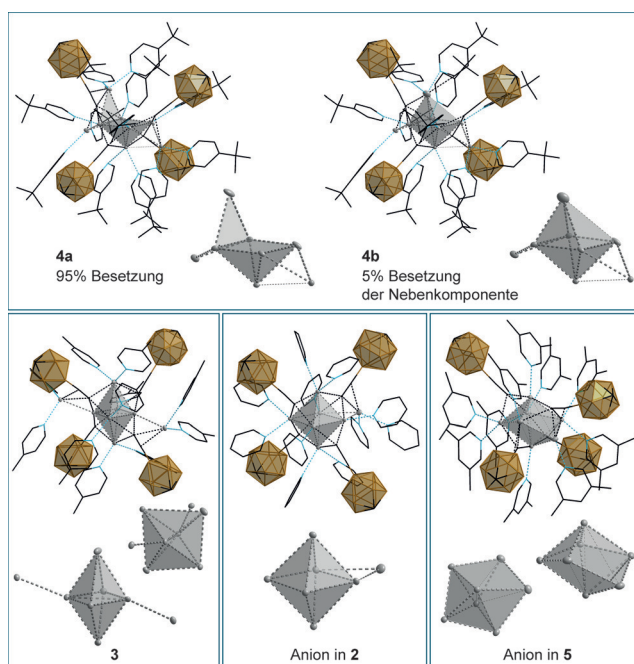
**Schema 2.** Synthesen der  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Cluster mit Carba-closo-dodecaboranyl-ethinyl-Liganden und ausgewählten Pyridinliganden.

Im Unterschied zu den vier zuvor beschriebenen Komplexen reagiert **1** mit 4-Trifluormethylpyridin (4-CF<sub>3</sub>Py) temperaturabhängig zu zwei unterschiedlichen  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Clustern.  $[\text{Ag}_{16}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-CF}_3\text{Py})_{10}[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]_2]$  (**6**) bildet sich bei Raumtemperatur. Bei  $-30^\circ\text{C}$  wird das Salz  $[\text{Ag}_2(4\text{-CF}_3\text{Py})_2]_2[\text{Ag}_{14}(\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_8(4\text{-CF}_3\text{Py})_{12}]$  (**7**) erhalten, von dem bei  $15^\circ\text{C}$  Einkristalle aus Aceton/Cyclohexan erhalten wurden. In Aceton/Cyclohexan suspendiertes **7** wandelt sich ab etwa  $20^\circ\text{C}$  zu **6** um (Schema 2).

Durch argentophile Wechselwirkungen stabilisierte  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Cluster sind die zentralen Motive in den Strukturen der Alkynylsilber(I)-Komplexe mit dem  $[\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Anion und verschiedenen Pyridinliganden (Abbildungen 1 und 2, Tabelle S2). In **2–4** und **6** liegen unterschiedlich stark verzerrte oktaedrische  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Cluster mit weiteren  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen vor, die entweder an eines der Silberatome der Cluster gebunden sind (**3** und **6**) oder eine Oktaederkante



**Abbildung 1.** Die  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Cluster in **6** und **7** (H-Atome sind nicht gezeigt).



**Abbildung 2.** Die Molekülstrukturen der  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Cluster in den Kristallen von **2–5** (H-Atome sind nicht gezeigt; eines der  $\text{Ag}$ -Atome in **4** ist fehlgeordnet, sowohl die offene Hauptkomponente **4a** (95%) als auch die geschlossene Nebenkompente **4b** (5%) sind gezeigt).

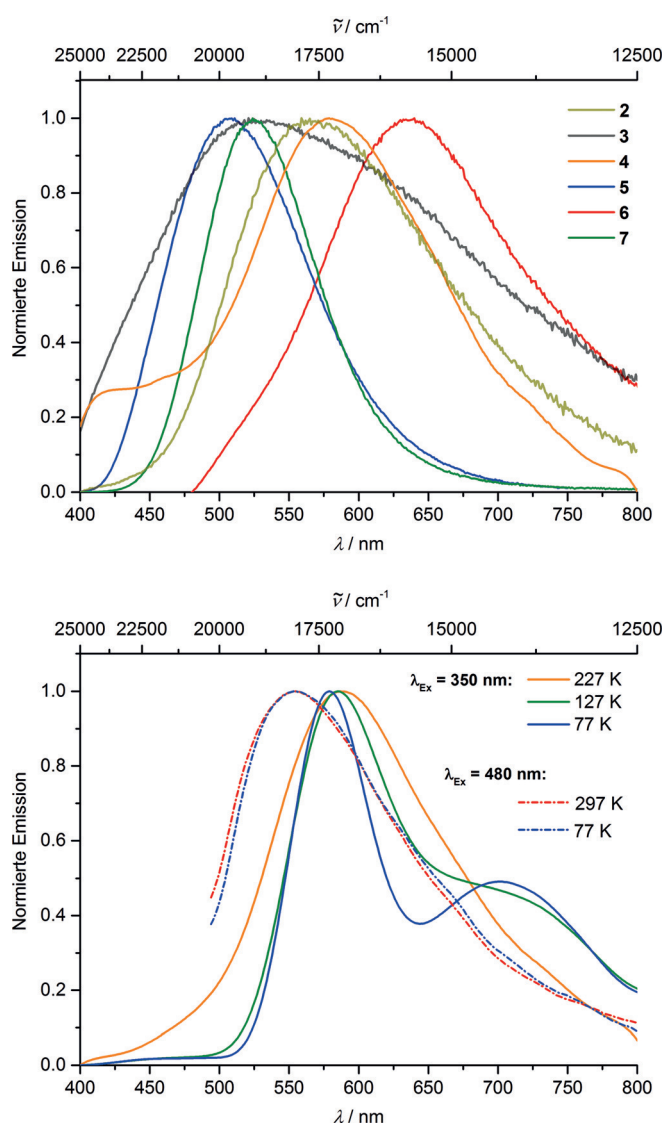
überdachen (**2**, **4** und **6**). In **2** ist das Oktaeder fast regulär, während das in **3** stark gestaucht ist und ein geringer Abstand der beiden apikalen Silberatome von  $317.57(5) \text{ pm}$  resultiert. Im Kristall von **4** ist eines der Silberatome über zwei Positionen fehlgeordnet. Die Hauptkomponente (95%) ist ein offener Cluster (**4a**) und die Nebenkompente (5%) ein geschlossenes Oktaeder (**4b**) (Abbildung 2). Die Oktaeder in **2–4** sind von jeweils vier  $[\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Liganden umgeben, die je eine Oktaederfläche überdachen. Diese  $\mu_3\text{-}\eta^1$ -Koordination wird bei einigen  $[\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Liganden durch ein weiteres  $\pi$ -gebundenes  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ion zu einer  $\mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1, \eta^2$ -Koordination erweitert. Um das

$\text{Ag}^{\text{I}}_6$ -Oktaeder in **6** sind acht  $[\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Liganden angeordnet, und zehn weitere  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen sind über argentophile Wechselwirkungen an das zentrale  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Oktaeder gebunden (Abbildung 1). Die Ligandensphäre des resultierenden  $\text{Ag}^{\text{I}}_{16}$ -Clusters wird von zehn 4- $\text{CF}_3$ Py- und zwei Aceton-Molekülen vervollständigt. Die Koordinationsmodi der  $[\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Liganden variieren von  $\mu_3\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^2$  bis  $\mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^2, \eta^2$ . Bislang wurden nur wenige analoge Alkynylsilber(I)-Cluster mit einem  $\text{Ag}^{\text{I}}_6$ -Oktaeder und vier flächenüberdachenden Alkynylliganden beschrieben,<sup>[16]</sup> z. B.  $[\text{Ag}_6\{\mu_3\text{-C}\equiv\text{CC}\equiv\text{CRe}(\text{Me}_2\text{bpy})(\text{CO})_3\}_4(\mu\text{-dppm})_4][\text{PF}_6]_2$ <sup>[16a]</sup> und  $[\text{Ag}_{12}(\text{C}\equiv\text{CrBu})_6(\text{bpy})_4(\text{CF}_3\text{CO}_2)_6]$  ( $\text{Me}_2\text{bpy}$  = 4,4'-Dime-thyl-2,2'-bipyridin, bpy = 2,2'-Bipyridin).<sup>[16b]</sup> In höherkernigen Alkynylsilber(I)-Clustern ist ein verzerrt oktaedrisches  $\text{Ag}^{\text{I}}_6$ -Motiv ebenfalls selten.<sup>[17]</sup> Daneben gibt es einige verwandte verzerrt oktaedrische  $\text{Ag}^{\text{I}}_6$ -Cluster mit anderen Liganden.<sup>[18]</sup>

Verbindung **5** besteht aus  $[\text{Ag}(3,5\text{-Me}_2\text{Py})_4]^+$ -Ionen und anionischen, verzerrt pentagonal-bipyramidalen  $\text{Ag}^{\text{I}}_7$ -Clustern mit vier  $[\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ - und zehn Lutidinliganden. Die Koordination der Alkynylliganden in **5** ähnelt jener bei den oben diskutierten  $\text{Ag}^{\text{I}}_6$ -Clustern. Der zweifach negativ geladene  $\text{Ag}^{\text{I}}_{10}$ -Cluster in **7** ist ein verzerrtes Dekaeder, das auch als zwei ineinander liegende pentagonale Bipyramiden interpretiert werden kann (Abbildung 1). Hinsichtlich Ladung, Clustergeometrie und Fehlen weiterer an den Cluster gebundener  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen bestehen daher Parallelen zu Anion **5**. Das Dianion in **7** ist von zwölf 4- $\text{CF}_3$ Py-Liganden koordiniert und von zwei  $[\text{Ag}(4\text{-CF}_3\text{Py})_2]^+$ -Ionen umgeben. Die Koordination der acht  $[\text{12-C}\equiv\text{C-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ -Liganden ist  $\mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^1, \eta^2$  oder  $\mu_4\text{-}\eta^1, \eta^1, \eta^2, \eta^2$ . Weder pentagonal-bipyramidale  $\text{Ag}^{\text{I}}_7$ - noch dekaedrische  $\text{Ag}^{\text{I}}_{10}$ -Cluster mit Alkynylliganden wurden nach unserem Wissen beschrieben.<sup>[19,20]</sup>

Die Carba-closo-dodecaboranylethynylsilber(I)-Cluster **2–7** zeigen Lumineszenz (Abbildung 3, Tabelle 1), die für einkristalline und pulverförmige Proben bei Bestrahlung mit UV-Licht hinsichtlich der Farbe und Intensität identisch ist. Die Strukturvielfalt dieser neuen Klasse von Emittermaterialien führt zu Emissionsenergien, die den gesamten Bereich des sichtbaren Spektrums abdecken. Bemerkenswerterweise phosphoreszieren alle Verbindungen bei Raumtemperatur, was die Lebensdauern im  $\mu\text{s}$ -Bereich zeigen, mit für  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Clustern präzedenzlosen Quantenausbeuten von bis zu  $\Phi = 0.76$ .<sup>[2a, 11b,c, 19]</sup> Eine interessante Ausnahme bildet **4**, das in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge entweder Fluoreszenz bei  $\lambda_{\text{Em}} = 521 \text{ nm}$  mit ns-Lebensdauern und einer Quantenausbeute von  $\Phi = 0.09$  oder schwache Phosphoreszenz bei  $\lambda_{\text{Em}} = 579 \text{ nm}$  aufweist. Die Identität der niederenergetischen Emission wurde durch Lebensdauermessungen bei 77 K bestätigt, die für zwei thermisch nicht äquilibrierte Triplettzustände bei  $\lambda_{\text{Em}} = 579$  und  $702 \text{ nm}$  Werte von  $\tau = 19$  bzw.  $38 \mu\text{s}$  ergaben. Dieses Verhalten ist auf den fehlgeordneten  $\text{Ag}^{\text{I}}_6$ -Cluster mit einer offenen Haupt- und einer verzerrt oktaedrischen Nebenkomponente zurückzuführen (Abbildung 2).

Die für  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Cluster äußerst seltene und ungewöhnlich intensive Raumtemperaturphosphoreszenz<sup>[2a, 11c]</sup> ist vermutlich das Resultat der argentophilen Wechselwirkungen. Der



**Abbildung 3.** Oben: Phosphoreszenz von **2–7** im Festkörper bei 297 K unter Argon. Unten: Anregungswellenlängen-abhängige Fluoreszenz (---) und Phosphoreszenz (—) von **4** bei verschiedenen Temperaturen.

positive Einfluss metallophiler Wechselwirkungen auf die photophysikalischen Eigenschaften von  $d^{10}$ -Münzmetallverbindungen wurde bereits für  $\text{Au}^{\text{I}}$  und  $\text{Cu}^{\text{I}}$  gefunden, wodurch kleine Geschwindigkeitskonstanten der Emission und mechanochrome Lumineszenz realisiert wurden.<sup>[8b, 9d, 20]</sup> Zumeist wird als dominanter Zustand ein Cluster-zentrierter Triplettzustand ( $^3\text{CC}$ ) als Resultat einer  $M_n(d\sigma^* \rightarrow \sigma\sigma^*)$ -Anregung angenommen, aber auch  $^3\text{LMMCT}$  und  $^3\text{MMLCT}$  sind möglich, die zu einer geometrischen Verzerrung und Verstärkung der intermetallischen Bindungen führen.<sup>[8b, 20h, 21]</sup> Metallophile Wechselwirkungen können, obgleich aufgrund photolytischer Instabilität seltener beobachtet, auch für die Emissionseigenschaften von  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Verbindungen verantwortlich sein,<sup>[22]</sup> was z. B. für Silber(I)-Komplexe anhand von Excimer-Bildung gezeigt wurde.<sup>[10, 22c-e]</sup>

Für die photolytisch stabilen Verbindungen **2–7** kann ein der  $^3\text{CC}$ -Emission von  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Clustern ähnlicher Lumineszenz-

**Tabelle 1:** Ausgewählte photophysikalische Daten von **2–6** im kristallinen Festkörper und von pulverförmigen **7** unter Argon.

	<i>T</i> [K]	$\lambda_{\text{Em}}$ [nm]	$\Phi$	$\tau$ [ $\mu\text{s}$ ]
<b>2</b>	297	559	0.14	1
	77	544	–	18
<b>3</b>	297	521	0.02	0.2 (55), 0.8 (35), 3.5 (10)
	77	525	–	17 (76), 41 (23), 113 (1)
<b>4</b>	297	521, <sup>[a]</sup> 579 <sup>[b]</sup>	0.09, <sup>[a]</sup> < 0.01 <sup>[b]</sup>	0.3 (54), 2.1 (36), 5.1 (10) ns, <sup>[a]</sup> – <sup>[b]</sup>
	77	579, 702	–	19, <sup>[c]</sup> 38 <sup>[d]</sup>
<b>6</b>	297	640	< 0.01	–
<b>7</b>	297	524	0.05	0.8 (62), 4.5 (38)
<b>5</b>	297	511	0.76	1.9 (40), 6.9 (60)

[a] Fluoreszenz durch Anregung bei  $\lambda_{\text{Ex}} = 480$  nm. [b] Phosphoreszenz durch Anregung bei  $\lambda_{\text{Ex}} = 350$  nm. [c]  $\lambda_{\text{Em}} = 579$  nm. [d]  $\lambda_{\text{Em}} = 702$  nm.

mechanismus angenommen werden.<sup>[2a,11b,20h,21]</sup> Die Unterschiede in den Emissionseigenschaften korrelieren daher mit den Strukturmotiven der zentralen Ag<sup>I</sup>-Cluster. Während das offene Ag<sup>I</sup><sub>6</sub>-Oktaeder in **4** zu oben genannter Fluoreszenz führt, ermöglicht das geschlossene Oktaeder die Bildung eines schwach emittierenden Triplettzustands (Tabelle 1). Die Phosphoreszenz des 4-Methylpyridin-Derivats **3** mit einem axial gestauchten Oktaeder wie auch die deutlich erhöhte Phosphoreszenz-Quantenausbeute von  $\Phi = 0.14$  für **2** mit einem annähernd regulären Ag<sup>I</sup>-Oktaeder sind mit der Vorstellung einer <sup>3</sup>CC-dominierten Emission in Einklang. Die effizienteste Triplettmission mit einer beispiellosen Quantenausbeute<sup>[2a,11b,c,19]</sup> von  $\Phi = 0.76$  zeigt **5** mit verzerrt pentagonal-bipyramidalem Bau des zentralen Ag<sup>I</sup><sub>7</sub>-Clusters. Dies lässt darauf schließen, dass die äußeren Ag<sup>I</sup>-Ionen, die wie in **2–4** und **6** über Ag<sup>I</sup>...Ag<sup>I</sup>-Wechselwirkungen mit dem zentralen Cluster verbunden sind, keinen oder nur geringen Einfluss auf dessen Emissionseigenschaften haben. Herauszuheben ist die entscheidende Bedeutung des konkreten Strukturmotivs für eine effiziente Phosphoreszenz, die nicht durch die Anzahl an Ag<sup>I</sup>-Ionen oder den elektronischen Einfluss der Pyridinliganden bestimmt wird, wie ein Vergleich der Lumineszenzeigenschaften von **2–5** mit denen von **6** und **7** zeigt.

Die photostabilen Alkynyl-Ag<sup>I</sup>-Verbindungen **2–7** mit ihren unterschiedlichen zentralen Ag<sup>I</sup>-Clustern zeigen eine für diese Stoffklasse ungewöhnliche Raumtemperaturphosphoreszenz, und **4** zeigt in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge auch Fluoreszenz. Für **5**, das als einzige Verbindung isolierte verzerrt pentagonal-bipyramidale Ag<sup>I</sup>-Cluster enthält, wurde mit  $\Phi = 0.76$  eine für Ag<sup>I</sup>-Cluster präzedenzlose Quantenausbeute beobachtet. Mit den sechs Ag<sup>I</sup>-Clustern, die sich hinsichtlich Struktur, Ladung und Pyridinliganden unterscheiden, ist eine strukturelle Kontrolle über die Lumineszenz dieser neuen Klasse von Emittermaterialien gegeben. Zurzeit entwickeln wir gezielte Synthesen für weitere Münzmetall(I)-Cluster mit [12-C≡C-*clos*-1-CB<sub>11</sub>H<sub>11</sub>]<sup>2-</sup>- und verwandten Liganden, um ein detailliertes Struktur-Eigenschafts-Verständnis für diese auf metallophi-

len Wechselwirkungen basierenden Cluster und ihre photophysikalischen Eigenschaften zu erhalten.

## Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (FI 1628/3-1, STE 1834/4-1 und GRK 2112) für die Unterstützung.

**Stichwörter:** Alkynylliganden · Carborate · Lumineszenz · Metall-Metall-Wechselwirkungen · Selbstorganisation

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 10507–10511  
*Angew. Chem.* **2016**, 128, 10663–10667

- [1] a) N. J. Long, C. K. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2586–2617; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2690–2722; b) R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 47, 89–124; c) R. Buschbeck, P. J. Low, H. Lang, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 241–272; d) U. Halbes-Letinois, J.-M. Weibel, P. Pale, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 759–769; e) Y.-P. Xie, T. C. W. Mak, *J. Cluster Sci.* **2014**, 25, 189–204; f) T. C. W. Mak, L. Zhao, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 456–467; g) Q.-W. Wang, Y.-M. Lin, K.-G. Liu, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 1570–1579.
- [2] a) V. W.-W. Yam, V. K.-M. Au, S. Y.-L. Leung, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 7589–7728; b) V. W.-W. Yam, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 555–563.
- [3] H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 746–784; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 756–797.
- [4] S. S. Y. Chui, M. F. Y. Ng, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1739–1749.
- [5] E. M. Njogu, B. Omondi, V. O. Nyamori, *J. Coord. Chem.* **2015**, 68, 3389–3431.
- [6] a) D. Rais, J. Yau, D. M. P. Mingos, R. Vilar, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3464–3467; *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3572–3575; b) F. Gruber, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4924–4926; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5044–5046.
- [7] M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1098–1110; *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1136–1149.
- [8] a) P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597–636; b) S. Sculfort, P. Braunstein, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2741–2760.
- [9] a) H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, 23, 11–21; b) P. Pykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4412–4456; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4512–4557; c) P. Pykkö, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1967–1997; d) H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 370–412.
- [10] C.-M. Che, M.-C. Tse, M. C. W. Chan, K.-K. Cheung, D. L. Phillips, K.-H. Leung, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2464–2468.
- [11] a) V. W.-W. Yam, W. K.-M. Fung, K.-K. Cheung, *Chem. Commun.* **1997**, 963–964; b) V. W.-W. Yam, K. K.-W. Lo, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 323–334; c) V. W.-W. Yam, K. K.-W. Lo, K. M.-C. Wong, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 578, 3–30.
- [12] A. Himmelpach, M. Finze, S. Raub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2628–2631; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 2676–2679.
- [13] a) C. Douvris, J. Michl, *Chem. Rev.* **2013**, 113, PR179–PR233; b) S. Körbe, P. J. Schreiber, J. Michl, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5208–5249; c) C. E. Housecroft, *J. Organomet. Chem.* **2015**, 798, 218–228; d) A. M. Spokoyny, *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85, 903–919; e) R. N. Grimes, *Carboranes*, 2. Aufl., Academic Press, Elsevier Inc., London, **2011**; ausgewählte Beispiele: f) J. Estrada, C. A. Lugo, S. G. McArthur, V. Lavallo, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 1824–1826; g) A. El-Hellani, V. Lavallo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4489–4493; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 4578–4582.

- [14] a) A. Himmelsbach, G. J. Reiss, M. Finze, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2679–2688; b) A. Himmelsbach, M. Finze, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1337–1345.
- [15] a) K. Shelly, D. C. Finster, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5955–5959; b) M. J. Ingleson, M. F. Mahon, N. J. Patmore, G. D. Ruggiero, A. S. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3694–3697; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3846–3849; c) M. A. Fox, M. F. Mahon, N. J. Patmore, A. S. Weller, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4567–4573; d) C. Hague, N. J. Patmore, C. G. Frost, M. F. Mahon, A. S. Weller, *Chem. Commun.* **2001**, 2286–2287; e) A. Westcott, N. Whitford, M. J. Hardie, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3663–3672; f) L. Cunha-Silva, R. Ahmad, M. J. Hardie, *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 40–48.
- [16] a) V. W.-W. Yam, W.-Y. Lo, N. Zhu, *Chem. Commun.* **2003**, 2446–2447; b) M.-L. Chen, X.-F. Xu, Z.-X. Cao, Q.-M. Wang, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1877–1879; c) Q.-H. Wei, L.-Y. Zhang, L.-X. Shi, Z.-N. Chen, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 286–288; d) M. I. Bruce, P. J. Low, B. K. Nicholson, B. W. Skelton, N. N. Zaitseva, X.-L. Zhao, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1569–1575.
- [17] R. Zhang, X. Hao, X. Li, Z. B. Zhou, J. Sun, R. Cao, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 2505–2513.
- [18] Ausgewählte Beispiele: a) C. E. Briant, R. G. Smith, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 586–588; b) H. Hou, Y. Wei, Y. Song, L. Mi, M. Tang, L. Li, Y. Fan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6067–6074; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6221–6228; c) J. J. Henkelis, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5187–5189; d) D. Sun, D.-F. Wang, X.-G. Han, N. Zhang, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 746–748; e) C. Yue, C. Yan, R. Feng, M. Wu, L. Chen, F. Jiang, M. Hong, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2873–2879; f) T. Kundu, A. K. Jana, S. Natarajan, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 4531–4544; g) H. Schubert, J.-A. Dimmer, F.-R. Kühle, K. Eichele, L. Wesemann, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 664–670; h) F. Sabin, C. K. Ryu, P. C. Ford, A. Vogler, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1941–1945.
- [19] G. S. M. Tong, S. C. F. Kui, H.-Y. Chao, N. Zhu, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10777–10789.
- [20] a) J. Nitsch, F. Lacemon, A. Lorbach, A. Eichhorn, F. Cisnetti, A. Steffen, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2932–2935; b) Q. Benito, I. Maurin, T. Cheisson, G. Nocton, A. Fargues, A. Garcia, C. Martineau, T. Gacoin, J.-P. Boilot, S. Perruchas, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5892–5897; c) W.-X. Ni, Y.-M. Qiu, M. Li, J. Zheng, R. W.-Y. Sun, S.-Z. Zhan, S. W. Ng, D. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9532–9535; d) H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931–1951; e) A. C. Jahnke, K. Pröpper, C. Bronner, J. Teichgräber, S. Dechert, M. John, O. S. Wenger, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2938–2941; f) A. Sundararaman, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2005**, 1708–1710; g) C.-M. Che, S.-W. Lai, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1296–1309; h) P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3625–3647; i) H. Ito, T. Saito, N. Oshima, N. Kitamura, S. Ishizaka, Y. Hinatsu, M. Wakeshima, M. Kato, K. Tsuge, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10044–10045.
- [21] P. C. Ford, A. Vogler, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 220–226.
- [22] a) J. Zheng, Y.-D. Yu, F.-F. Liu, B.-Y. Liu, G. Wei, X.-C. Huang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9000–9002; b) J.-H. Liao, C. Latouche, B. Li, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, C. W. Liu, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2260–2267; c) M. Kriechbaum, J. Hölbling, H.-G. Stammer, M. List, R. J. F. Berger, U. Monkowius, *Organometallics* **2013**, *32*, 2876–2884; d) C. Yang, O. Elbjerrami, C. S. P. Gamage, H. V. R. Dias, M. A. Omary, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7434–7436; e) S. Leitner, M. List, U. Monkowius, *Z. Naturforsch. B* **2011**, *66*, 1255–1260.

Eingegangen am 29. April 2016

Online veröffentlicht am 19. Juli 2016