Supplementary Information

DppfCuBH$_4$: new reducing agents for the synthesis of ferrocene-functionalized metal nanoclusters

Meng Wang,[ab+], Simin Li,[a+] Huijun Chen,[c+] Xueli Sun,[a] Jing Sun,[a] Yanyuan Jia,[b*] Shuo Guo[b], Cunfa Sun[d*] and Hui Shen[a*]

[a] *College of Energy Materials and Chemistry, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China. Email: shen@imu.edu.cn.*

[b] *China College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China. Email: jiayanyuan@imu.edu.cn.*

[c] *College of Food Science and Pharmaceutical Engineering, Wuzhou University, Guangxi, 543000, China.*

[d] *College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China. E-mail: Cunfa.SUN@hqu.edu.cn*

[+] *These authors contribute equally to this work.*

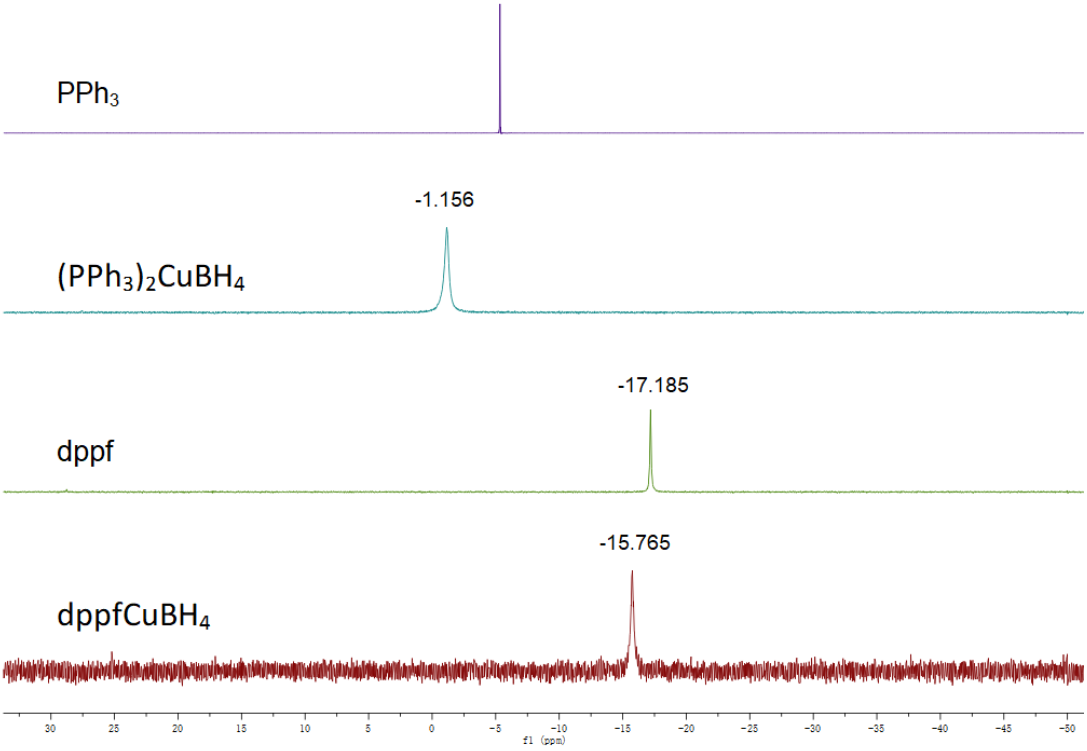

Figure S1. ^{31}P NMR track in the synthesis of dppfCuBH$_4$.

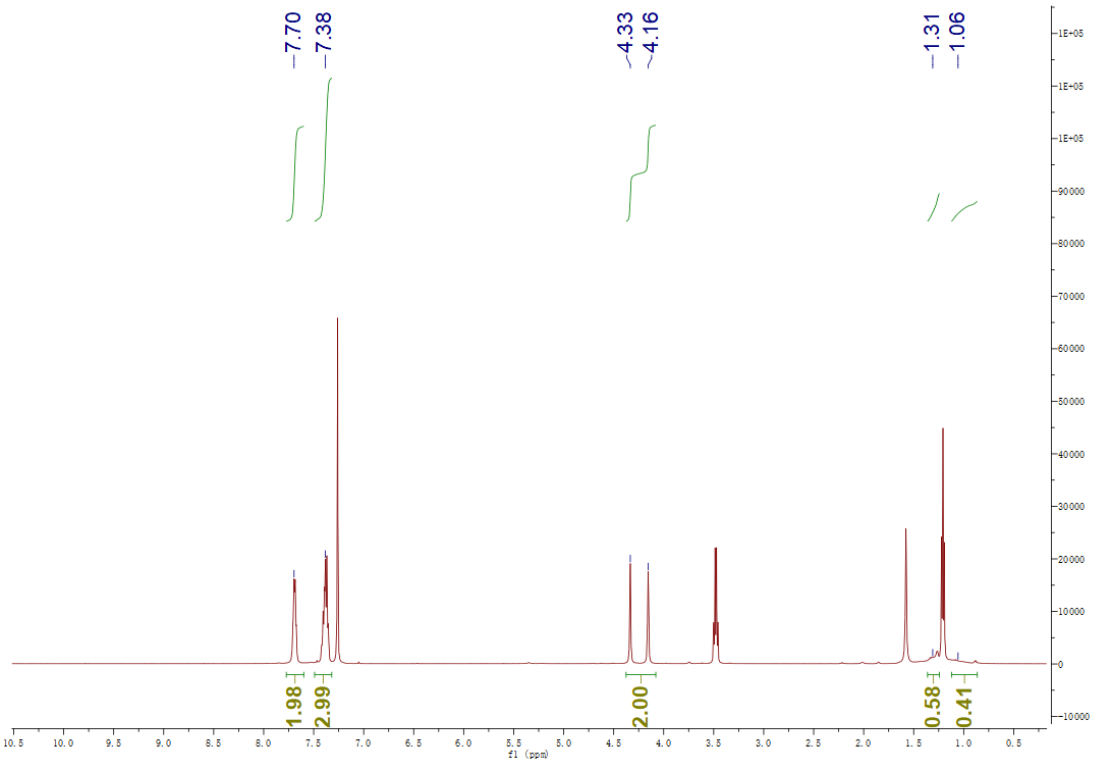

Figure S2. ^{1}H NMR spectrum of dppfCuBH$_4$ (CDCl$_3$).

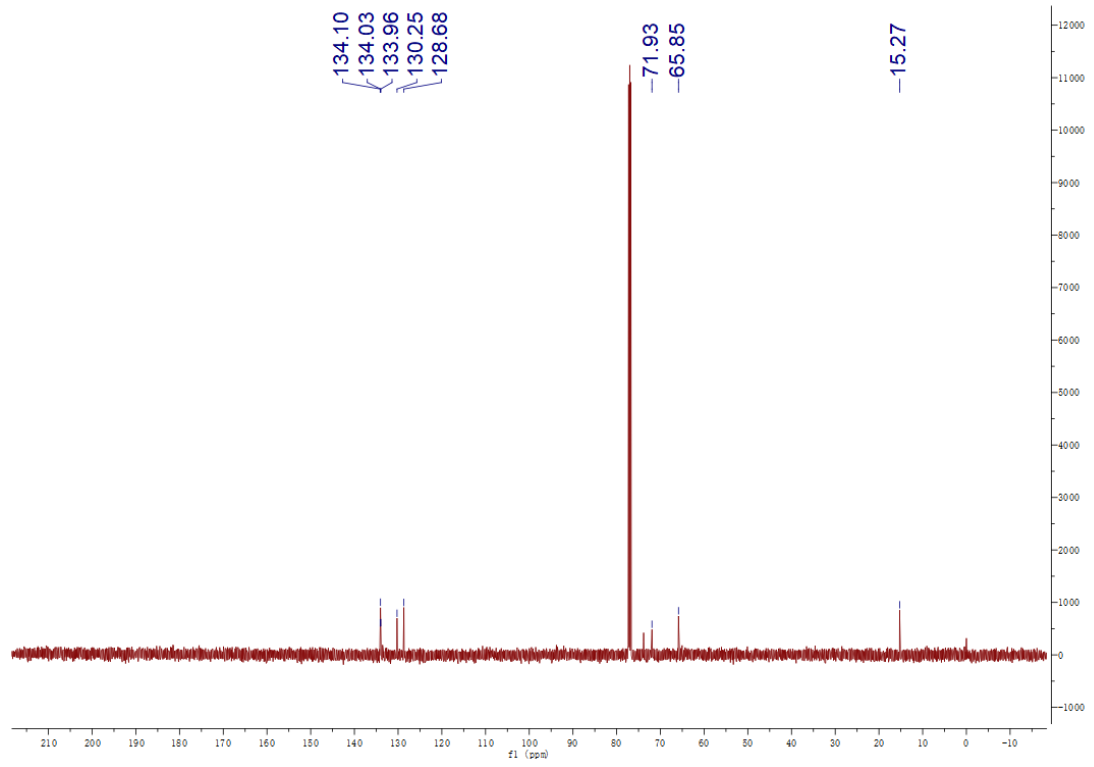

Figure S3. ^{13}C NMR spectrum of dppfCuBH$_4$ (CDCl$_3$).

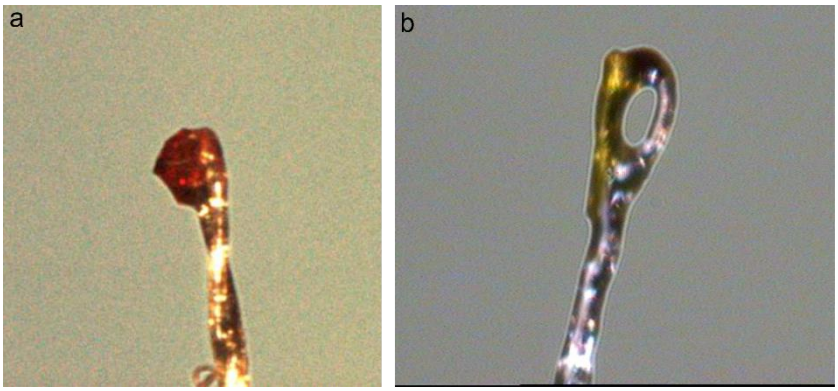

Figure S4. Digital photographs of single crystals of **1** (a) and **2** (b) clusters.

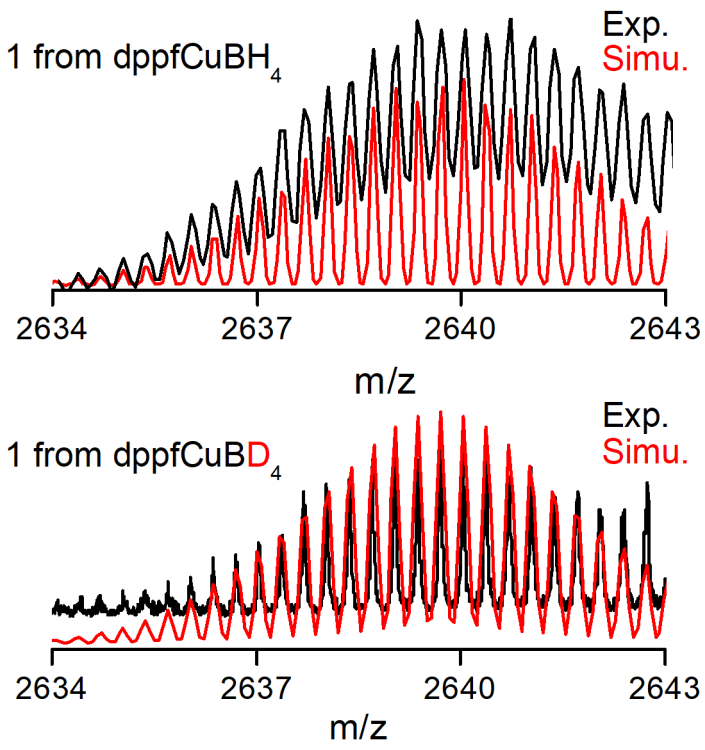

Figure S5. The comparison of mass spectra of cluster **1** prepared from $NaBH_4$ and $NaBD_4$. The same peak position reveals that no hydride atoms are present in **1**.

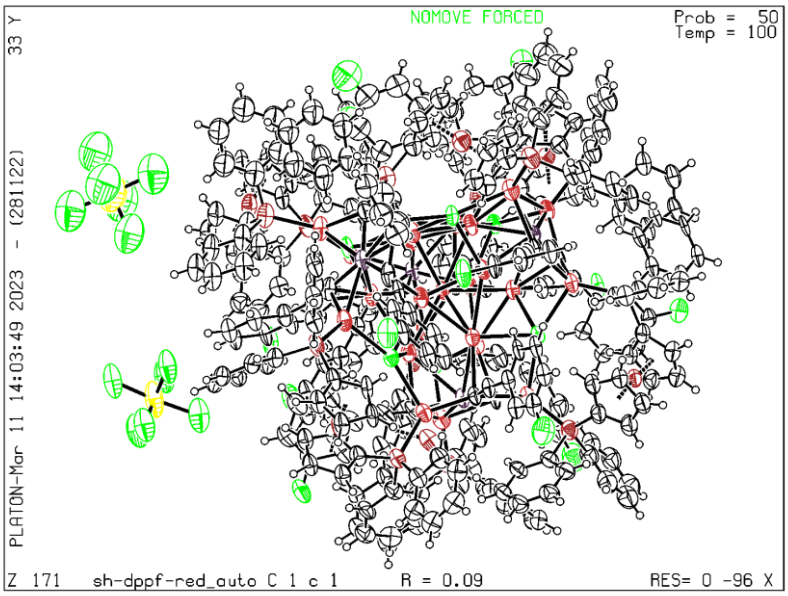

Figure S6. The thermal ellipsoids of the ORTEP diagram of **1**.

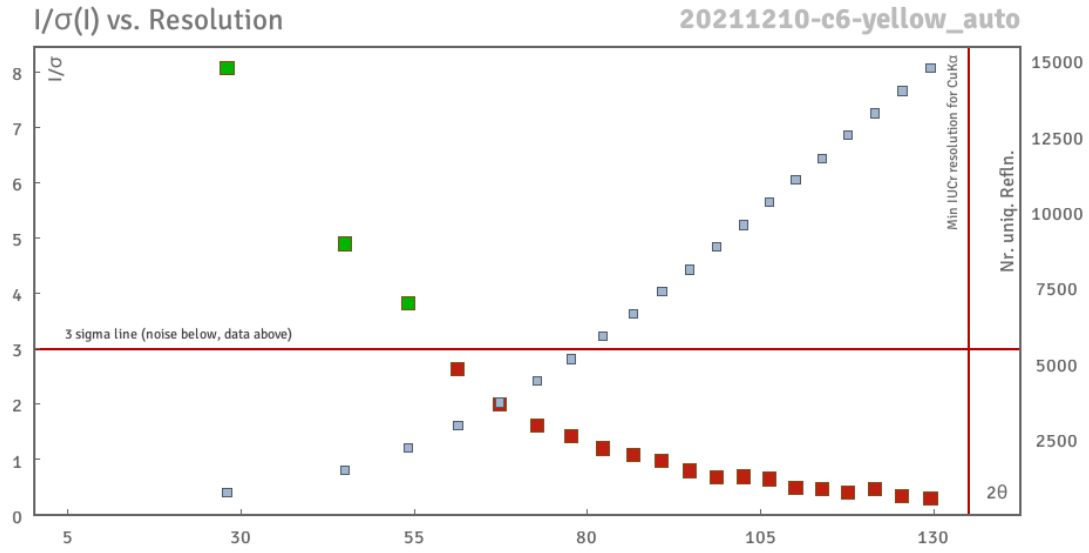

Figure S7. The I/sigma *vs.* resolution plot of **2**. Note: during single crystal X-ray diffraction of **2** (CCDC 2250407)，serious radiation damage was observed for the crystal when being exposed for a long time. This thus makes it rather difficult to satisfy the data requirement of I/sigma>3 for all conditions, namely, 2theta ≤130° (Resolution≥ 0.84 Å). To satisfy the requirement of completeness and enhance the quality of the diffraction images, we thus attempt to limit the exposure dose. Although I/sigma is less than 3 for the scope of 2theta>55°, the resultant structure does not influence the discussion and conclusion of this work.

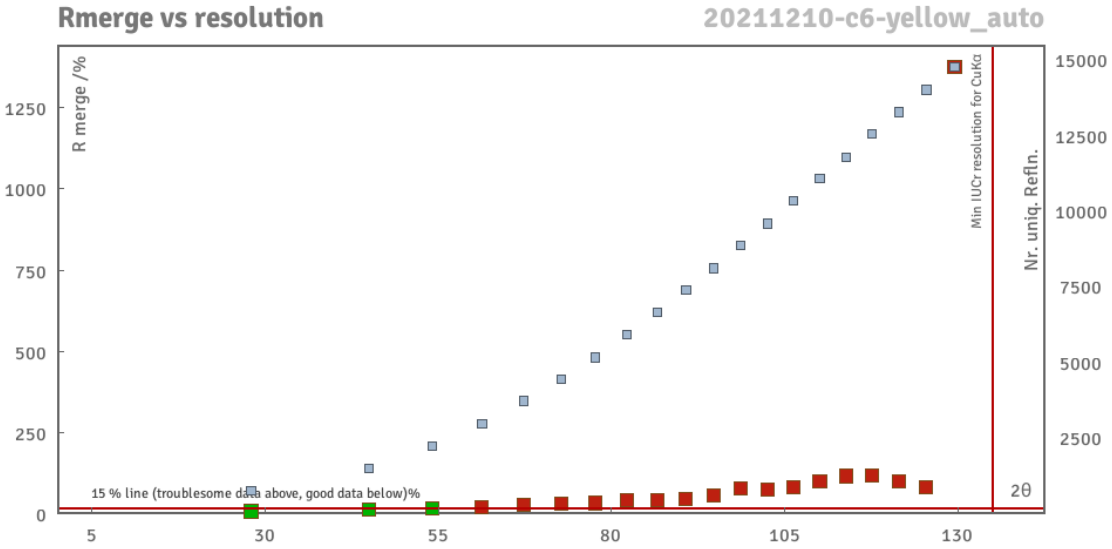

Figure S8. The R_{merge} *vs.* resolution plot of **2**.

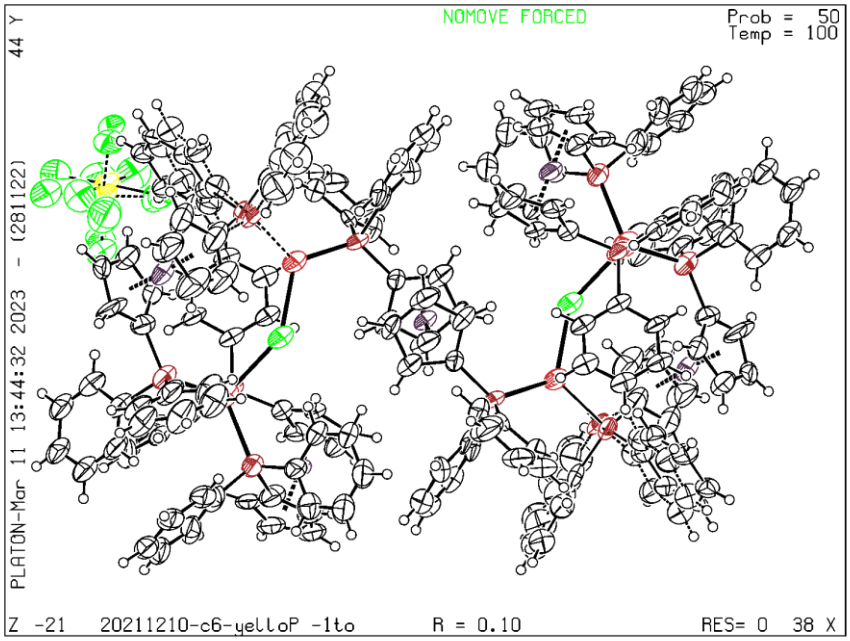

Figure S9. The thermal ellipsoids of the ORTEP diagram of **2**.

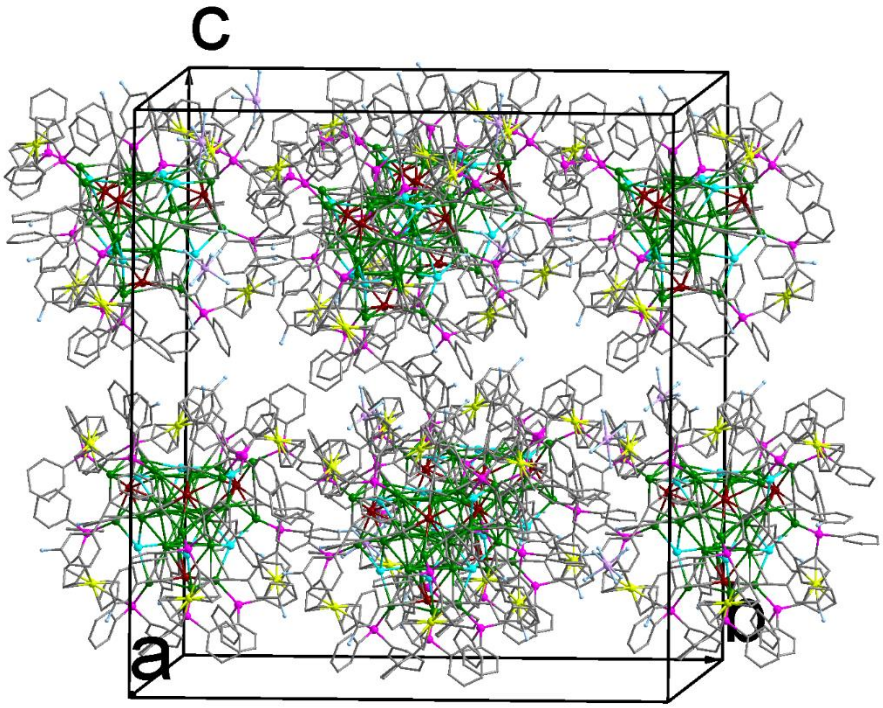

Figure S10. The packing structure of **1** in the unit cell. Color codes for atoms: green spheres, Ag; red spheres, Cu; yellow spheres, Fe; pink spheres, P; turquoise spheres, Cl; pale blue spheres, F; grey spheres, C; lavender spheres, Sb. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

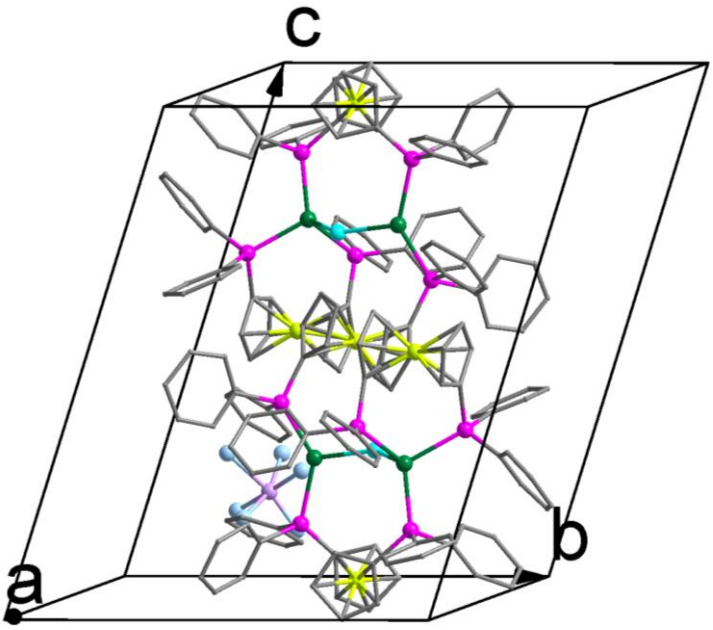

Figure S11. The packing structure of **2** in the unit cell. Color codes for atoms: green spheres, Ag; yellow spheres, Fe; pink spheres, P; turquoise spheres, Cl; pale blue spheres, F; grey spheres, C; lavender spheres, Sb. All hydrogen atoms are omitted for clarity.

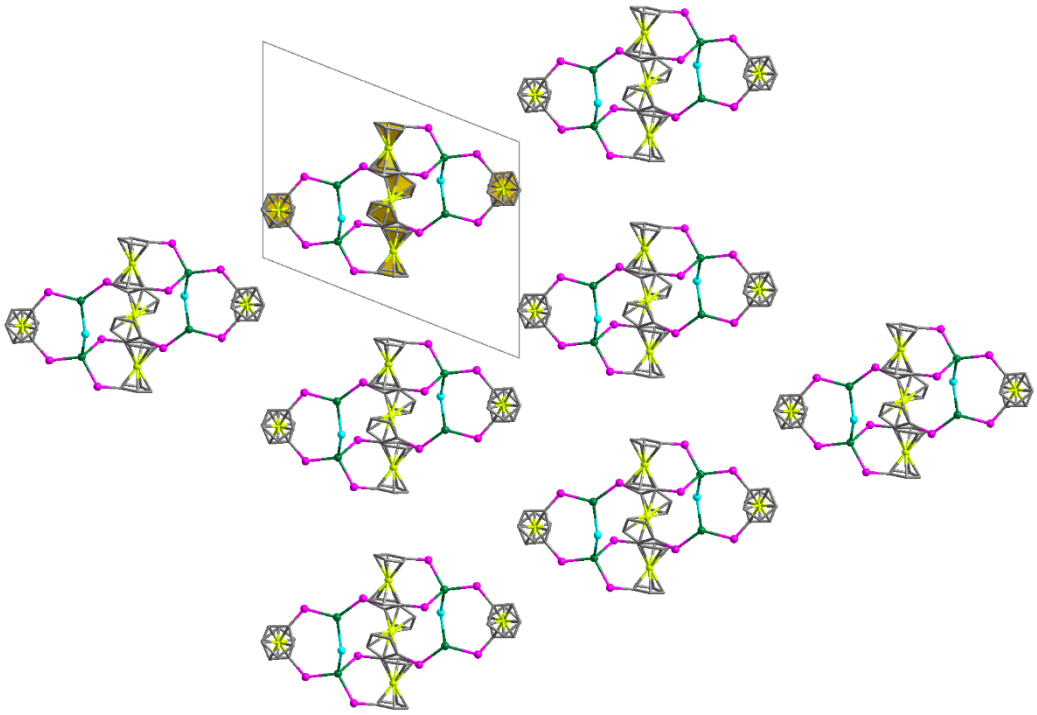

Figure S12. The packing structure of **2** along *a*-axis

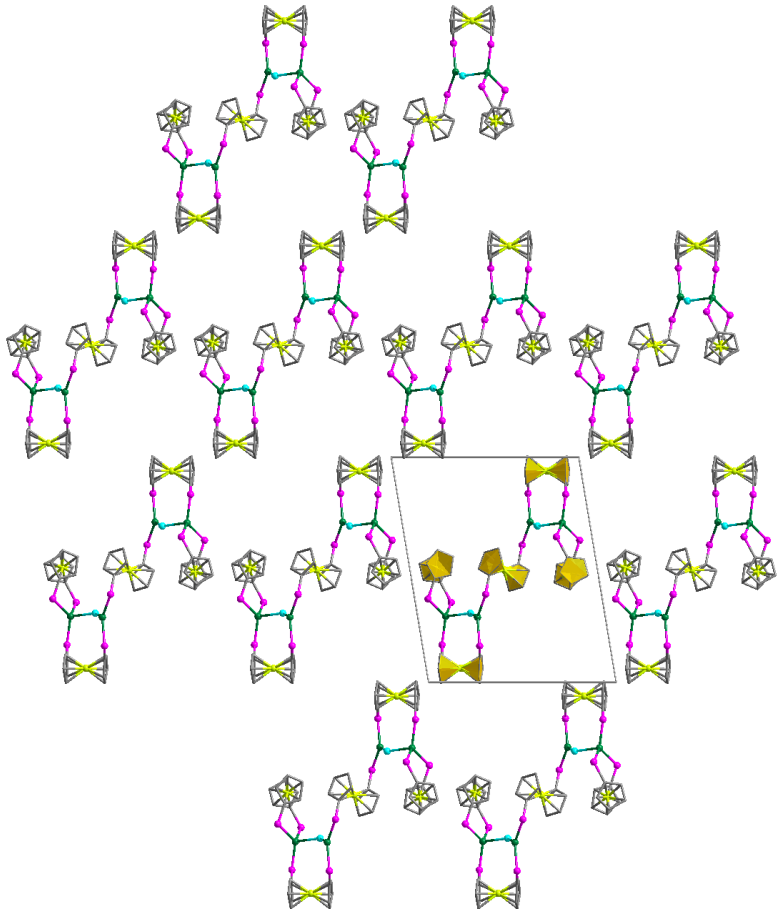

Figure S13. The packing structure of **2** along *b*-axis

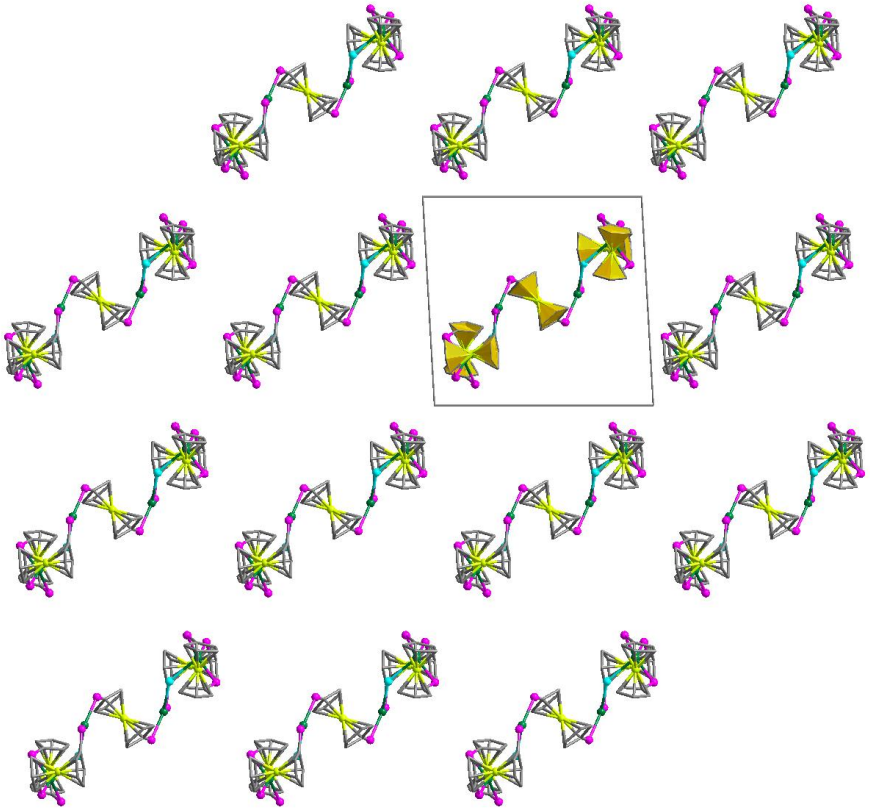

Figure S14. The packing structure of **2** along *c*-axis

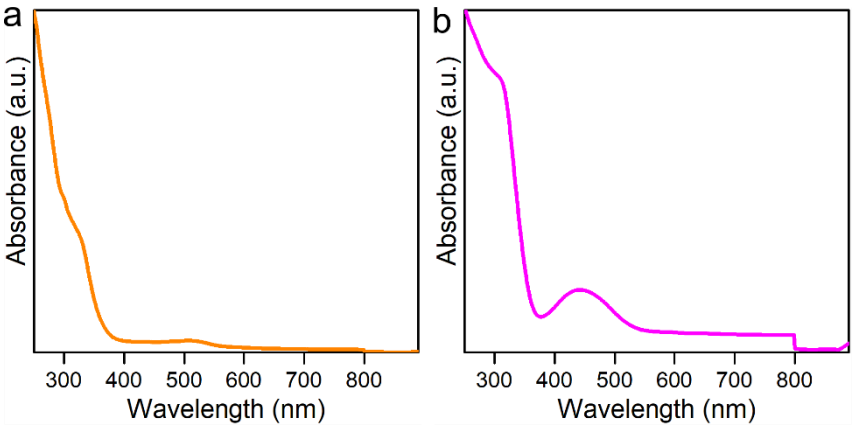

Figure S15. UV-Vis spectra of **1** and **2** in dichloromethane.

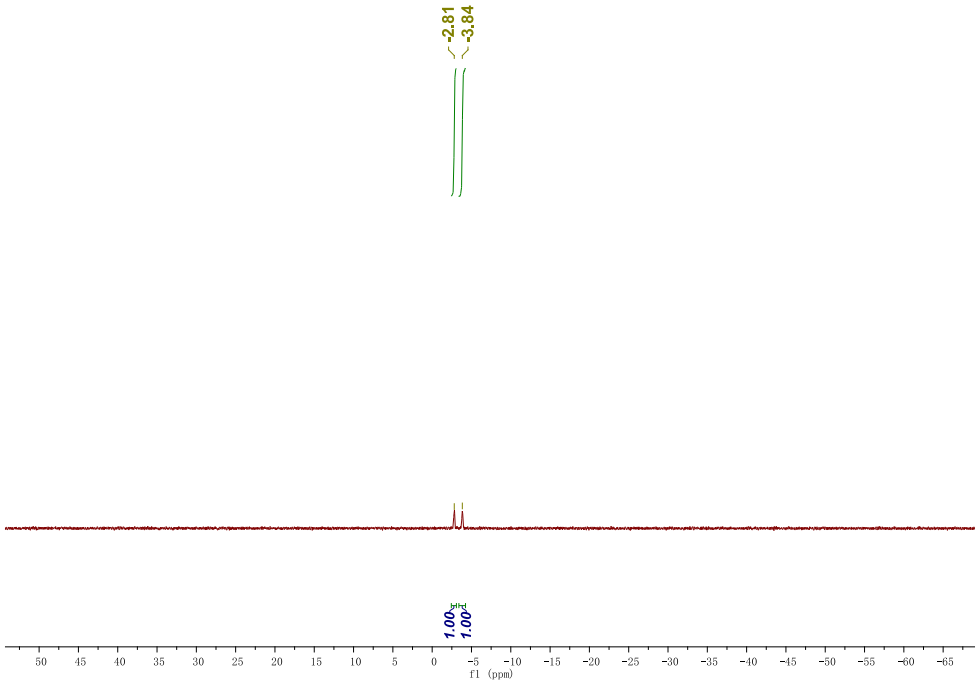

Figure S16. Proton-decoupled ^{31}P NMR of **1** in $CDCl_3$.

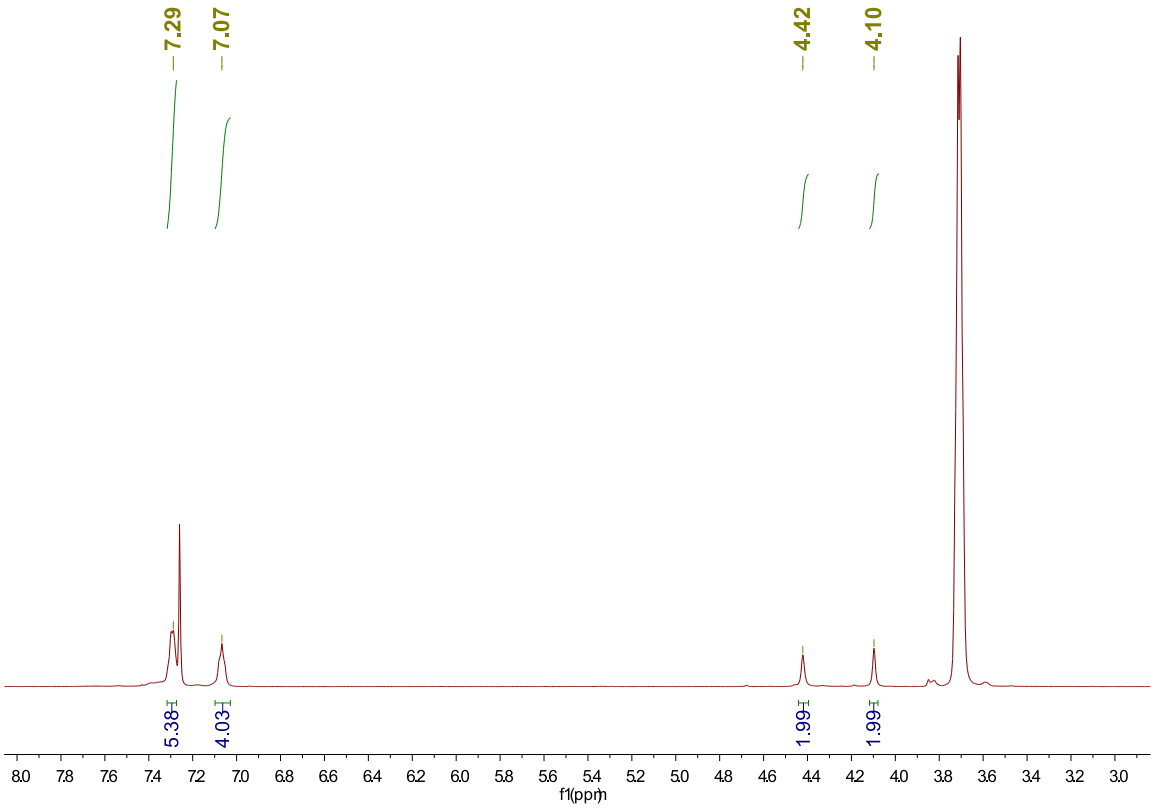

Figure S17. ^{1}H NMR of **1** cluster in $CDCl_3$.

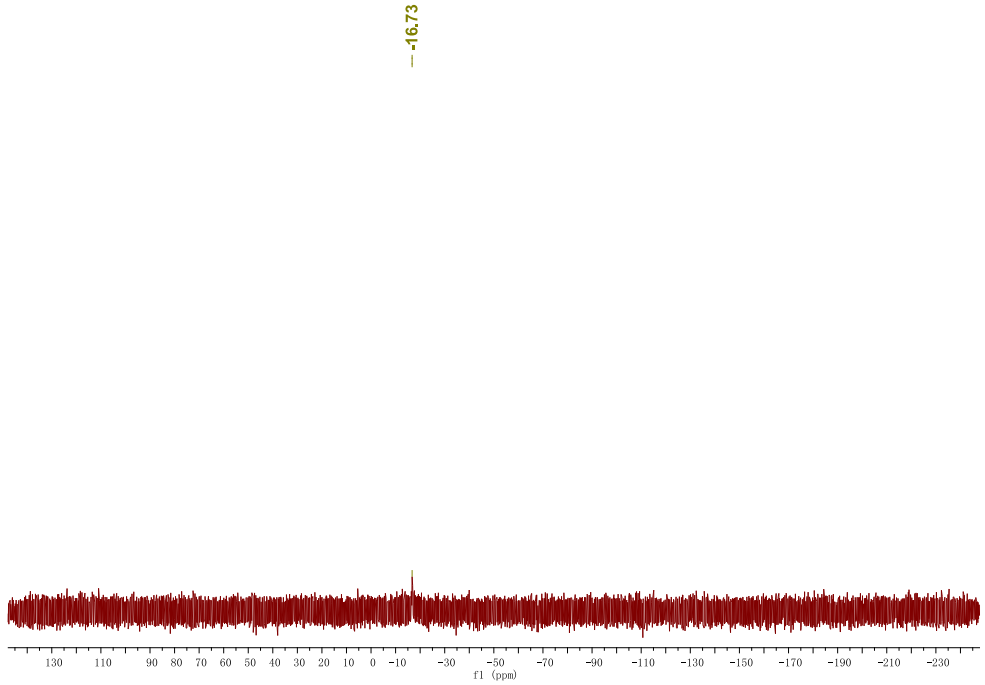

Figure S18. Proton-decoupled ^{31}P NMR of **2** in $CDCl_3$.

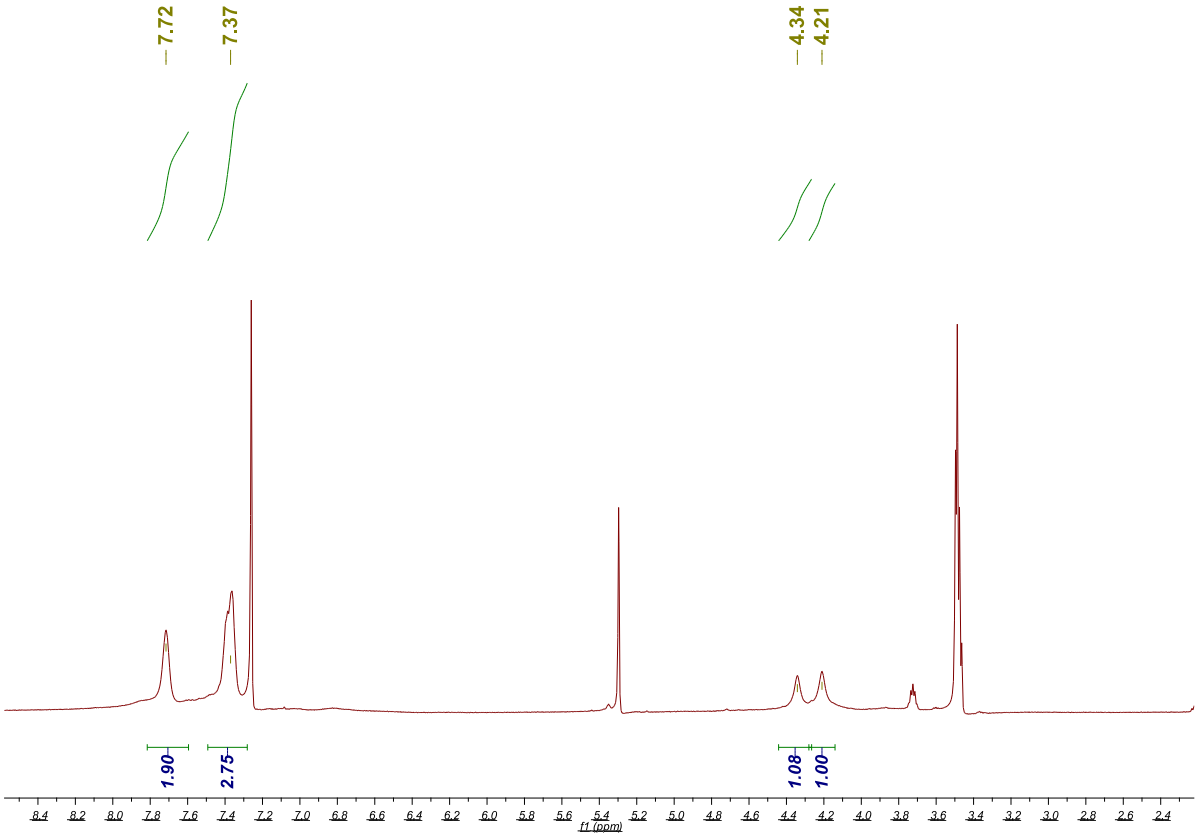

Figure S19. ^{1}H NMR of **2** in $CDCl_3$.

Table S1. Crystallographic data of **1**.

Identification code	**1**
Formula	$C_{300}H_{216}Ag_{25.08}Cl_6Cu_{3.92}F_{24}Fe_6P_{12}Sb_2$
Formula weight	8393.89
Temperature/K	100.15
Crystal system	Monoclinic
Space group	*Cc*
a (Å)	22.0344(2)
b (Å)	37.8184(3)
c (Å)	40.5275(4)
α (˚)	90
β (˚)	98.0040(10)
γ (˚)	90
V ($Å^3$)	33442.8(5)
Z	4
D_c / (g ·cm^{-3})	1.667
Radiation	Cu Kα (λ=1.54184 Å)
Theta (˚) range	4.674 to 127.996
Index ranges	$-25 \le h \le 25$, $-44 \le k \le 43$, $-40 \le l \le 47$
Refls. Total	184596
Restraints	44057
Parameters	2883
R_{int}	0.1084
R_1/wR_2 [I>2σ(I)]	0.0939/0.2349
R_1/wR_2 (all data)	0.1064/0.2474
GooF	1.110

Table S2. Crystallographic data of **2**.

Identification code	**2**
Formula	$C_{170}H_{140}Ag_4Cl_2F_{12}Fe_5P_{10}Sb_2$
Formula weight	4079.18
Temperature/K	100.00(10)
Crystal system	triclinic
Space group	*P-1*
a (Å)	15.428(2)
b (Å)	15.617(2)
c (Å)	20.1332(17)
α (˚)	68.798(11)
β (˚)	81.147(9)
γ (˚)	89.787(11)
V ($Å^3$)	4461.5(10)
Z	1
D_c / (g ·cm^{-3})	1.518
Radiation	Cu Kα (λ=1.54184 Å)
Theta (˚) range	6.888 to 125
Index ranges	-12 ⩽ h ⩽17, -17⩽ k ⩽ 17, -23 ⩽ l ⩽ 23
Refls. Total	25864
Restraints	935
Parameters	1041
R_{int}	0.1580
R_1/wR_2[I>2σ(I)]	0.0984/0.2123
R_1/wR_2 (all data)	0.2354/0.2849
GooF	0.836

Table S3. Selected bond lengths (Å) for compound **1**.

Parameter	value	Parameter	value
Ag1-Ag3	2.938（3）	Ag2-C200	2.62（3）
Ag1-Ag4	2.963（3）	Ag2-C206	2.27（3）
Ag1-Ag5	2.944（3）	Ag3-Ag4	3.192（3）
Ag1-Ag7	2.962（3）	Ag3-Ag5	3.180（3）
Ag1-Ag8	2.958（3）	Ag3-Ag8	2.830（3）
Ag1-Ag9	2.954（3）	Ag3-Ag9	2.847（3）
Ag1-Ag10	2.971（3）	Ag3-Cu3	2.925（3）
Ag1-Ag12	2.951（3）	Ag3-Cl13	2.735（7）
Ag1-Ag13	2.958（3）	Ag3-Cl180	2.45（3）
Ag1-Ag18	2.953（3）	Ag3-Cl213	2.70（3）
Ag1-Ag20	2.953（3）	Ag4-Ag5	3.195（3）
Ag1-Ag22	2.959（3）	Ag4-Ag7	2.866（3）
Ag2-Cu1	2.735（5）	Ag4-Ag20	2.850（3）
Ag2-Cl15	2.639（6）	Ag4-Cu3	2.910（5）
Ag2-P1	2.372（7）	Ag4-Cl15	2.774（6）
Ag4-C187	2.48（3）	Ag7-Cu1	2.867（4）
Ag4-C275	2.7（3）	Ag7-Cl1	2.754（7）
Ag5-Ag12	2.852（3）	Ag7-C82	2.61（3）
Ag5-Ag18	2.854（3）	Ag7-C206	2.38（3）
Ag5-Cu3	2.903（5）	Ag8-Ag9	2.843（3）
Ag5-Cl13	2.605（7）	Ag8-Ag13	3.184（3）
Ag6-P2	2.386（7）	Ag8-Ag18	3.212（3）
Ag6-C282	2.28（3）	Ag8-Cu2	2.863（5）
Ag7-Ag10	3.204（3）	Ag8-Cl14	2.775（7）
Ag7-Ag12	3.183（3）	Ag8-C199	2.48（2）
Ag7-Ag20	2.846（3）	Ag9-Ag20	3.193（3）
Ag9-Ag22	3.181（3）	Ag9-Cu4	2.873（4）
Ag9-Cl12	2.757（7）	Ag12-C200	2.34（3）

Ag9-C207	2.59（3）	Ag13-Ag18	3.188（3）
Ag-C282	2.38（3）	Ag13-Ag22	2.851（3）
Ag10-Ag12	3.206（3）	Ag13-Cu2	2.907（5）
Ag10-Ag13	2.855（3）	Ag13-Cl12	2.750（6）
Ag10-Ag22	2.846（3）	Ag13-Ag22	2.851（3）
Ag10-Cu1	2.893（4）	Ag13-Cu2	2.907（5）
Ag10-Cl16	2.729（7）	Ag13-Cl12	2.750（6）
Ag10-C179	2.62（3）	Ag13-C165	2.63（3）
Ag10-C281	2.34（3）	Ag13-C283	2.32（3）
Ag11-Cu3	2.741（4）	Ag14-Cu3	2.745（3）
Ag11-Cl15	2.603（7）	Ag14-P5	2.387（3）
Ag11-P4	2.413（9）	Ag14-C180	2.69（3）
Ag11-C187	2.64（3）	Ag14-C187	2.22（3）
Ag11-C297	2.31（3）	Ag15-Cu1	2.732（4）
Ag12-Ag18	2.853（3）	Ag15-Cl16	2.616（7）
Ag12-Cu1	2.866（5）	Ag15-P7	2.346（9）
Ag12-Cl15	2.761（7）	Ag15-C200	2.33（3）
Ag12-C142	2.68（3）	Ag15-C281	2.50（3）
Ag16-Cu2	2.728（5）	Ag19-C206	2.63（3）
Ag16-Cl14	2.618（7）	Ag19-C281	2.40（3）
Ag16-P6	2.344（8）	Ag20-Ag22	3.186（3）
Ag16-C149	2.23（3）	Ag20-Cu4	2.866（5）
Ag17-Cu2	2.731（3）	Ag20-Cl13	2.787（7）
Ag17-Cl12	2.634（3）	Ag20-C172	2.35（3）
Ag17-P8	2.395（3）	Ag20-C276	2.69（3）
Ag17-C199	2.21（3）	Ag21-Cu2	2.754（5）
Ag17-C283	2.59（3）	Ag21-Cl16	2.670（7）
Ag18-Cu2	2.885（4）	Ag21-P3	2.358（8）
Ag18-Cl16	2.733（8）	Ag21-C149	2.61（3）
Ag18-C149	2.43（2）	Ag21-C283	2.32（3）

Ag18-C283	2.59（3）	Ag22-Cu4	2.873（5）
Ag19-Cu1	2.783（4）	Ag22-Cl1	2.777（6）
Ag19-Cl1	2.688（7）	Ag22-C268	2.42（4）
Ag19-P10	2.383（8）	Ag22-C280	2.68（4）
Ag23-Cu4	2.73（5）	Fe1-C7	2.09（3）
Ag23-Cl1	2.777（6）	Fe1-C44	2.08（3）
Ag23-P11	2.381（9）	Fe1-C63	1.95（3）
Ag23-C172	2.25（3）	Fe1-C112	2.02（3）
Ag23-C268	2.37（3）	Fe1-C113	2.01（3）
Ag24-Cu3	2.719（3）	Fe1-C114	2.09（2）
Ag24-Cl14	2.601（3）	Fe1-C115	2.12（2）
Ag24-P9	2.393（3）	Fe1-C116	2.06（2）
Ag24-C180	2.26（3）	Fe1-C117	1.99（2）
Ag24-C279	2.55（3）	Fe1-C118	2.06（3）
Ag25-Cu4	2.818（5）	Fe2-C160	2.06（2）
Ag25-Cl12	2.673（7）	Fe2-C161	2.01（2）
Ag25-P12	2.354（9）	Fe2-C162	2.01（2）
Ag25-C268	2.37（3）	Fe2-C163	2.05（2）
Ag25-C282	2.68（4）	Fe2-C164	2.08（2）
Cu1-C200	2.08（3）	Fe2-C208	1.94（2）
Cu1-C206	1.95（2）	Fe2-C209	1.99（2）
Cu1-C281	1.98（3）	Fe2-C210	2.08（2）
Cu2-C149	1.99（3）	Fe2-C211	2.09（2）
Cu2-C199	2.09（3）	Fe2-C212	2.00（2）
Cu2-C283	2.02（3）	Fe3-C137	2.08（2）
Cu3-C180	2.13（3）	Fe3-C138	2.08（2）
Cu3-C187	1.95（3）	Fe3-C139	2.03（2）
Cu3-C279	1.97（3）	Fe3-C140	2.00（2）
Cu4-C172	2.05（4）	Fe3-C141	2.03（2）
Cu4-C268	2.09（4）	Fe3-C155	2.07（2）

Cu4-C282	2.02（3）	Fe3-C156	2.10（2）
Fe4-C201	2.05（3）	Fe3-C157	2.10（2）
Fe6-C191	2.00（2）	Fe3-C158	2.08（2）
Fe4-C202	2.08（2）	Fe3-C159	2.06（2）
Fe4-C203	2.08（3）	Fe5-C150	2.08（3）
Fe4-C204	2.05（3）	Fe5-C151	2.05（2）
Fe4-C205	2.03（3）	Fe5-C152	2.03（2）
Fe4-C284	2.08（2）	Fe5-C153	2.05（3）
Fe4-C285	2.06（3）	Fe5-C154	2.08（3）
Fe4-C286	1.99（3）	Fe6-C132	2.04（3）
Fe4-C287	1.96（3）	Fe6-C133	1.91（3）
Fe4-C288	2.02（3）	Fe6-C134	2.00（3）
Fe5-C107	2.09（3）	Fe6-C135	2.18（3）
Fe5-C108	2.05（3）	Fe6-C136	2.20（3）
Fe5-C109	2.03（2）	Fe6-C188	2.08（3）
Fe5-C110	2.06（3）	Fe6-C189	2.06（3）
Fe5-C111	2.09（2）	Fe6-C190	2.00（2）
		Fe6-C192	2.05（2）

Table S4. Selected bond lengths (Å) for compound **2**.

Parameter	value	Parameter	value
Ag1-Cl1	2.650(4)	Ag2-P6	2.447(14)
Ag1-P1	2.400(5)	Fe1-C2	1.977(15)
Ag1-P3	2.374(4)	Fe1-C10	1.972(12)
Ag1-P4	2.483(4)	Fe1-C24	2.014(16)
Ag2-Cl1	2.507(4)	Fe1-C26	2.034(14)
Ag2-P2	2.417(5)	Fe1-C33	2.059(15)
Ag2-P5	2.468(13)	Fe1-C36	1.995(17)
Fe1-C37	1.982(18)	Fe1-C38	2.052(13)
Fe1-C64	1.999(15)	Fe1-C66	2.008(19)
Fe2-C21	2.046(14)	Fe2-C32	2.095(16)
Fe2-C32	2.095(16)	Fe2-C49	2.064(18)
Fe2-C49	2.064(18)	Fe2-C54	2.036(19)
Fe2-C54	2.036(19)	Fe2-C58	2.070(17)
Fe2-C58	2.070(17)	Fe3-C42	2.043(10)
Fe3-C41	2.026(11)	Fe3-C43	2.062(10)
Fe3-C44	2.057(10)	Fe3-C69	2.073(13)
Fe3-C45	2.035(9)	Fe3-C70	2.051(12)
Fe3-C68	2.055(12)	Fe3-C71	2.019(13)
Fe3-C72	2.021(12)		