

Ein vollständig umschlossenes Acetylendiid in $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot 8\text{AgF}^{**}$

Guo-Cong Guo, Gong-Du Zhou, Qi-Guang Wang und Thomas C. W. Mak*

Silberacetylid (Silbercarbid) Ag_2C_2 ist im trockenen Zustand hochexplosiv und zersetzt sich heftig durch Schlag oder Erhitzen auf $120\text{--}140^\circ\text{C}$.^[1] Zahlreiche Doppelsalze von Silberacetylid mit anderen Silberverbindungen sind bekannt,^[2-4] aber nur die Struktur von Silberacetylid-Silbernitrat (1/6) wurde aufgeklärt.^[5, 6]

Bis jetzt wurde die lineare Struktur I von Silberacetylid (Abb. 1) aus seinen chemischen Eigenschaften abgeleitet, die zwar denen einer kovalenten Verbindung entsprechen, sich

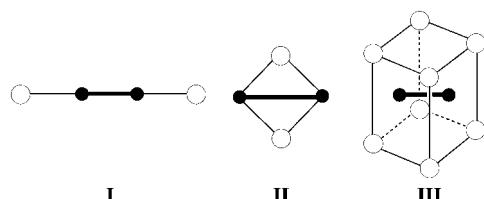


Abb. 1. Koordinationsmöglichkeiten des Acetyliddianions C_2^- an Metallatome: end on, M_2C_2 (I), side on, M_2C_2 (II) und eingeschlossen in einen Metallkäfig, $\text{C}_2@\text{M}_8$ (III).

aber deutlich von denen der ionischen Carbide von Elementen der Gruppen 1 und 2 wie Na_2C_2 bzw. CaC_2 unterscheiden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Silberacetylid ist dessen Kristallstruktur noch unbekannt. Das Vorhandensein einer kationischen $[\text{C}_2@\text{Ag}_8]$ -Käfigeinheit in $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot 6\text{AgNO}_3$ ^[6] spricht jedoch dafür, daß die C_2^- -Gruppe (Acetylendiid) in Silberacetylid eher als Brückenligand (π -Koordination, II) oder vollständig umschlossen (III) oder als eine Mischung aus linearen und π -verbrückten Strukturen vorliegt denn als linearere Struktur (Abb. 1).

Die doppelt π -verbrückte Struktur II mit Side-on-Koordination wurde 1976 für das Dilithioacetylen-Monomer Li_2C_2 anhand von Rechnungen postuliert,^[7] und seitdem wurden ähnliche π -Wechselwirkungen in polaren Alkalimetallacetylenen^[8] und Erdalkalimetallacetylenen^[9] diskutiert. Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung von $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot 8\text{AgF}$, einer Verbindung, in der ein Acetylendiid von einem Ag₉-Käfig als Teil einer kronleuchterartigen Anordnung von zehn Silberatomen vollständig umschlossen wird.

[*] Prof. T. C. W. Mak, Prof. G.-D. Zhou,^[+] G.-C. Guo,

Prof. Q.-G. Wang^[++]

Department of Chemistry

The Chinese University of Hong Kong

Shatin, New Territories, Hong Kong (China)

Telefax: Int. +26035057

E-mail: tcwmak@cuhk.edu.hk

[+] Für ein Forschungssemester freigestellt von

Department of Chemistry, Peking University, Beijing (China)

[++] Für ein Forschungssemester freigestellt von der Lanzhou University, Lanzhou (China).

[**] Diese Arbeit wurde vom Hong Kong Research Council (Council Earmarked Grant CUHK 456/95P) und von der Chinese University of Hong Kong (Direct Grant A/C 2060090) gefördert.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot 8\text{AgF}$ ergab, daß im Kristall ein exohedrales Ag-Atom an der Spitze eines kationischen Ag₉-Käfigs gebunden ist, dessen Innenraum durch ein nicht fehlgeordnetes Acetylendiid C_2^- ausgefüllt wird (Abb. 2 oben). Die sich daraus ergebende

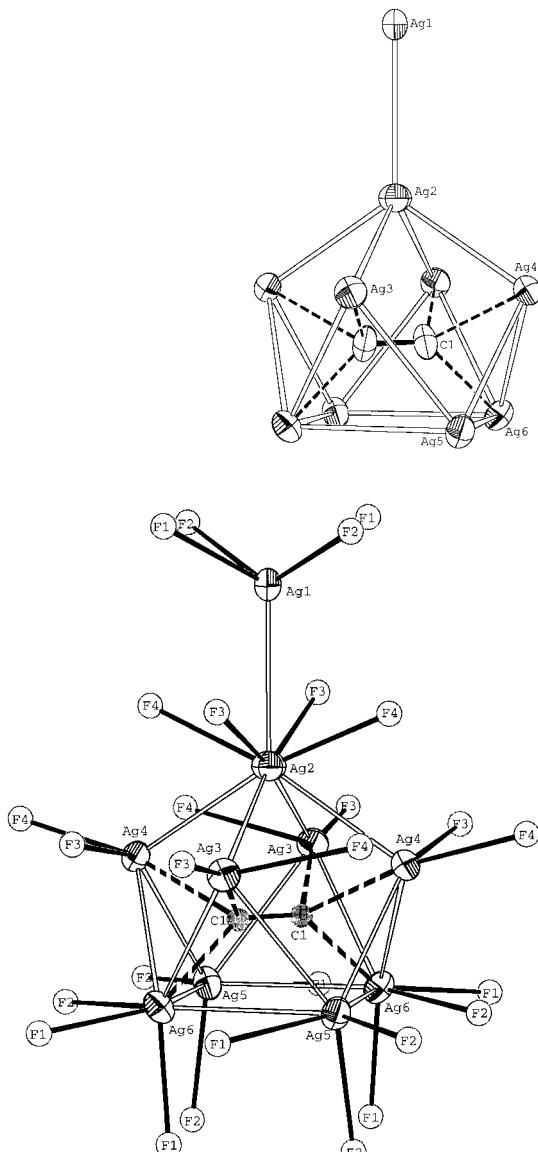


Abb. 2. Struktur von $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot 8\text{AgF}$ im Kristall. Oben: Die kronleuchterartige $[\text{Ag}_9]\text{Ag}$ -Anordnung mit der C_2^- -Gruppe in ihrem Innenraum. Thermische Ellipsoide für 35% Wahrscheinlichkeit. Unten: Koordinationsumgebung der einzelnen Silberatome in der $[\text{C}_2@\text{Ag}_9]\text{Ag}$ -Einheit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ag3-C1 2.311(4), Ag4-C1 2.247(4), Ag5-C1 2.110(4), C1-C1A 1.175(7); C1-Ag2-C1A 25.9(2), Ag3-C1-C1A 116.2(4); Ag4-C1-C1A 122.8(4), Ag6-C1-C1A 138.4(1).

$[\text{C}_2@\text{Ag}_9]\text{Ag}$ -Anordnung hat eine zweifache Symmetriechse, die durch die Atome Ag1 und Ag2 verläuft und die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung in der Mitte schneidet. Der kationische Ag₉-Käfig liegt als überdachtes quadratisches Antiprisma von annähernder C_{4v} -Symmetrie vor, bei dem die vier Kanten der überdachten Fläche entfernt sind. Das einzige bisher bekannte Beispiel eines analogen Clusters ist $[\text{C}_2@\text{Ag}_8]$ in $\text{Ag}_2\text{C}_2 \cdot 6\text{AgNO}_3$, bei dem die acht Silberatome die Ecken

eines Rhomboeders bilden, der das dreifach fehlgeordnete Dianion C_2^{2-} vollständig umschließt.^[6]

Die Ag \cdots Ag-Abstände im $[Ag_2]Ag$ -Gerüst variieren zwischen 2.8441(4) und 3.0863(5) Å. Sie ähneln dem Ag \cdots Ag-Abstand in Silbermetall,^[10] der 2.89 Å beträgt, und lassen auf die Existenz einer schwachen Ag \cdots Ag-Wechselwirkung der gleichen Größenordnung schließen. Um die sechs unterschiedlichen Silberzentren sind die Fluoridionen auf drei Arten angeordnet. Die Atome Ag1 und Ag2 sind an jeweils vier F-Atome gebunden und bilden tetragonale Pyramiden mit Ag-F-Abständen von 2.392(2) bis 2.471(2) Å; Ag3 und Ag4 haben jeweils zwei F-Nachbarn im Abstand 2.196(2) bis 2.485(2) Å und Ag5 und Ag6 jeweils drei F-Nachbarn im Abstand 2.299(2) bis 2.571(2) Å (Abb. 2 unten). Somit ist die Kristallstruktur von $Ag_2C_2 \cdot 8AgF$ aus einem dreidimensionalen Gerüst aufgebaut, bei dem die F-Atome als Brücken zwischen benachbarten $[C_2@Ag_9]Ag$ -Einheiten dienen.

Wie in Abbildung 2 oben zu sehen, liegt das Atom C1 näher an den Atomen Ag3, Ag4 und Ag6 (durch gestrichelte Linien dargestellt); die Abstände betragen 2.311(4), 2.247(4) bzw. 2.110(4) Å. Sie sind deutlich kürzer als die von π -gebundenen Silberatomen zu C≡CR-Gruppen (durchschnittlich 2.452 Å) und deutlich länger als die von σ -gebundenen Silberatomen (durchschnittlich 2.057 Å) in den Alkinylkomplexen $[Ph_3P\text{AgC}\equiv\text{CPh}]_4 \cdot 3.5\text{THF}$ und $[Me_3P\text{AgC}\equiv\text{CSiMe}_3]_\infty$.^[11] Die Bindungswinkel zwischen dem eingeschlossenen Dianion C_2^{2-} und den einzelnen Silberatomen betragen zwischen 116.2(4) und 138.4(1) $^\circ$ und ähneln damit denen zwischen der C_2^{2-} -Gruppe und den „äquatorialen“ Ag-Atomen in $Ag_2C_2 \cdot 6AgNO_3$.^[6] Der Abstand von 2.620(4) Å zwischen der C_2^{2-} -Einheit und dem „axialen“ Atom Ag2 in der vorliegenden Verbindung ist länger als die entsprechenden Abstände (2.45 und 2.56 Å) in $Ag_2C_2 \cdot 6AgNO_3$.^[6] Im Gegensatz zum vierkernigen Komplex $[Cu_4(\mu-\text{dppm})_4(C\equiv C)][BF_4]_2$ (dppm = 1,2-Bis(diphenylphosphino)methan),^[12] bei dem die fast coplanare Bindung zwischen dem zentralen C_2^{2-} -Liganden (C-C-Bindungslänge 1.26(2) Å) und den umgebenden Cu-Atomen eine klare Unterteilung in σ - und π -Koordination zuläßt, ist die Bindungswechselwirkung zwischen der C_2^{2-} -Einheit und den Ag-Käfigatomen in $Ag_2C_2 \cdot 8AgF$ nicht eindeutig und damit analog zu der in $Ag_2C_2 \cdot 6AgNO_3$. Im Komplex $[(TiN_4Et_8)(C_2)(Li)_2(TiN_4Et_8)]^{2+}$ ($H_2N_4Et_8$ = meso-Octaethylporphyrin) ist die sandwichartig umgebene C_2 -Gruppe endständig an ein Paar Titanatome (**I**) und seitlich an ein Paar Lithiumatome (**II**) gebunden (vgl. Abb. 1) und hat eine C-C-Bindungslänge von 1.30(1) Å.^[13] Eine vollständig umhüllende Koordination von C_2^{2-} -Einheiten tritt in einer Vielzahl von Übergangsmetallclustern auf.^[14] In vielen Fällen kann man sich jedoch die C_2 -Einheit formal durch vollständige Deprotonierung von Ethan ($n=6$), Ethylen ($n=4$) oder Vinyliden ($n=4$) entstanden denken, da die C-C-Bindungslänge im allgemeinen zwischen 1.32 und 1.60 Å liegt.^[15] Der sehr kurze C1-C1A-Abstand von 1.175(7) Å in $Ag_2C_2 \cdot 8AgF$ ähnelt dem C-C-Abstand von Acetylen (1.205 Å) und weist darauf hin, daß das eingeschlossene Acetylendiid den Dreifachbindungscharakter der Ausgangsverbindung Silberacetylid beibehalten hat, wie durch Laser-Raman-Spektroskopie bestätigt werden konnte (siehe *Experimentelles*). Molekülorbitalrechnungen an Ethanidclustern

deuten darauf hin, daß die C_2 -Gruppe eine synergistische Bindungswechselwirkung mit den Molekülorbitalen des Metallkäfigs eingeht, und daß die C-C-Bindungslänge vom Ausmaß der Rückbindung vom Metall zum Liganden abhängt.^[16] Mit einem ähnlichen Molekülorbitalschema läßt sich die Stabilisierung des hochexplosiven Silberacetylids erklären, indem das Acetylendiid durch Bildung von Silber(I)-Doppel-salzen in polyedrische Metallkäfige eingeschlossen wird.

Experimentelles

Synthese von Ag_2C_2 : In eine wäßrige Silbernitratlösung wurde bei Raumtemperatur unter Röhren ein schwacher Acetylenstrom eingeleitet, bis die Lösung gesättigt war. Der weiße Ag_2C_2 -Niederschlag wurde abfiltriert, mehrfach mit entsalztem Wasser gewaschen und kurzzeitig in feuchtem Zustand im Dunkeln gelagert. **Vorsicht:** Ag_2C_2 nie trocknen oder über einen längeren Zeitraum lagern; nur kleine Mengen zur Reaktion bringen.

Zu 2 mL einer konzentrierten wäßrigen AgF -Lösung (etwa 40proz.) in einem Kunststoffgefäß wurde unter Röhren feuchtes Ag_2C_2 gegeben, bis die Lösung gesättigt war. Überschüssiges Ag_2C_2 wurde abfiltriert und die Lösung in einen Exsikkator über P_2O_5 gestellt. Im Laufe von zwei Tagen entstanden zahlreiche farblose Kristalle von $Ag_2C_2 \cdot 8AgF$. Das Laser-Raman-Spektrum dieser Kristalle wurde auf einem Renishaw-Raman-Image-Microscope-System 2000 aufgenommen und zeigt ein Dublett von ungefähr gleicher Intensität bei 2104.5 und 2168.6 cm $^{-1}$ im $\Delta\nu(C\equiv C)$ -Bereich. Es resultiert aus der Fermi-Resonanz der Strettschwingung von C_2^{2-} mit der ersten Oberschwingung der Laseranregungslinie bei 1125.3 cm $^{-1}$.

Kristallstrukturanalyse: Für die Aufnahme der Daten wurde ein farbloser Kristall mit den Dimensionen $0.03 \times 0.03 \times 0.04$ mm in einer 0.3 mm-Lindemann-Glaskapillare befestigt und auf einem Rigaku-RAXIS-II-C-Imaging-Plate-Diffraktometer mit Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, rotierender Anodengenerator, 50 kV, 90 mA) vermessen. Es wurden 31 Oszillationsaufnahmen im Bereich $\phi = 0 - 180^\circ$ mit $\Delta\phi = 5.0^\circ$ und 8 min Belichtungszeit pro Aufnahme gemacht. Kristalldaten für $Ag_2C_2 \cdot 8AgF$: $M_r = 1254.7$, tetragonal, Raumgruppe $P\bar{4}$ (Nr. 81), $a = 7.464(1)$, $c = 10.337(1)$ Å, $V = 575.9(1)$ Å 3 , $T = 293$ K, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 7.236$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 1108$, $\mu(Mo_K) = 166.82$ cm $^{-1}$, Absorptionskorrekturen wurden unter Verwendung von ABSCOR durchgeführt, relative Transmissionsfaktoren im Bereich 0.788–1.0. Insgesamt wurden 1888 Reflexe im 2θ-Bereich 4.0–52.0° ($-9 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 9$, $-12 \leq l \leq 12$) gesammelt, die zu 1040 unabhängigen Reflexen ($R_{\text{int}} = 0.0505$) führten, von denen 988 mit $I > 2\sigma(I)$ berücksichtigt wurden. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden, die Verfeinerung mit voller Matrix/kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 unter Verwendung des Siemens-SHELXL/PC-Pakets.^[17] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter der Hinterlegungsnummer CSD-407646 angefordert werden.

Eingegangen am 26. September,
veränderte Fassung am 7. November 1997 [Z 10976]

Stichwörter: Acetylen • Carbide • Cluster • Fluor • Silber

- [1] N. R. Thompson in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: J. C. Bailar, Jr., H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon, Oxford, 1973, S. 102.
- [2] J. A. Shaw, E. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2745.
- [3] R. Vestin, E. Ralf, *Acta Chem. Scand.* **1949**, 3, 101–124.
- [4] A. D. Redhouse, P. Woodward, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 616–617.
- [5] J. Osterlof, *Acta Crystallogr.* **1954**, 7, 637.
- [6] a) X.-L. Jin, G.-D. Zhou, N.-Z. Wu, Y.-Q. Tang, H.-C. Huang, *Acta Chem. Sin. Chin. Ed.* **1990**, 48, 232–236; b) T. C. W. Mak, G.-D. Zhou, *Crystallography in Modern Chemistry: a Resource Book of Crystal Structures*, Wiley-Interscience, New York, 1992, S. 288–289.
- [7] Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. L. Jorgensen, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3923–3926.

- [8] B. Goldfuss, P. von R. Schleyer, F. Hampel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1072–1080.
- [9] a) C.-C. Chang, B. Srinivas, M.-L. Wu, W.-H. Chiang, C.-S. Hsiung, *Organometallics* **1995**, *14*, 5150–5159; b) E. Ruiz, P. Alemany, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3114–3119.
- [10] J. Emsley, *The Elements*, Clarendon, Oxford, **1989**, S. 174.
- [11] C. Brasse, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, A. Steiner, D. S. Wright, *Organometallics* **1996**, *15*, 639–644.
- [12] V. M.-W. Yam, W. K.-M. Fung, K.-K. Cheung, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1213–1215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1100–1103.
- [13] S. De Angelis, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1200–1202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1092–1094.
- [14] a) V. G. Albano, P. Chini, S. Martinengo, M. Sansoni, D. Strumolo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 459–463; b) A. Arrigoni, A. Ceriotti, R. Della Pergola, G. Longoni, M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 290–291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 322–323; c) A. Ceriotti, G. Longoni, G. Piro, L. Resconi, M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1402–1403; d) M. I. Bruce, M. R. Snow, E. R. Tiekkink, M. L. Williams, *ibid.* **1986**, 701–702; e) M. Akita, Y. Morooka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 420–432.
- [15] R. B. King, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536/537*, 7–15.
- [16] J.-F. Halet, D. M. P. Mingos, *Organometallics* **1988**, *7*, 51–58.
- [17] a) G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 6: A Window on Modern Crystallography* (Hrsg: H. D. Flack, L. Párákányi, K. Simon), Oxford University Press, Oxford, **1993**, S. 111–122; b) SHELXTL/PC Version 5 Reference Manual, Siemens Energy & Automation, Inc., Madison, WI, **1996**.

Ein borverbrücktes Tetraathiaporphyrinogen**

Francis H. Carré, Robert J.-P. Corriu,* Thomas Deforth, William E. Douglas,* Walter S. Siebert* und Wolfgang Weinmann

Nur wenige porphyrinoide Makrocyclen auf Thiophen-Basis sind bekannt;^[1] unseres Wissens wurde bisher noch kein entsprechender borhaltiger Makrocyclus beschrieben, obwohl eine Reihe von Mono- und Diborylthiophenen vor einigen Jahren isoliert wurden.^[2] Die ersten thiophenhaltigen Porphyrinoide waren ein farbloses, kohlenstoffverbrücktes Tetraathiaporphyrinogen und das violette, durch Oxidation erzeugte Tetraathiaporphyrin-Dikation.^[3] Deren löslichere

[*] Prof. R. J.-P. Corriu, Dr. W. E. Douglas, Dr. F. H. Carré, Dr. T. Deforth, Dr. W. Weinmann
CNRS UMR 5637
Université Montpellier II
Place E. Bataillon
F-34095 Montpellier cedex 5 (Frankreich)
Telefax: Int. + 4 67 14 38 88
E-mail: corriu@univ-montp2.fr

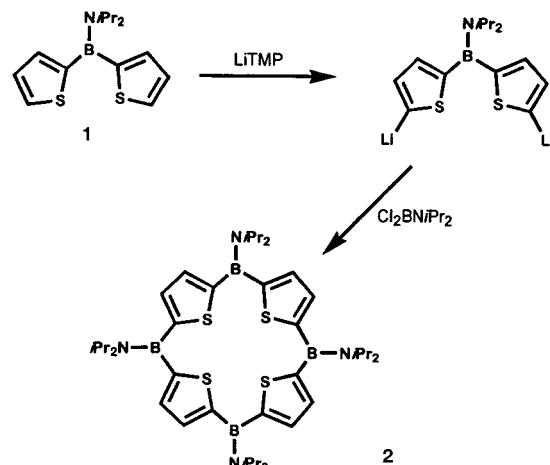
Prof. Dr. W. S. Siebert
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/54-5609
E-mail: ci5@ix.urz.uni-heidelberg.de

[**] T. D. und W. W. danken der europäischen Kommission für ein Stipendium (Vertrag Nr. ERBCHBGCT940539 des Human-Capital-and-Mobility-(Institutional Fellowships)Programms). Für weitere finanzielle Unterstützung für W. W. von Seiten der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) sei ebenso gedankt wie Professor Lappaset (GDPC, Université Montpellier II) für hilfreiche Diskussionen bei der Ermittlung der Kristallstruktur.

Ethyl-substituierte Analoga wurde ebenfalls beschrieben,^[4] genauso wie ein kohlenstoffverbrücktes, aromatisches Porphyrinoid auf Thiophen-Basis.^[5] Vor einiger Zeit wurde über siliciumverbrückte Silatetrathiaporphyrinogene sowie über entsprechende phosphorverbrückte Phosphatetrathiaporphyrinogene berichtet.^[6] Auch wurden mehrere siliciumverbrückte Makrocyclen auf Thiophen-Basis dargestellt.^[7]

Das neue borverbrückte Tetraathiaporphyrinogen **2** (siehe Schema 1), das sowohl Lewis-basische Zentren (Schwefel) als auch Lewis-saure Zentren (Bor) enthält, wurde beim Versuch isoliert, Polymere darzustellen, die Bor und Thiophen im Gerüst enthalten.

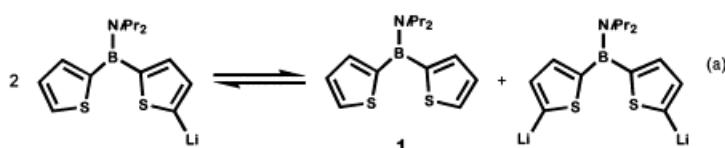
Erste Hinweise für die Bildung von **2** fanden sich im Massenspektrum eines Produkts aus der Reaktion zwischen $\text{Cl}_2\text{BNiPr}_2$ und 2,5-Dilithiothiophen. Die Ausbeute wird gesteigert, wenn man vom *N,N*-Diisopropyl-Derivat **1** des bekannten *N,N*-Dimethyl-1,1-di-2-thienylboramin^[2b] ausgeht, in dem schon teilweise die Ringstruktur des Porphyrinoids vorliegt. Die zweifache Metallierung von **1** und anschließende stöchiometrische Umsetzung mit $\text{Cl}_2\text{BNiPr}_2$ ergibt **2** in 62% Ausbeute (Schema 1). Ein Polymer bildete



Schema 1.

sich dabei nicht. Um einen Angriff der Base am Bor zu verhindern, wurde das stark basische und sterisch anspruchsvolle Lithium-2,2,6,6-Tetramethylpiperidid (LiTMP) eingesetzt.

Bemerkenswerterweise führt selbst die Monolithierung von **1** unter anschließender Umsetzung mit dem Aminodichloroboran zu **2**. Dies kann wie bei der analogen Siliciumverbindung^[8] mit einem Gleichgewicht zwischen **1** und seiner monolithierten Spezies auf der einen und seiner dilithiierten Spezies auf der anderen Seite erklärt werden [Gl. (a)].



Für eine Röntgenstrukturanalyse^[9] geeignete Kristalle von **2** wurden aus einer Lösung des Rohprodukts in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan (2:1) erhalten. Die vier Boratome des Makrocyclus liegen nicht in einer Ebene (Abb. 1), wie dies bei den