

# Ein stark lumineszierender vierkerniger Silber(I)-Cluster und seine ligandeninduzierte Clusterkernumlagerung\*\*

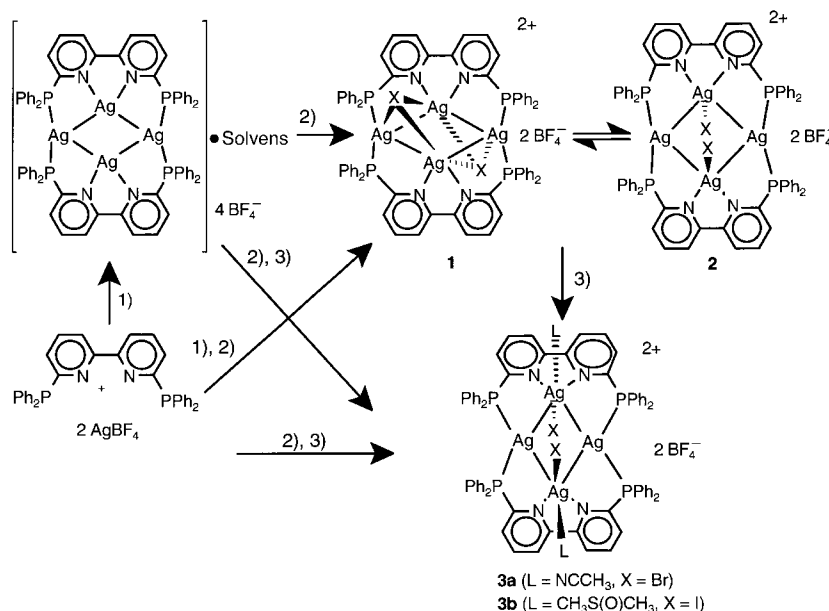
Vincent J. Catalano,\* Heidi M. Kar und Joanna Garnas

Goldverbindungen, insbesondere Gold-Phosphan-Komplexe, bilden inter- und intramolekulare Aggregate mit Au-Au-Abständen, die kürzer als der doppelte van-der-Waals-Radius sind.<sup>[1]</sup> Durch eine derartige Aggregation ergibt sich eine Vielzahl von Strukturmotiven, die von ausgedehnten linearen Ketten und anderen Anordnungen bis zu makromolekularen Clustern reichen.<sup>[2]</sup> Häufig beobachtet man bei diesen Aggregaten intensive Emissionen, wobei die angeregten Zustände direkt mit der Au...Au-Wechselwirkung zusammenhängen. Vor kurzem wurde gezeigt, daß die Störung dieser Wechselwirkung, bei der die intermolekularen Au-Au-Abstände und somit auch die Emissionseigenschaften verändert werden, die Basis für einen Lumineszenz-Sensor bildet.<sup>[3]</sup>

Während das Prinzip der Aurophilie<sup>[4]</sup> ausgiebig genutzt wurde, um die starken Metall-Metall-Wechselwirkungen von Metall-Ionen mit geschlossener Schale bei Goldclustern zu beschreiben, sind überraschend wenige Beispiele für ein argentophiles Verhalten von entsprechenden, eng verwandten Silberanaloga bekannt. Bei Silberverbindungen ist Aggregation nicht die Regel; vielkernige Silberphosphancluster werden nur vereinzelt gebildet.<sup>[5]</sup> Das seltene Vorkommen homonuclearer Silbercluster könnte der weniger metallophilen Natur von Silber verglichen mit Gold zuzuschreiben sein. So ist die Assoziationsenergie von Au...Au-Wechselwirkungen ähnlich groß wie die typischer Wasserstoffbrückenbindungen (ca. 5–10 kcal mol<sup>-1</sup>). Diese Energie ist groß genug, um in Lösung und im Festkörper strukturbestimmend zu sein; die schwächeren Ag...Ag-Wechselwirkungen schließen eine solche gesteuerte Aggregation dagegen aus.

Wir beschreiben hier die Synthese und das dynamische Verhalten eines vierkernigen Silberclusters und seine ungewöhnliche Clusterkernumlagerung bei der Koordination weiterer Liganden. Mit ihrer starken Lumineszenz und hohen Empfindlichkeit gegenüber einer Ligandenbindung eignen sich diese Verbindungen potentiell als in Lösung verwendbare Sensoren.

Wie Schema 1 zeigt, liefert die Reaktion von zwei Äquivalenten AgBF<sub>4</sub> mit 6,6-Bis(diphenylphosphanyl)-2,2'-bipyridin (P<sub>2</sub>-bpy)<sup>[6]</sup> in Trichlormethan eine Spezies, die aufgrund ihres <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrums vorläufig als [Ag<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>-bpy)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> identifiziert wurde. Bei Raumtemperatur beobachtet man in CDCl<sub>3</sub> ein Multiplett bei  $\delta = 24.7$  (<sup>1</sup>J(<sup>107</sup>Ag,P)  $\approx$  620, <sup>1</sup>J(<sup>109</sup>Ag,P)  $\approx$  710 Hz; [AM]<sub>2</sub>[X]<sub>4</sub>-Spinsystem zweiter Ordnung).<sup>[7]</sup> In CD<sub>3</sub>CN findet man dagegen ein breites Signal bei  $\delta = 11.7$  ohne auflösbare Ag-Kopplung, das auf eine



Schema 1. Reaktion von P<sub>2</sub>-bpy mit AgBF<sub>4</sub>. 1) Lösungsmittel, 2) 2 LiX, 3) CH<sub>3</sub>CN oder DMSO.

dynamische Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Komplex schließen läßt. Die Zugabe von Br<sup>-</sup> oder I<sup>-</sup> führt zu einer Überdachung der Ag<sub>4</sub>-Flächen unter Bildung der blaßgelben Spezies **1** und **2**, während die Zugabe von Halogenid in Gegenwart eines koordinierenden Lösungsmittels farblores **3a** oder **3b** liefert (siehe unten). Die Reihenfolge der Zugabe spielt keine Rolle, die Auflösung eines Gemisches aus festem LiBr, AgBF<sub>4</sub> und P<sub>2</sub>-bpy liefert die gleichen Spezies ohne einen Verlust von Ag<sup>+</sup> in Form von AgBr. Bei Raumtemperatur scheinen sich **1** und **2** auf der NMR-Zeitskala ineinander umzuwandeln.<sup>[8]</sup> In Anbetracht der Strukturen im Festkörper liegt es nahe, dieses dynamische Verhalten der Bewegung des Halogenidliganden oberhalb der Ag<sub>4</sub>-Fläche unter gleichzeitiger Umlagerung des Ag<sub>4</sub>-Clusterkerns zuzuschreiben. Die Umsetzung der Komplexe **1** und **2** mit einem Donorlösungsmittel liefert **3a** bzw. **3b**.

Bemerkenswerterweise kokristallisieren **1** und **2** (X = Br), wobei in der Elementarzelle beide Spezies vorkommen (Abbildung 1).<sup>[9]</sup> Jedes Molekül ist zentrosymmetrisch und enthält einen kristallographisch bedingt planaren Ag<sub>4</sub>-Clusterkern. Obwohl die beiden Moleküle die gleiche Zusammensetzung haben, unterscheiden sich ihre Strukturen signifikant. Das Hauptstrukturelement von **1** ist ein rautenförmiger Ag<sub>4</sub>-Clusterkern, der auf der Ober- und Unterseite von dreifach verbrückenden Bromid-Ionen überdacht ist; bei **2** bilden die Silber-Ionen dagegen einen annähernd quadrati-

[\*] Prof. V. J. Catalano, H. M. Kar, J. Garnas  
Department of Chemistry  
University of Nevada  
Reno, NV 89557 (USA)  
Fax: (+1) 775-784-6804  
E-mail: vjc@unr.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9624281) gefördert. Wir danken Prof. T. W. Bell für die Benutzung seines Fluorometers.

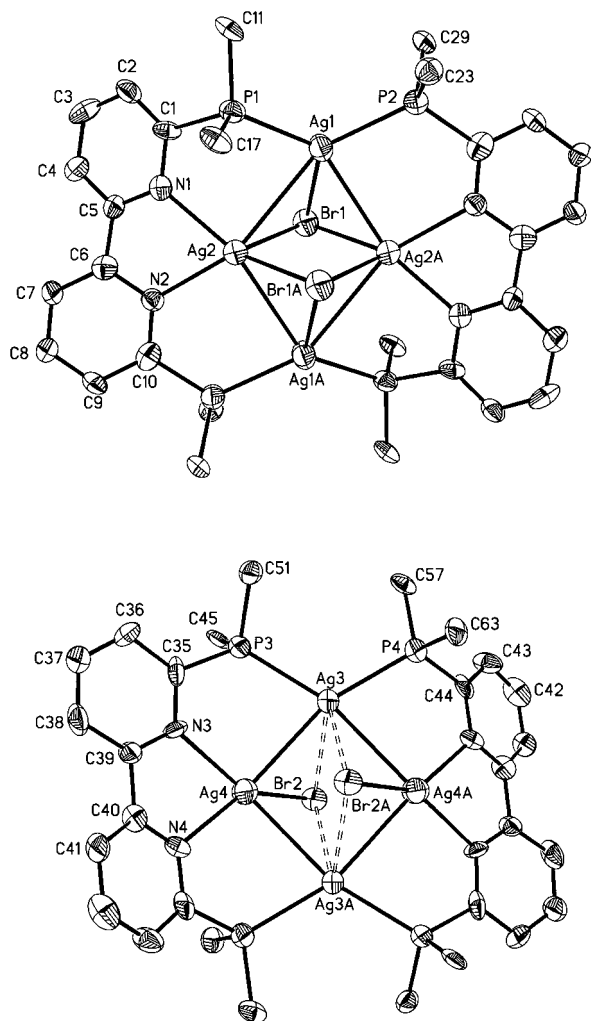


Abbildung 1. Struktur der Clusterkerne von **1** (oben) und **2** (unten) (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit); Phenylringe und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: **1**: Ag1–Ag2 3.165(2), Ag1–Ag2a 2.965(2), Ag1–Ag1a 4.933, Ag2–Ag2a 3.644, Ag1–Br1 2.768(2), Ag2–Br1 2.780(2), Ag2a–Br1 2.658(2), Ag1–Br1a 3.558(2), Ag1–P1 2.468(4), Ag1–P2 2.457(4), Ag2–N1 2.301(11), Ag2–N2 2.368(11); P1–Ag1–P2 122.07(14), P2–Ag1–Ag2a 83.46(10), Ag2a–Ag1–Br1 55.11(5), Br1–Ag1–Ag2 55.39(5), Ag2–Ag1–P1 73.44(9), N1–Ag2–Ag1 88.4(3), Ag1–Ag2–Br1 55.04(5), Br1–Ag2–Br1a 95.87(6), Br1a–Ag2–Ag1a 58.68(5), Ag1a–Ag2–N2 91.4(3), N2–Ag2–N1 72.3(4), Ag1–Br1–Ag2a 66.22(5), Ag2a–Br1–Ag2a 84.13(6), Ag2–Br1–Ag1 69.57(5). **2**: Ag3–Ag4 2.937(2), Ag3–Ag4a 2.978(2), Ag3–Ag3a 4.309, Ag4–Ag4a 4.052, Ag4–Br2 2.614(2), Ag3–Br2 2.978(2), Ag3–Br2a 2.946(2), Ag4–Br2a 3.106(2), Ag3–P3 2.459(4), Ag3–P4 2.458(4), Ag4–N3 2.321(10), Ag4–N4 2.300(11); P3–Ag3–P4 118.76(13), P4–Ag3–Ag4a 76.26(10), Ag4a–Ag3–Br2a 52.36(4), Br2a–Ag3–Ag4 63.73(5), Ag4–Ag3–P3 78.57(9), N3–Ag4–Ag3 91.5(3), Ag3–Ag4–Br2 64.60(5), Br2–Ag4–Ag3a 63.20(5), Ag3a–Ag4–N4 91.7(3), N4–Ag4–N3 71.8(4), Ag4–Br2–Ag3 62.96(5), Ag3–Br2–Ag3a 93.31(5), Ag3a–Br2–Ag4 64.44(5).

schen Clusterkern mit zwei terminalen Bromidliganden. Diese Unterschiede zeigen sich in den Atomabständen: Der Ag1–Ag2- und der Ag1a–Ag2-Abstand betragen bei **1** 3.165(2) bzw. 2.965(2) Å, während die entsprechenden Abstände bei **2** etwas kürzer sind (Ag3–Ag4 2.937(2), Ag3a–Ag4 2.978(2)). Diese Ag–Ag-Abstände von etwa 3.0 Å sind zwar formal nichtbindend, deuten aber dennoch auf eine starke Wechselwirkung.<sup>[5]</sup> Der Übergang vom rautenförmigen Clusterkern in **1** zum quadratischen Clusterkern in **2** kann an den inneren

Winkeln an den Silber-Ionen verfolgt werden. Bei **1** betragen der Ag1–Ag2–Ag1a- und der Ag2–Ag1–Ag2a-Winkel 107.13(5) bzw. 72.87(5)°. Die entsprechenden Winkel bei **2** (Ag3–Ag4–Ag3a 93.51(5), Ag4–Ag3–Ag4a 86.49(5)°) kommen den 90°-Winkeln eines vollkommen quadratischen Clusterkerns näher. Das Bromid-Ion überdacht den Ag<sub>4</sub>-Clusterkern von **1** in dreifach verbrückender Weise mit drei kurzen Ag–Br-Abständen (Ag1–Br1 2.768(2), Ag2–Br1 2.780(2), Ag2a–Br1 2.658(2) Å), während die Bromid-Ionen bei **2** terminal an die durch Bipyridin koordinierten Ag-Ionen gebunden sind und größere Abstände zu den benachbarten Ag-Atomen aufweisen (Ag4–Br2 2.614(2), Ag3–Br2 2.978(2), Ag3a–Br1 2.946(2) Å). Eine weitere Folge dieser Clusterkernverzerrungen ist die Verdrehung der Bipyridineinheiten der P<sub>2</sub>-bpy-Liganden. Bei **1** ist der Bipyridinligand deutlich verdreht; der N1–C5–C6–N2-Torsionswinkel beträgt 30.1°. Bei **2** sind die beiden Pyridinringe weniger verzerrt (N3–C39–C40–N4 14.3°). Alle anderen Abstände liegen innerhalb der erwarteten Bereiche, die man bei ähnlichen Silberphosphan-<sup>[10]</sup> und -bipyridin-Komplexen<sup>[11]</sup> findet.

Die Zugabe von DMSO zu einem Gemisch aus **1** und **2** (X = I) liefert quantitativ den zentrosymmetrischen Komplex **3b** (Abbildung 2), der einen starren, rautenförmigen Ag<sub>4</sub>-Clusterkern mit einem terminalen Halogenidliganden aufweist.<sup>[12]</sup> Wie bei **1** und **2** erzwingt die kristallographische

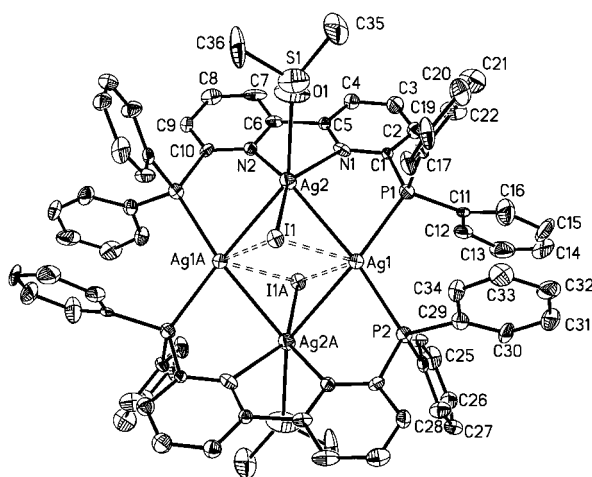


Abbildung 2. Struktur von **3b** (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit); Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ag1–Ag2 2.999(2), Ag1–Ag2a 3.024(2), Ag1–Ag1a 3.953, Ag2–Ag2a 4.545, Ag1–I1 2.9388(14), Ag1–I1a 2.9918(15), Ag2–I1 2.7351(15), Ag2–I1a 3.553(2), Ag1–P1 2.492(4), Ag1–P2 2.487(4), Ag2–N1 2.386(10), Ag2–N2 2.355(9), Ag2–O1 2.532(10); P1–Ag1–Ag2 76.23(9), Ag2–Ag1–I1 54.84(3), I1–Ag1–I1a 96.41(4), I1a–Ag1–Ag2a 54.08(3), Ag2a–Ag1–P2 75.97(9), P2–Ag1–P1 111.54(12), N2–Ag2–Ag1a 87.0(2), Ag1a–Ag2–I1 62.36(4), I1–Ag2–Ag1 61.46(4), Ag1–Ag2–N1 87.9(3), N1–Ag2–O1 78.6(3), O1–Ag2–N2 83.2(3), Ag2–I1–Ag1a 63.56(3), Ag1a–I1–Ag1 83.59(4), Ag1–I1–Ag2 63.70(4).

Symmetrie auch bei **3b** einen planaren Ag<sub>4</sub>-Clusterkern. Das koordinierte DMSO-Molekül ist *cis*-ständig zum Halogenid an das durch Bipyridin koordinierte Ag-Ion gebunden, so daß die Koordinationsgeometrie oktaedrisch wird. Die Bipyridinliganden sind zurückgebogen, damit das DMSO-Molekül untergebracht werden kann; der Ag<sub>4</sub>-Clusterkern ist entlang

des Ag2-Ag2a-Vektors auf 4.545(2) Å verlängert und entlang des Ag1-Ag1a-Vektors auf 3.953(2) Å gestaucht und ähnelt damit dem rautenförmigen Clusterkern von **1**, bei dem die lange Ag-Ag-Achse (4.933(2) Å) zwischen den Phosphan-kordinierten Ag-Ionen verläuft. Trotz dieser ausgeprägten Veränderungen sind die kürzeren Ag-Ag-Abstände bei **3b** (Ag1-Ag2 2.999(2), Ag1a-Ag2 3.024(2) Å) denen von **1** recht ähnlich. Die analogen Winkel unterscheiden sich jedoch erheblich: 82.03(4) und 97.97(4)° für Ag1-Ag2-Ag1a bzw. Ag2-Ag1-Ag2a. Eine ähnliche Anordnung findet man bei **3a** (X = Br, L = NCCH<sub>3</sub>); aufgrund einer starken Fehlordnung des Gegenions war jedoch keine zufriedenstellende Verfeinerung möglich, weshalb die Struktur hier nicht beschrieben wird.

Die Ag<sub>4</sub>-Cluster lumineszieren sowohl in Lösung als auch im festen Zustand. Abbildung 3 zeigt die Emission der halogenidfreien Vorstufe [Ag<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>-bpy)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> in Abwesenheit von Sauerstoff bei Raumtemperatur. Diese intensive

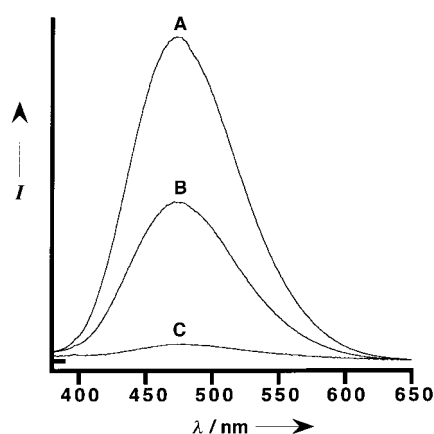


Abbildung 3. Emissionsspektren ( $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$ ,  $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) von [Ag<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>-bpy)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> unter N<sub>2</sub> (A), nach Sättigung mit Luft (B) und nach Zugabe von einem Tropfen DMSO (C). *I* = Intensität.

Emission reagiert empfindlich sowohl gegenüber Sauerstoff als auch koordinierenden Lösungsmitteln. Setzt man die Verbindungen der Luft aus, nimmt die Intensität der Emission um den Faktor 2 ab; die Zugabe eines Tropfens DMSO löscht die Intensität weiter um den Faktor 10. Ähnlich zeigt eine Lösung von **1** und **2** in Dichlormethan bei Anregung bei 355 nm eine breite Emission bei 499 nm mit einer kleinen Schulter bei 410 nm. Die Zugabe von Acetonitril löscht die Emission mit der niedrigeren Energie, allerdings weniger effektiv als DMSO.

Die Photolumineszenzeigenschaften von **1–3** lassen sich Strukturumlagerungen im Zusammenhang mit der Koordination der Liganden zuschreiben, wie sie in den Festkörperstrukturen erkennbar sind. Emissionen zwischen d<sup>10</sup>-Metallzentren sind wohl bekannt<sup>[13]</sup> und wurden bei diskreten d<sup>10</sup>-Dimeren do\*-po-Übergängen zugeordnet,<sup>[14]</sup> bei vierkernigen, kubanartigen Ag<sub>4</sub>-Clustern 4d-5s-Übergängen,<sup>[15]</sup> bei dem strukturell ähnlichen, quadratisch-planaren [(Au(dta))<sub>4</sub>] (dta = Dithioacetat) einem metallzentrierten 5d-6s-Übergang<sup>[16]</sup> und bei der strukturell nahe verwandten Spezies [Ag<sub>4</sub>(μ-dppm)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-Te)]<sup>2+</sup> (dppm = Bis(diphenylphosphanyl)-methan) einem gemischtmetallzentrierten Ligand → Metall-

Charge-Transfer(LMCT)-Übergang.<sup>[17]</sup> Ein MLCT-Übergang kann aufgrund der großen Stokes-Verschiebung, des Fehlens eines zugänglichen Ag<sup>II</sup>/Ag<sup>I</sup>-Redoxpaares und der Tatsache, daß der entsprechende [(AuCl)<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>-bpy)]-Komplex<sup>[18]</sup> keine Emission liefert, ausgeschlossen werden. Da das halogenidfreie Material stark luminesziert, ist ein LMCT-Prozeß unwahrscheinlich. Die beobachtete Emission kann daher einem metallzentrierten Zustand zugeordnet werden, der dem von [(Au(dta))<sub>4</sub>] oder von [Ag<sub>4</sub>(μ-dppm)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-Te)]<sup>2+</sup> ohne den LMCT(Te → Ag<sub>4</sub>)-Beitrag entspricht.

Die Eignung von [Ag<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>-bpy)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup> als Sensor zeigt Abbildung 4. Die Emission ist in Gegenwart von CO deutlich herabgesetzt und steigt nach Spülen mit N<sub>2</sub> wieder auf die

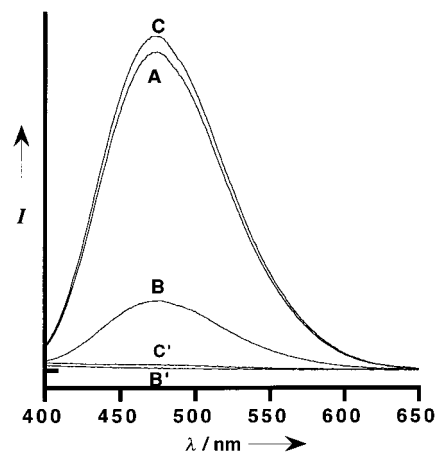


Abbildung 4. Emissionsspektren ( $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $10^{-5} \text{ M}$ ) von [Ag<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>-bpy)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub> unter N<sub>2</sub> (A), nach Sättigung mit CO (B), nach Spülen mit N<sub>2</sub> (C), nach Sättigung mit NO (B') und nach Spülen mit N<sub>2</sub> (C'). *I* = Intensität.

ursprüngliche Intensität an. Das IR-Spektrum des CO-Addukts deutet darauf hin, daß nur terminale CO-Liganden vorliegen (1993 und 2021 cm<sup>-1</sup>). Interessanterweise wird diese Emission auch durch den Zusatz von NO vollständig gelöscht, die Ausgangsintensität wird durch Spülen mit N<sub>2</sub> allerdings nicht wieder erreicht. Dampft man diese Lösung im Vakuum unter vorsichtigem Erwärmen ein, erhält man allerdings wieder das NO-freie Material. Eine breite Bande bei 1844 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) läßt auf eine lineare NO-Koordination schließen, doch könnten Streckschwingungen des gewinkelten Koordinationsmodus durch Interferenz zwischen den Banden bei 1550 und 1650 cm<sup>-1</sup> verdeckt werden.

Wie es für Ag<sup>I</sup>-Phosphankomplexe typisch ist, zeigte keine der hier beschriebenen Verbindungen in Cyclovoltammetriexperimenten ein reversibles Redoxverhalten. Statt dessen trat unter den Versuchsbedingungen ausschließlich Zersetzung ein.

Neuartig an den hier beschriebenen Ag<sub>4</sub>-Komplexen sind ihre ungewöhnlichen, durch Liganden hervorgerufenen Clusterkernumlagerungen und die daraus resultierenden photophysikalischen Eigenschaften. Anders als bei den zahlreichen Au-Au-Verbindungen ist das photophysikalische Verhalten nicht mit einer Zerstörung der Metall-Metall-Wechselwirkungen verknüpft, sondern mit einer signifikanten Umlagerung des vierkernigen Clusterkerns bei einer Veränderung der

Ligandenumgebung. Die Eignung als Sensoren in Lösung läßt sich an den deutlichen spektroskopischen Veränderungen erkennen. Die Spezies  $[\text{Ag}_4(\text{P}_2\text{-bpy})_2]^{4+}$  bietet sich als Templat für die Untersuchung der Metall-Metall-Umlagerungen in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an überdachender Gruppe und an Donorliganden an. Gegenwärtig untersuchen wir diese Reaktionen und die chemischen und physikalischen Eigenschaften ihrer Produkte.

## Experimentelles

**1 und 2:** Eine Lösung von  $\text{AgBF}_4$  (127.7 mg, 0.656 mmol) in Methanol (20 mL) wurde langsam tropfenweise zu einer Lösung von  $\text{P}_2\text{-bpy}$  (172.0 mg, 0.328 mmol) in Dichlormethan (25 mL) gegeben; das Gemisch wurde 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde unter kräftigem Rühren eine Lösung von  $\text{LiBr}$  (42.7 mg, 0.49 mmol) in Methanol (20 mL) sehr langsam hinzugegeben, woraufhin die Lösung trüb wurde. Nach 10 min Rühren wurde das Gemisch zur Trockne eingedunstet, der Rückstand in Dichlormethan gelöst und die Lösung durch Celite filtriert. Bei Zusatz von Hexan fielen hellgelbe Kristalle von **1** und **2** aus, die abfiltriert wurden (187.4 mg, 0.103 mmol, 63 %).

**3:** Eine Lösung von  $\text{AgBF}_4$  (75.1 mg, 0.386 mmol) in Methanol (20 mL) wurde langsam tropfenweise zu einer Lösung von  $\text{P}_2\text{-bpy}$  (101.2 mg, 0.193 mmol) in Dichlormethan (25 mL) gegeben; das Gemisch wurde 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde unter kräftigem Rühren eine Lösung von  $\text{NaI}$  (43.4 mg, 0.290 mmol) in Methanol (20 mL) sehr langsam hinzugegeben, woraufhin die Lösung trüb und blaßgelb wurde. Nach 10 min Rühren wurde das Gemisch zur Trockne eingedunstet, der Rückstand in Dichlormethan gelöst und die Lösung durch Celite filtriert. Durch Zugabe von Diethylether wurde ein Feststoff ausgefällt, der aus DMSO/Diethylether umkristallisiert wurde, wodurch farblose Kristalle von **3** erhalten wurden (127.2 mg, 0.067 mmol, 69 %).

Eingegangen am 14. Januar,

veränderte Fassung am 26. März 1999 [Z12910]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 1979–1982

**Stichwörter:** Clusterverbindungen • Lumineszenz • Metall-Metall-Wechselwirkungen • Sensoren • Silber

gegen  $F_0^2$  verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; die Wasserstoffatome wurden nach einem Reitermodell mit einem festen  $U_{\text{H}}$ -Wert, der das 1.2fache des Wirtatom-Wertes betrug, auf berechneten Positionen eingeführt. 12 154 Reflexe, davon 9885 unabhängig ( $R_{\text{int}}=0.078$ ), 937 Parameter,  $R_1=0.0711$  ( $I>2\sigma(I)$ ),  $wR_2=0.1330$ , max./min. Restelektronendichte 0.854/–0.660  $\text{e}^{-1}\text{\AA}^3$  (Maximum im Abstand von 0.83 Å von Br2). b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-113399 und -113400 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [10] R. E. Bachman, D. F. Andretta, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5657–5663.
- [11] a) C. Kaes, M. W. Hosseini, C. E. F. Rickard, B. W. Skelton, A. H. White, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 970–973; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 920–922; b) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2432–2434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2284–2287.
- [12] Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Ag}_4\text{I}_2(\text{P}_2\text{-bpy})_2(\text{dmsO})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{DMSO}$  **3b**:  $2\theta_{\text{max}}=45.0^\circ$ ,  $T=193(2)\text{ K}$ , Kristallabmessungen  $0.02 \times 0.22 \times 0.02\text{ mm}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a=13.016(3)$ ,  $b=11.040(1)$ ,  $c=31.388(7)\text{ \AA}$ ,  $\beta=97.10(1)^\circ$ ,  $V=4475.8(15)\text{ \AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.755\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo K}\alpha)=1.832\text{ mm}^{-1}$ ; die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Methode gegen  $F_0^2$  verfeinert; 8014 gesammelte Reflexe, davon 5841 unabhängig ( $R_{\text{int}}=0.047$ ), 544 Parameter,  $R_1=0.0646$  ( $I>2\sigma(I)$ ),  $wR_2=0.0914$ , max./min. Restelektronendichte 0.679/–0.772  $\text{e}^{-1}\text{\AA}^{-3}$ . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; die Wasserstoffatome wurden nach einem Reitermodell mit einem festen  $U_{\text{H}}$ -Wert, der das 1.2fache des Wirtatom-Wertes betrug, auf berechneten Positionen eingeführt.<sup>[9b]</sup>
- [13] C. Kutal, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 99, 213–252.
- [14] a) J. P. Fackler, Jr., T. A. Grant, *The Chemist* **1998**, June/July, 29–34; b) J. M. Forward, D. Bohmann, J. P. Fackler, Jr., R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6330–6336; c) C. King, J. C. Wang, M. N. I. Khan, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2145–2149.
- [15] a) P. C. Ford, A. Vogler, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 220–226; b) M. Henary, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3111–3112; c) A. Vogler, H. Kunkely, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 158, 74–76.
- [16] A. Vogler, H. Kunkely, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 150, 135–137.
- [17] V. W.-W. Yam, K. K.-W. Lo, C.-R. Wang, K.-K. Cheung, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5116–5117.
- [18]  $[(\text{AuCl})_2(\text{P}_2\text{-bpy})]$  wurde strukturell charakterisiert; es enthält zwei durch die Phosphaneinheit des  $\text{P}_2\text{-bpy}$ -Liganden koordinierte Au-Cl-Einheiten und weist keine kurzen Au...Au-Wechselwirkungen auf: V. J. Catalano, H. M. Kar, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [1] a) C.-M. Che, W.-T. Wong, T.-F. Lai, H.-L. Kwong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 243–244; b) C. King, J.-C. Wang, M. N. I. Khan, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2145–2149.
- [2] a) H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 391–400; b) *The Chemistry of the Copper and Zinc Triads* (Hrsg.: A. J. Welch, S. K. Chapman), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1993**, S. 168–235.
- [3] a) M. A. Mansour, W. B. Connick, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1329–1330; b) J. C. Vickery, M. M. Olmstead, E. Y. Fung, A. L. Balch, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1227–1229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1179–1181.
- [4] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597–636.
- [5] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1136–1149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1098–1110.
- [6] R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 463–466.
- [7] C. W. Haigh, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1682.
- [8] Auf der Basis von  $T_c \approx 0^\circ\text{C}$  berechnet man für diesen Prozeß eine Freie Enthalpie von 12.5  $\text{kcal mol}^{-1}$ .
- [9] a) Kristallstrukturanalyse von  $[\{\text{Ag}_4\text{Br}_2(\text{P}_2\text{-bpy})_2\}(\text{BF}_4)_2] \cdot 4.1.2\text{-Cl}_2(\text{CH}_2)_2$  (**1** und **2**): Siemens-P4-Diffraktometer,  $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda=0.71073\text{ \AA}$ ,  $T=298\text{ K}$ , mit Epoxidharz überzogener Kristall, Kristallabmessungen  $0.38 \times 0.06 \times 0.38\text{ mm}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a=22.566(2)$ ,  $b=18.633(1)$ ,  $c=19.244(1)\text{ \AA}$ ,  $\beta=110.84(1)^\circ$ ,  $V=7562.2(9)\text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.768\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo K}\alpha)=2.368\text{ mm}^{-1}$ ,  $2\theta_{\text{max}}=45^\circ$ , analytische Absorptionskorrektur (Xabs2), Transmissionsfaktoren 0.99–0.67; die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Methode