

Strukturaufklärung

DOI: 10.1002/ange.200501297

Das „nichtkoordinierende“ Anion Tf_2N^- , koordiniert an Yb^{2+} : ein strukturell charakterisierter Tf_2N^- -Komplex aus der ionischen Flüssigkeit $[\text{mppyr}][\text{Tf}_2\text{N}]^{}$**

Anja-Verena Mudring,* Arash Babai, Sven Arenz und Ralf Giernoth

Kristallstrukturen von Bis(trifluormethansulfonyl)amid- (Tf_2N^-)-Komplexen mit Übergangsmetallen oder f-Elementen sind bislang nicht bekannt. Dies ist erstaunlich, da eine Reihe von Tf_2N^- -Verbindungen als exzellente Lewis-Säure-Katalysatoren identifiziert wurden. Tf_2N^- ist die konjugierte Base einer extrem starken Brønsted-Säure und vermag daher als Ligand die Lewis-Acidität von Metallzentren zu steigern.^[1] Lanthanoidbis(trifluormethansulfonyl)amide werden z. B. als Lewis-Säure-Katalysatoren für Diels-Alder-Reaktionen, Friedel-Crafts-Acylierungen, Fries-Umlagerungen und Baeyer-Villiger-Oxidationen eingesetzt.^[2] Viel Mühe wurde (allerdings ohne Erfolg) auf die Kristallisation von Lanthanoidbis(trifluormethansulfonyl)amiden verwendet, der strukturelle Aufbau blieb bislang jedoch im Wesentlichen unbekannt.^[3] Versuche, einen Ytterbium- Tf_2N^- -Komplex aus *N,N'*-Dimethylpropylenharnstoff(dmpu)/Ethylacetat zu kristallisieren, ergaben eine Kristallstruktur, in der Yb^{III} oktaedrisch von sechs dmpu-Liganden umgeben ist. Tf_2N^- wird in diese Kristallstruktur nur als nichtkoordinierendes Anion eingebaut.^[4] Folgerichtig wurde Tf_2N^- oftmals als schwach koordinierend oder gar nichtkoordinierend bezeichnet. Zudem zeigt Tf_2N^- jene Eigenschaft, die für ein schwach koordinierendes Verhalten notwendig ist: die Delokalisierung der negativen Ladung über einen ausgedehnten Bereich funktioneller Gruppen.^[5] Ausgeprägte Delokalisierung der Elektronen im Anion dürfte die Ursache für die besonders starke Acidität

der freien Säure Tf_2NH sein, für die der Begriff „Gasphasen-Supersäure“ geprägt wurde.^[6]

Das Interesse am Tf_2N^- -Anion im Zusammenhang mit der Suche nach neuen „ionischen Raumtemperaturflüssigkeiten“ (room temperature ionic liquids, RTILs) hat zugenommen, seitdem klar wurde, dass für die Herstellung dieser bei Normalbedingungen flüssigen organischen Salze der Einsatz von Anionen mit diffuser Ladungsverteilung und geringer Tendenz zur Bildung von Wasserstoffbrücken den größten Erfolg verspricht.^[7] RTILs haben als „grüne“ Lösungsmittel für den Einsatz in Katalyse, chemischer Synthese und Stofftrennung große Bedeutung erlangt. Sie haben viele vorteilhafte Eigenschaften, die über die Wahl des Kation-Anion-Paares gesteuert werden können – niedrige Flüchtigkeit, hohe thermische und (elektro)chemische Stabilität, Viskosität, Dichte, hydrophoben Charakter und vieles mehr. Es wurde beobachtet, dass Tf_2N^- häufig Salze mit einem niedrigen Schmelzpunkt bei gleichzeitig niedriger Viskosität und hoher ionischer Leitfähigkeit bildet.^[8] Ionische Flüssigkeiten auf der Basis von Tf_2N^- verbessern die Leistung von Lithiumionen-Batterien und Brennstoffzellen.^[9] In den meisten bekannten Kristallstrukturen von ionischen Flüssigkeiten mit Tf_2N^- finden sich keine wesentlichen Anzeichen für Wasserstoffbrücken;^[10] vielmehr zeigen die Auslenkungsparameter und die ausgeprägte Tendenz zu Fehlordnung die hohe konformative Flexibilität des Anions. Dies mag zugleich der Grund für die nur geringe Zahl von Strukturbestimmungen von Verbindungen mit Tf_2N^- sein.^[11]

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Reaktivität von Seltenerd-Verbindungen als Reagentien für die organische Synthese und Katalyse in ionischen Flüssigkeiten gelang uns erstmals die strukturelle Charakterisierung eines Ytterbium- Tf_2N^- -Komplexes: Wir berichten hier über den ersten homoleptischen Tf_2N^- -Komplex, der durch Umsetzung von YbI_2 mit der ionischen Flüssigkeit $[\text{mppyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (mppyr = 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium) erhalten wurde.^[12]

Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur zeigt Yb^{II} , umgeben von vier über ihre Sauerstoffatome koordinierten Tf_2N^- -Anionen, sowie zwei Kationen der ionischen Flüssigkeit, die dem Ladungsausgleich dienen (Abbildung 1).^[13] Unseres Wissens ist dies die erste bekannte Kristallstruktur, in der Tf_2N^- -Liganden zweizählig über eine η^2 -Koordination an ein Metallzentrum anbinden und dabei diskrete anionische molekulare Einheiten bilden. Das Yb-Atom ist von acht Sauerstoffatomen umgeben, die ein verzerrtes quadratisches Antiprisma bilden (Abbildung 1). Die Kationen umgeben die $[\text{Yb}(\text{Tf}_2\text{N})_4]^{2-}$ -Einheiten ($d(\text{N}(5)-\text{N}(3)) = 473.3$, $d(\text{N}(5)-\text{N}(4)) = 631.0$; $d(\text{N}(6)-\text{N}(1)) = 625.3$, $d(\text{N}(6)-\text{N}(2)) = 453.4$ pm) so, dass eine Bienenwabenstruktur gebildet wird.

Die Yb-O-Bindungen sind zwischen 241.0 und 251.7 pm lang und enthalten damit die unseres Wissens bisher längste beobachtete Yb^{II} -O-Bindung (251.7 pm; Tabelle 1). In Aryl-oxo-Ytterbium-Komplexen werden Bindungslängen von 210–217 pm gefunden, die Abstände zwischen dem Ytterbiumatom und den Sauerstoffatomen der verbrückenden Aryloxo-Liganden liegen zwischen 224 und 234 pm.^[14] Mit neutralem Tetrahydrofuran als Liganden wurden Yb-O-Abstände von

[*] Dr. A.-V. Mudring, Dipl.-Chem. A. Babai
Institut für Anorganische Chemie
Universität zu Köln
Greinstraße 6, 50939 Köln (Deutschland)
Fax: (+49) 221-470-5083
E-mail: a.mudring@uni-koeln.de

Dipl.-Chem. S. Arenz, Dr. R. Giernoth
Institut für Organische Chemie
Universität zu Köln
Greinstraße 4, 50939 Köln (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SPP 1166, „Lanthanoidspezifische Funktionalitäten“ und Emmy Noether-Programm (R.G.)) und den Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium für A.V.M. und Sachmittel für A.V.M. und R.G.) unterstützt. Wir danken Prof. Dr. G. Meyer und Prof. Dr. A. Berkessel für ihre Unterstützung. Tf = Trifluormethansulfonyl, mppyr = 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

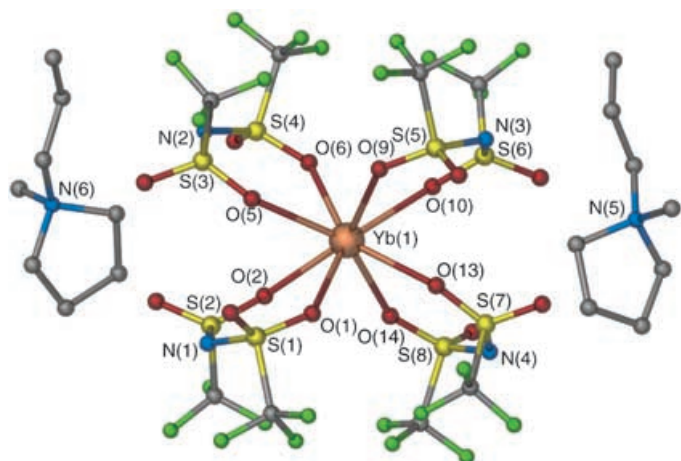


Abbildung 1. Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von [mppyr]₂·[Yb(Tf₂N)₄]; blau: N, gelb: S, grau: C, grün: F, orange: Yb, rot: O.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] für [mppyr]₂[Yb(Tf₂N)₄].

Yb(1)–O(1)	242.1(3)	S(1)–O(1)	144.5(3)
Yb(1)–O(2)	247.6(3)	S(1)–O(3)	142.1(4)
Yb(1)–O(5)	251.7(3)	S(2)–O(2)	144.3(3)
Yb(1)–O(6)	243.5(3)	S(2)–O(4)	141.9(3)
Yb(1)–O(9)	241.0(3)	S(3)–O(5)	143.9(3)
Yb(1)–O(10)	247.0(3)	S(3)–O(7)	142.0(3)
Yb(1)–O(13)	250.2(3)	S(4)–O(6)	144.7(3)
Yb(1)–O(14)	245.6(3)	S(4)–O(8)	140.5(4)
S(1)–N(1)	156.3(4)	S(5)–O(9)	145.0(3)
S(2)–N(1)	156.4(4)	S(5)–O(11)	141.6(3)
S(3)–N(2)	156.5(4)	S(6)–O(10)	144.1(3)
S(4)–N(2)	156.7(4)	S(6)–O(12)	141.5(4)
S(5)–N(3)	156.8(4)	S(7)–O(13)	143.6(3)
S(6)–N(3)	155.8(4)	S(7)–O(15)	141.7(3)
S(7)–N(4)	156.2(4)	S(8)–O(14)	144.1(3)
S(8)–N(4)	156.8(4)	S(8)–O(16)	141.8(4)

238–239 pm für [Yb(thf)₆]²⁺ gefunden.^[15] Leider existieren keine Strukturdaten von Yb^{II}-1,3-Diketonat-Komplexen zum Vergleich. Nimmt man aber an, dass der Ionenradius von achtfach koordiniertem Yb²⁺ dem von achtfach koordiniertem La³⁺ entspricht, dann lässt sich die mittlere Yb–O-Bindungslänge $d(\text{Yb–O}) = 246.1$ pm in [mppyr]₂[Yb(Tf₂N)₄] mit $d(\text{La–O}) = 247$ pm in [La(acac)₃(H₂O)₂] vergleichen (acac = Acetylacetonat).^[16]

Überraschenderweise zeigen alle Liganden eine *cisoid*e Konformation hinsichtlich der CF₃-Gruppen, welche die [Yb(Tf₂N)₄]^{2–}-Antiprismen entlang der kristallographischen *b*-Achse fixieren (Abbildung 2). Die freie Säure Tf₂NH kristallisiert dagegen mit *transoid* zueinander orientierten CF₃-Gruppen,^[17] und beim Fehlen geeigneter Koordinationszentren bevorzugt Tf₂N[–] ebenfalls die *transoid*e Konformation.^[10,11] Diese Beobachtung wird durch Berechnungen gestützt, die zeigen, dass *transoides* Tf₂NH um etwa 8 kJ mol^{–1} stabiler ist als *cisoides* Tf₂NH und *transoides* Tf₂N[–] um etwa 4 kJ mol^{–1} stabiler als *cisoides* Tf₂N[–].^[18] Daraus lässt sich schließen, dass die *cisoid*e Konformation von Tf₂N[–] in [mppyr][Tf₂N] entscheidend durch die Yb–Tf₂N[–]-Wechselwirkung bestimmt wird. Infolge der nur sehr

schwachen Wechselwirkung des Metallzentrums mit dem Liganden wird die mittlere Länge der S–O-Bindung in Tf₂N[–] [144.3 (koordinierende Sauerstoffatome) und 141.6 pm (nichtkoordinierende Sauerstoffatome)] nur wenig durch die Koordination an Yb²⁺ beeinflusst; selbst verglichen mit der des neutralen Amins ($d(\text{S–O}) = 140.1$ und 141.7 pm) ändert sich die Bindungslänge nur wenig.^[17]

Die sich nun stellende Frage ist: Warum koordiniert Tf₂N[–] über seine Sauerstoffatome und nicht über das deprotonierte Stickstoffzentrum? Das in diesem Kontext oft zitierte Cruickshank-Modell sagt für solche Systeme lediglich eine Delokalisierung der negativen Ladung zwischen Stickstoff- und Schwefelatom voraus.^[19] Demgegenüber zeigen Mulliken-Ladungen wie auch „natürliche Ladungen“ (natural charges) aus der NBO-Analyse nicht nur eine hohe negative Partialladung am Stickstoffzentrum, sondern auch an den Sauerstoffatomen von Tf₂N[–] (Tabelle 2). Diese Ladungsver-

Tabelle 2: Mulliken-Ladungen und natürliche Ladungen für *cisoides* Tf₂N[–] auf MP2- und B3LYP-Niveau.

	Mulliken		natürliche Ladungen	
	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
C(1)	0.434	0.691	0.877	1.009
S(2)	1.016	1.373	2.137	2.353
N(3)	–0.715	–0.885	–1.209	–1.306
S(4)	1.014	1.378	2.128	2.343
C(5)	0.447	0.704	0.885	1.018
F(6)	–0.199	–0.284	–0.358	–0.399
F(7)	–0.186	–0.270	–0.352	–0.393
F(8)	–0.199	–0.283	–0.358	–0.399
F(9)	–0.206	–0.291	–0.363	–0.404
O(10)	–0.500	–0.637	–0.921	–1.008
O(11)	–0.504	–0.644	–0.918	–1.006
O(12)	–0.507	–0.647	–0.916	–1.003
O(13)	–0.495	–0.634	–0.917	–1.007
F(14)	–0.193	–0.276	–0.353	–0.394
F(15)	–0.207	–0.293	–0.363	–0.405

teilung ist auch in einem Bild des elektrostatischen Potentials zu sehen (Abbildung 2a).^[20] Daraus lässt sich folgern, dass der beobachtete Koordinationsmodus des Tf₂N[–]-Liganden sowohl elektrostatischen Ursprungs (hohe negative Ladung am Sauerstoffatom, Koordination durch zwei Sauerstoffatome anstatt durch nur ein Stickstoffatom) als auch sterischen Ursprungs ist (gute Abschirmung des Stickstoffzentrums gegen seine Umgebung, Abbildung 2b).

Diese Beobachtungen zeigen, dass ionische Flüssigkeiten mit dem Bis(trifluormethansulfonyl)amid-Anion, Tf₂N[–], nicht so „unschuldig“ oder „nichtkoordinierend“ sind, wie häufig angenommen: Beim Fehlen anderer, stark koordinierender Liganden bindet selbst das schwach koordinierende Tf₂N[–] an Metallkationen in der Lösung. Diese Beobachtung ist wichtig, da viele Reaktionen in solchen Solventien entscheidend durch diese Komplexbildung beeinflusst werden können. Des Weiteren hilft unsere Untersuchung, die Auflösungsprozesse anorganischer Salze in ionischen Flüssigkeiten zu verstehen, da wir zeigen konnten, dass Metallkationen, in diesem Falle Yb²⁺, sich unter Komplexbildung lösen. Die Entdeckung von [mppyr]₂[Yb(Tf₂N)₄] demonstriert nicht nur

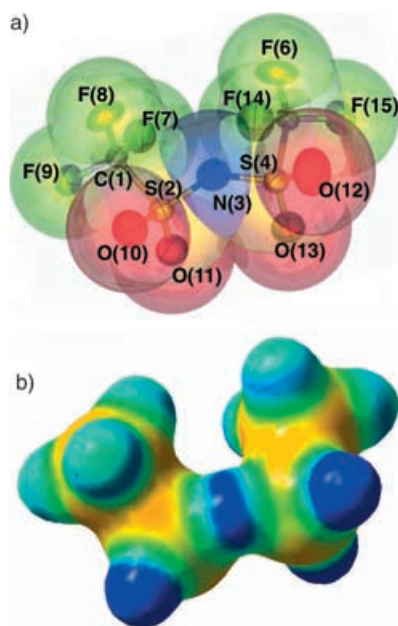


Abbildung 2. a) Kalotten-Modell von Tf₂N⁻, wie es in [mppyr]₂[Yb(Tf₂N)₄] vorliegt. b) Berechnetes elektrostatisches Potential von cisoidem Tf₂N⁻.

das hohe Potenzial ionischer Flüssigkeiten für die Synthese von Komplexen mit schwach koordinierenden Anionen, sondern auch die Anwendbarkeit von ionischen Flüssigkeiten als Solventien für stark reduzierende Spezies wie zweiwertige Seltenerdiodide.

Eingegangen am 13. April 2005

Online veröffentlicht am 26. Juli 2005

Stichwörter: Fluorierte Liganden · Ionische Flüssigkeiten · Koordinationschemie · Lanthanoide · Seltenerdmetalle

- [1] K. Mikami, O. Kotera, Y. Motoyama, M. Tanaka, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, 1, 10.
- [2] a) H. Kobayashi, J. Nie, T. Sonoda, *Chem. Lett.* **1995**, 307; b) D. B. Baudry, A. Dormond, F. Duris, J. M. Bernard, J. R. Desmurs, *J. Fluorine Chem.* **2003**, 121, 233; c) M. J. Earle, U. Hakala, B. J. McAuley, M. Nieuwenhuyzen, A. Ramani, K. R. Seddon, *Chem. Commun.* **2004**, 1368.
- [3] D. B. Baudry, A. Dormond, F. Duris, J. M. Bernard, J. R. Desmurs, *J. Fluorine Chem.* **2003**, 121, 233.
- [4] Generell ist die Kristallisation von Lanthanoidsulfonylaminaten schwierig: siehe Lit. [1] und Y. Hasegawa, T. Ohkubo, K. Sogabe, Y. Kawamura, Y. Wada, N. Nakashima, S. Yanagida, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 365; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 357.
- [5] a) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2066; b) S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 927.
- [6] a) I. A. Koppel, R. W. Taft, F. Ania, S.-Z. Zhu, L.-Q. Hu, K.-S. Sung, D. D. DesMarteau, L. M. Yagupolskii, Y. L. Yagupolskii, N. V. Ignatév, N. V. Kondratenko, A. Y. Volkonskii, V. M. Vlasov, R. Notario, P.-C. Maria, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3047; b) D. D. DesMarteau, *J. Fluorine Chem.* **1995**, 72, 203.
- [7] a) P. Bonhôte, A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1168; b) M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1391; c) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3926; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 3772; d) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. D. Rogers, *Dalton Trans.* **2004**, 2267.
- [8] V. R. Koch, C. Nanjundah, G. Battista Appetecchi, B. Scorsati, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, L116.
- [9] a) J. L. Nowinski, P. Lightfoot, P. G. Bruce, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 1579; b) J. R. Atkins, C. R. Sides, S. E. Creager, J. L. Harris, W. T. Pennington, B. H. Thomas, D. D. DesMarteau, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2003**, 6, 9.
- [10] Kristallstrukturen rein organischer Verbindungen: a) J. J. Golding, D. R. MacFarlane, L. Spiccia, M. Forsyth, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **1998**, 15, 1593; b) V. Montanari, D. D. DesMarteau, W. T. Pennington, *J. Mol. Struct.* **2000**, 550/551, 337; c) C. M. Forsyth, D. R. MacFarlane, J. J. Golding, J. Huang, J. Sun, M. Forsyth, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2103; d) J. A. Schlueter, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, B. H. Ward, J. P. Parakka, R. G. Daugherty, M. E. Kelly, P. G. Nixon, R. W. Winter, G. L. Gard, L. K. Montgomery, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, *J. Solid State Chem.* **2002**, 168, 524; e) M. G. Davidson, P. R. Raithby, A. L. Johnson, P. D. Bolton, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3445; f) D. D. DesMarteau, W. T. Pennington, V. Montanari, B. H. Thomas, *J. Fluorine Chem.* **2003**, 122, 57; g) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. D. Rogers, *Dalton Trans.* **2004**, 2267.
- [11] Kristallstrukturen metallorganischer Verbindungen: a) J. L. Nowinski, P. Lightfoot, P. G. Bruce, *J. Mater. Chem.* **1994**, 4, 1579; b) A. Haas, C. Klare, P. Betz, J. Bruckmann, C. Kruger, Y.-H. Tsay, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1918; c) L. Xue, C. W. Padgett, D. D. DesMareau, W. T. Pennington, *Solid State Sci.* **2002**, 4, 1535; d) D. Brouillette, D. E. Irish, N. J. Taylor, G. Perron, M. Odziemkowski, J. E. Desnoyers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 6063; e) Z. Zak, A. Ruzicka, *Z. Kristallogr.* **1998**, 213, 217; f) M. G. Davidson, P. R. Raithby, A. L. Johnson, P. D. Bolton, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3445; g) L. Xue, C. W. Padgett, D. D. DesMarteau, W. T. Pennington, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2004**, 60, m200; h) L. Xue, D. D. DesMarteau, W. T. Pennington, *Solid State Sci.* **2005**, 7, 311; i) D. D. DesMarteau et al., CCDC247563, persönliche Mitteilung; j) A. Babai, A.-V. Mudring, *J. Alloys Compd.*, angenommen; k) A. Babai, A.-V. Mudring, *Chem. Mater.*, eingereicht.
- [12] Synthese: YbI₂ wurde durch Reduktion von YbI₃ mit Yb-Metall in einem verschlossenen Tantal-Behälter, umgeben von einer evakuierten Kieselglasampulle, erhalten. YbI₃ wurde aus Ytterbium (Stücke, Chempur, 99,5%) und Iod (Riedel de Haën, 99,8%) nach der Literaturvorschrift hergestellt [G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 93], ebenso [mppyr][Tf₂N] [D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4164]. Aufbewahrung und Handhabung der Ausgangsverbindungen und Produkte erfolgte in Handschuhkästen in trockener Argonatmosphäre (MBraun).
YbI₂ + 4[mppyr][Tf₂N] → [mppyr]₂[Yb(Tf₂N)₄] + 2[mppyr]I
Die Reaktion von YbI₂ (0,2 mmol, 87 mg) mit [mppyr][Tf₂N] (4,8 mmol, 1 g) erfolgte in evakuierten, geschlossenen Kieselglasampullen bei 393 K innerhalb von 48 h. Farblose Einkristalle von [mppyr]₂[Yb(Tf₂N)₄] bildeten sich als einziges unlösliches Produkt nach dem Abkühlen (2 K min⁻¹) auf Raumtemperatur. Das Produkt wurde durch Filtration abgetrennt. Geschätzte Ausbeute: 66%; Schmp.: 107°C; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1473 (s), 1433 (s), 1352 (vs), 1331 (vs), 1231 (vs), 1197 (vs), 1144 (vs), 1058 (vs), 972 (w), 940 (w), 797 (m), 763 (w), 742 (m), 652 (s), 618 (s), 608 (s), 599 (s), 574 (s), 515 cm⁻¹ (s).
- [13] Einkristallstrukturanalyse: Der Einkristall (0,3 × 0,2 × 0,2 mm) wurde in einer Glaskapillare befestigt. Ein Intensitätsdatensatz wurde mit einem IPDS-Diffraktometer (Stoe) bei 120(2) K aufgenommen: 120 K: monoklin, Raumgruppe P2₁/n; a = 1122,01(4), b = 2260,21(9), c = 2188,47(9) pm, β = 102,209(3)°, V = 5,4244(4) nm³; Z = 4; $\rho_{\text{ber.}}$ = 1,8978 g cm⁻³; 1,80 < θ < 27,19°;

IPDS II, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm); $T = 120(2)$ K; $F(000) = 3056$; $\mu = 2.177$ mm⁻¹; 56375 Reflexe vermessen, davon 11822 symmetrieunabhängig. $R_1 = 0.0436$ und $wR_2 = 0.1109$ für $[I_0 > 2\sigma(I_0)]$. Die Daten wurden mit SHELX-97 [G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, 1997] und X-Seed [L. J. Barbour, *J. Supramol. Chem.* **2001**, *1*, 189] verarbeitet. Eine numerische Absorptionskorrektur nach Kristallgehaltsoptimierung wurde mit XRED and XSHAPE [Stoe, XRED 1.01 and XSHAPE 1.01, Darmstadt, 1996] durchgeführt. CCDC-268479 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

- [14] G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, B. W. Skelton, A. White, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1452.
- [15] C. E. Pleènik, S. Liu, J. Liu, X. Chen, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4936.
- [16] T. Phillips, D. E. Sands, W. F. Wagner, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2295.
- [17] A. Haas, C. Klare, P. Betz, J. Bruckmann, C. Kruger, Y.-H. Tsay, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1918.
- [18] Alle Rechnungen wurde mit Gaussian03 durchgeführt [Gaussian03 (Revision B.04), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003]. Die Struktur von *cisoidem* Tf_2N^- wurde vollständig auf MP2/6-311 + G*- und B3LYP/6-311 + G*-Niveau energieminiert. MP2 = Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung [a] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986; b) J. B. Foresman, E. Frisch, *Exploring chemistry with electronic structure methods*, 2. Aufl., Gaussian, Pittsburgh, PA, 1996], B3LYP ist eine Dichtefunktional(DFT)-Methode [R. G. Parr, Y. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York, 1989], die das nichtlokale Drei-Parameter-Austauschfunktional von Becke [A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648] mit der nichtlokalen Korrelation nach Lee, Yang und Parr [C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785] verknüpft. Alle stationären Punkte wurden als Minima (keine imaginären Frequenzen) oder Übergangszustände (nur eine imaginäre Frequenz) identifiziert.
- [19] D. W. J. Cruickshank, *J. Chem. Soc.* **1961**, 5486.
- [20] Um sekundäre Wechselwirkungen zu evaluieren, wurde eine Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analyse auf dem jeweiligen Theorieniveau durchgeführt [a] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735; b) J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1988**, *169*, 41]. Atomare Ladungen wurde mithilfe der NPA-Methode abgeschätzt [A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899].