

Homoleptische Silber(I)-Acetylen-Komplexe**

Andreas Reisinger, Nils Trapp, Ingo Krossing,* Sandra Altmannshofer, Verena Herz,
Manuel Presnitz und Wolfgang Scherer*

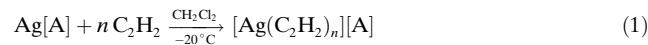
Die Fixierung einfacher Gase durch Metallionen findet gegenwärtig ein großes Interesse, da mögliche Anwendungen in Gasspeicherungs- und Aktivierungsreaktionen in Aussicht stehen. Wegen des einfacheren experimentellen Zugangs wurden homoleptische Metallkomplexe einfacher Gase in erster Linie massenspektrometrisch (MS) untersucht, z. B. Systeme der Form $[M(L)_n]^+$ ($M = Cu, Ag$; $L = C_2H_4$,^[1] $n = 1, 2$; $L = CO$, $n = 1-4$,^[2] $L = H_2$, $n = 1-6$,^[3]), für die teilweise auch thermodynamische Daten gewonnen werden konnten. Solche experimentellen Komplexierungsenergien können helfen, Gasspeicherungssysteme zu entwickeln.^[4] Allerdings sind MS-Daten von Komplexen der Münzmetallkationen mit Acetylenen ($HC\equiv CH$) nicht verfügbar.

In kondensierten Phasen müssen Gasphasenkationen der Form $[M(L)_n]^+$ mit geeigneten schwach koordinierenden Anionen (weakly coordinating anions; WCAs) kombiniert werden.^[5,6] Große WCAs erreichen Abmessungen im Bereich einiger Nanometer und trennen so Anionen und Kationen in beträchtlichem Maß, wodurch die Coulomb-Wechselwirkungen deutlich verringert werden^[7] und die Situation jener in der Gasphase angenähert wird, d. h., es liegen Pseudo-Gasphasenbedingungen in den kondensierten Phasen vor.^[5,7] Daher konnten WCA-Salze solch ungewöhnlicher Gasphasenkomplexe wie $[Au(Xe)_4]^{2+}$,^[8,9] oder $[M(CO)_n]^+$ ($n = 1-4$, $M = Cu$,^[10] Ag ,^[11-13]) hergestellt werden.

In dieser Weise ermöglichen auch $[Al(OR^F)_4]^-$ -WCAs ($OR^F =$ Fluoralkoxid)^[14-17] die Stabilisierung und vollständige Charakterisierung von Salzen einiger Gasphasenkationen, die zuvor nur durch MS-Experimente bekannt waren.^[7,18-21] Hier verwendeten wir nun durch $[Al(OR^F)_4]^-$ -Anionen induzierte Pseudo-Gasphasenbedingungen, um Salze der $[Ag(\eta^2-C_2H_2)_n]^+$

$C_2H_2)_n]^+$ -Ionen ($n = 1, 3, 4$) – die bisher in kondensierten Phasen^[22] unbekannten Stammverbindungen aller homoleptischen $[M(C_2H_2)_x]^n$ -Komplexe ($M =$ beliebiges Metall, n, x , beliebige Zahl) – zu stabilisieren.^[23-26] Die außergewöhnliche Stabilität des $[Ag(C_2H_2)]^+$ -Modellkomplexes ermöglichte uns darüber hinaus die Analyse der Feinstruktur der Ladungs-dichteverteilung durch hochauflösende Röntgenbeugung bei 10 K. Diese topologische Analyse bietet den ersten experimentellen Einblick in die mikroskopischen Eigenschaften der Acetylenfixierung an beliebigen Metallen.

Wird eine Lösung von $Ag[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$ ($Ag[A]$) in CH_2Cl_2 mit Acetylen versetzt, führt eine Abkühlung der konzentrierten, klaren, farblosen Lösung auf $-25^\circ C$ zur fast quantitativen Bildung eines kristallinen Niederschlags großer farbloser Blöcke von $[Ag(\eta^2-C_2H_2)_3][A]$ (**1**), falls drei Äquivalente eingesetzt werden, und von $[Ag(\eta^2-C_2H_2)_4][A]$ (**2**) in einer Acetylen-Atmosphäre [Gl. (1)].



Festes **1** und **2** sind in einem geschlossenen, mit Stickstoff gefüllten Gefäß bis etwa $-10^\circ C$ bzw. $-20^\circ C$ stabil und verlieren bei höheren Temperaturen sichtbar C_2H_2 . Daher wurden sämtliche weiteren Schritte (Raman-Spektroskopie, Montage der Kristalle auf dem Diffraktometer) unterhalb dieser Zersetzungstemperaturen (bei -50 bis $-100^\circ C$) durchgeführt.

Die Festkörperstruktur^[27] von **1** besteht aus diskreten Kationen und Anionen (Abbildung 1). Das Ag^+ -Ion ist durch drei C_2H_2 -Moleküle koordiniert und annähernd C_2 -symmetrisch ($d(Ag-C)_{av} = 2.356$ ($2 \times$), 2.385 ($2 \times$), 2.508 Å ($2 \times$)). Diese anfangs unerwartete Struktur ist quantenchemischen Rechnungen zufolge isoenergetisch^[28] zu dem höhersymmetrischen globalen Minimum der optimierten D_3 -Struktur.^[29] Die Präferenz der niedrigeren Symmetrie der beobachteten

[*] Dr. A. Reisinger, Dipl.-Chem. N. Trapp, Prof. Dr. I. Krossing

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
E-Mail: krossing@uni-freiburg.de

Dipl.-Chem. S. Altmannshofer, Dipl.-Phys. V. Herz,
Dipl.-Phys. M. Presnitz, Prof. Dr. W. Scherer
Institut für Physik, Universität Augsburg
Universitätsstraße 1, 86159 Augsburg (Deutschland)
E-Mail: wolfgang.scherer@physik.uni-augsburg.de

[**] Diese Arbeit wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds, die EPFL, die Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, die Universität Augsburg, den Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt (SPP1178 und Normalverfahren sowie durch NanoCat, ein Internationales Graduiertenprogramm im Rahmen des Elitenetzwerks Bayern).

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

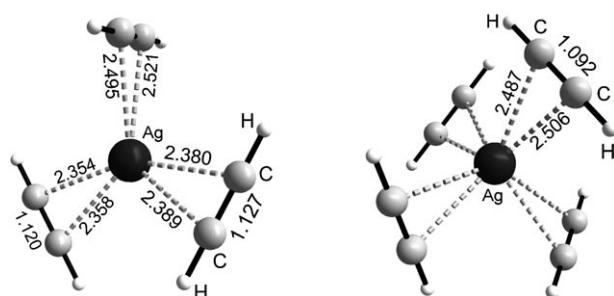


Abbildung 1. Kugel-Stab-Modelle der kationischen Teile in den Festkörperstrukturen von $[Ag(\eta^2-C_2H_2)_3][A]$ (**1**, links) und $[Ag(\eta^2-C_2H_2)_4][A]$ (**2**, rechts). Abstände in Å.

C_2 -Struktur kann letztlich durch sieben schwache $H\cdots F$ -Kontakte im Bereich von 2.139 bis 2.848 Å (durchschn. 2.487 Å; Summe der Van-der-Waals-Radien: 2.90 Å, siehe Hintergrundinformationen) erklärt werden. In gleicher Weise bildet auch **2** ein ionisches Gitter,^[30] in dem Ag und Al die kristallographischen 4-Lagen besetzen. Ag^+ ist tetraedrisch von vier $HC\equiv CH$ -Molekülen ($d(Ag-C)_{av.} = 2.497$ Å) koordiniert, und die gesamte Kationenstruktur weist eine 4-Punktsymmetrie auf (Abbildung 1).

Die vorliegenden Strukturen können in Analogie zu den kürzlich publizierten $[Ag(\eta^2-C_2H_4)_3]^+$ -Salzen gesehen werden.^[21] Das $[Ag(\eta^2-C_2H_4)_n]^+$ -Ion mit $n=3$ konnte in kondensierten Phasen stabilisiert werden, obwohl dies in der Gasphase bisher nicht möglich war (nur $n=1, 2$).^[1] Über einen homoleptischen kationischen Silber-Acetylen-Komplex wurde jedoch in Übereinstimmung mit den allgemein niedrigeren Bindungsenergien des Acetylenes nie berichtet, weder in der Gas- noch in kondensierter Phase.^[31] Die einzige Annäherung an eine solche Spezies ist eine $[Ag(C_2H_2)]^+$ -Einheit, die eng an ein fluoriertes Trispyrazolylboratanion koordiniert ist.^[32] Im Unterschied dazu existieren zahlreiche Komplexe mit substituierten und/oder chelatisierenden Alkinen (z. B. Lit. [23, 24, 26]).

Die experimentellen $C\equiv C$ -Bindungslängen in den Festkörperstrukturen von **1** (1.123 Å durchschn.) und **2** (1.092(7) Å) waren kürzer als die Abstände in freiem Acetylen in der Gasphase (1.2033(2) Å).^[33] Im Unterschied dazu wiesen jedoch Rotverschiebungen der entsprechenden Raman-Banden bei 1925 cm^{-1} ($n=3$) und 1940 cm^{-1} ($n=4$) verglichen mit 1974 cm^{-1} für freies Acetylen^[34] auf eine Verlängerung der $C\equiv C$ -Bindung hin. Im Folgenden werden wir jedoch zeigen, dass dieser offensichtliche Gegensatz lediglich systematische Gründe hat. Speziell im Fall kovalenter Bindungen tendieren Standardröntgenbeugungsexperimente aufgrund einer unvollständigen Entfaltung der thermisch bedingten Ladungsdichtedeformation sowie der bindungsbildenden Effekte dazu, Bindungslängen zu kurz wiederzugeben. Daher sind die $C\equiv C$ -Bindungslängen, die aus diesen Experimenten abgeleitet werden, nicht für eine ausführliche Diskussion der Metall-Ligand-Bindung geeignet. Insbesondere alle Versuche, die kurzen Bindungslängen durch theoretische Modelle zu erklären, sind somit obsolet. Eine vollständige Erklärung aller Aspekte dieses Problems und dessen Lösung wird in einer ausführlichen Publikation gegeben werden. Um dieses Problem genauer zu untersuchen und wegen der geringen thermischen Stabilität von **1** und **2** bei Raumtemperatur, wurde $[A^-]$ durch das etwas stärker koordinierende $[Al\{OC(CH_3)(CF_3)_2\}_4]^-$ -Anion ($[A']^-$) ersetzt, was zur Bildung der molekularen Verbindung $[Ag(\eta^2-C_2H_2)][A']$ (**3**) führte. Kristalle von **3** haben eine herausragende Qualität und sind darüber hinaus bei Raumtemperatur sowie im Vakuum bei 10^{-3} mbar stabil (Abbildung 2).

Die hohe Qualität der Kristalle ermöglichte uns das Sammeln hochauflöster Röntgenstrukturdaten ($\sin\theta/\lambda_{max} < 1.05\text{ \AA}^{-1}$) bei 10 K.^[35] Die folgenden Strukturverfeinerungen mithilfe eines flexiblen Multipolmodells^[36] ergaben eine detaillierte Beschreibung der statischen Ladungsdichte-Verteilung, $\rho(\mathbf{r})$, wie auch präzise geometrische Parameter (Abbildung 2) von **3**. Die resultierende $C\equiv C$ -Bindungslänge

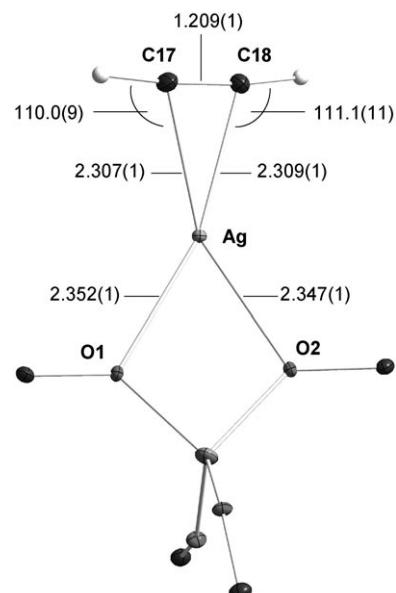


Abbildung 2. Struktur von $[Ag(\eta^2-C_2H_2)][A']$ (**3**) im Kristall, dargestellt mit 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoiden bei 10 K. CF_3 - und CH_3 -Gruppen wurden zur besseren Übersicht weggelassen; ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°].

von 1.209(1) Å ist etwa 0.063 Å länger als in einem Standardmodell [1.146(4) Å, Promolekül, $2\theta_{max} = 50^\circ, T = 90\text{ K}$] und weist eine sehr gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Modell (1.213 Å)^[37] auf B3LYP/def-ECP(Ag)/def2-TZVPP-Niveau^[38-43] sowie mit den rotverschobenen experimentellen Raman- $C\equiv C$ -Streckschwingungsfrequenzen von **3** bei 1914 cm^{-1} auf (freies Acetylen: 1974 cm^{-1}). Auch ein direkter Vergleich mit der – weniger genauen – $C\equiv C$ -Bindungslänge von 1.193(6) Å, die durch Neutronenbeugung an festem Acetylen bei 15 K bestimmt wurde,^[44] bestätigt die durch die Koordination an das Metall hervorgerufene Verlängerung der $C\equiv C$ -Bindung in **3**.

Abbildung 3 zeigt die experimentelle Konturkarte des negativen Laplace-Operators der Ladungsdichte in der AgC_2 -Ebene von **3** sowie die darübergelegten Bindungspfade. Die experimentellen Bindungspfade in **3** zeigen einen typischen T-förmigen Verlauf, was auf den ersten Blick auf eine rein elektrostatische Bindung zwischen einem geschlossenschaligen Ag^+ -Kation und dem Acetylenliganden deutet. Demzufolge sind die beiden bindungskritischen Punkte (bond critical points; BCPs) der Ag-C-Bindungen und der ringkritische Punkt (ring critical point; RCP) des AgCC-Rings zu einem einzelnen (3, -1)-bindungskritischen Punkt mit der Bezeichnung TCP in Abbildung 3 verschmolzen ($\rho(\mathbf{r})_{TCP} = 0.47\text{ e \AA}^{-3}$). Die Topologie von $L(\mathbf{r})$ zeigt jedoch eine klare Polarisierung des Silberatoms. Entlang der $Ag\cdots C$ -Richtung können wir hervorgehobene Bereiche beobachten, in denen die Dichte der Valenzschale lokal abfällt (in Abbildung 3a und c mit „CD“ bezeichnet). Eine solche Polarisierung ist im klaren Widerspruch zu früheren theoretischen Studien, die ein rein elektrostatisches Modell für Silber-Acetylen-Komplexe annahmen.^[45] Im Fall der verwandten vierfach koordinierten $Ni(d^{10})$ -Olefinkomplexe mit C_{2v} -Symmetrie wurde ein ähnliches Polarisierungsmuster gefunden. In dieser Studie

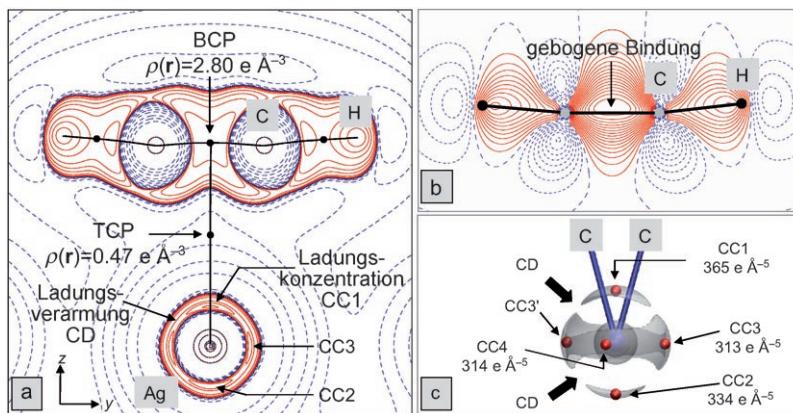


Abbildung 3. a) Konturkarte des negativen Laplace-Operators der experimentellen Elektronendichte ($L(r) = -\nabla^2\rho(r)$) von **3** in der AgC_2 -Ebene. Höhenlinien wurden bei $0, \pm 2.0 \times 10^6, \pm 4.0 \times 10^6, \pm 8.0 \times 10^6 \text{ e} \text{\AA}^{-5}$ ($n=0, \pm 3, \pm 2, \pm 1$) eingezeichnet, Zwischenlinien sind zusätzlich bei 270 und $350 \text{ e} \text{\AA}^{-5}$ eingefügt; positive und negative Werte sind mit durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien markiert. BCPs sind durch Kreise markiert, während der T-förmige Bindungspfad durch gerade Linien dargestellt ist. b) Die statische Deformationsdichte der berechneten Acetylen-Einheit (gleiche Orientierung wie bei (a)) zeigt eine deutliche Biegung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung weg vom Metallzentrum. c) Die Isooberflächenkarte zeigt die deutlich polarisierte Valenzdichte des Silberatoms durch Regionen, in denen die Ladung lokal erhöht [sechs Ladungsmaxima (CC; charge concentration), durch rote Kugeln markiert] oder erniedrigt ist [Ladungsminima (CD; charge depletion)].

konnten die lokalen Ladungsverarmungszonen in der Valenzdichte des Ni-Atoms mit der Stärke der dominanten Ligand- \rightarrow Metall- π -Rückbindung korreliert werden, was einem Ladungstransfer aus dem b_2 -symmetrischen d_{yz} -Orbital in das antibindende π^* -Orbital des Olefinliganden entspricht.^[46] Eine derartige Ligand- \rightarrow Ag- π -Rückbindung ist in **3** weniger ausgeprägt als in Ni(d^{10})-Olefinkomplexen, aber nicht vernachlässigbar. Die Rückbindung aufgrund einer kovalenten Ag-C-Bindung wird ebenso durch den C-C-Bindungspfad der AgC_2 -Einheit angezeigt, der eine exocyclische Krümmung zeigt. Diese Deformation des Bindungspfades, die in den statischen Modell-Deformationsdichtekarten (Abbildung 3b) sogar noch ausgeprägter ist, resultiert offensichtlich aus der Einbeziehung des $\text{C}(2p_z)$ -Orbitals in die $\text{Ag}(d_{yz})\rightarrow\pi(\text{CC})^*$ -Rückbindung. Wir stellen ebenso fest, dass die Stärkung der Ladungskonzentration CC1 in Relation zu CC2 als Ladungsdichte analogon zur σ -Donor-Komponente im Rahmen des Dewar-Chatt-Duncanson(DCD)-Modells interpretiert werden könnte.^[47,48] Dementsprechend wird die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung in **3** im Vergleich zu freiem Acetylen verlängert und geschwächt. Dies zeigt sich auch in einem Vergleich der experimentellen $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungstopologie von **3** mit der der unkoordinierten $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung in 2,2'-Ethinylendibenzoesäure (**4**):^[49] $\rho(\mathbf{r}) = 2.80/3.19 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$, $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = -29.6/-34.8 \text{ e} \text{\AA}^{-5}$ und $\varepsilon = 0.05/0.01$. Die ausgeprägte Elliptizität des $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungspfades und die verringerte Ladungsdichte am BCP der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheit von **3** im Vergleich zu **4** weist deutlich auf das Vorliegen kovalenter Bindungsanteile zwischen der Acetylen-Einheit und dem Silberatom in **3** hin.

Um weitere MS-Untersuchungen anzuregen, wurden Komplexierungsenergien mit unterschiedlichen theoretischen Methoden berechnet (Tabelle 1). Für $n=1$ und 2 zeigen die

MP2-Rechnungen mit einem TZVPP-Basisatz (Triple- ζ -Qualität) nur kleine Abweichungen (weniger als 6 kJ mol^{-1}) gegenüber den Enthalpien auf Basis der genaueren MP4(SDQ)- und CCSD(T)-Rechnungen und sollten daher geeignet sein, um auch größere Systeme zu modellieren, die mit höher korrierten Methoden nicht mit vertretbarem Aufwand berechnet werden können (Tabelle 1).

Die berechneten Komplexierungsenergien für Acetylen sind kleiner als für Ethen,^[1] aber größer als für CO.^[2] Genau wie bei diesen Liganden ist die Komplexierungsenergie für das erste und zweite Acetylenmolekül ähnlich groß, während die Komplexierung des dritten und vierten Äquivalents deutlich ungünstiger ist. Diese Beobachtung stimmt sehr gut damit überein, dass die synthetisierten $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_2)_n]^+$ -Salze ($n=3, 4$) nur bei niedrigen Temperaturen stabil sind und bei höheren Temperaturen reversibel Acetylen verlieren.

Bei Verwendung von $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ als WCA können sogar sehr schwach gebundene Lewis-Säure-Base-Komplexe wie $[\text{Ag}(\eta^2$

Tabelle 1: Berechnete Energien [kJ mol^{-1}] der Ag^+ -Komplexierung mit C_2H_2 -Liganden ($n=1-4$).

| n | $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_2)_{n-1}]^+ + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow [\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_2)_n]^+$ | MP2/TZVPP ^[a] | MP2/QZVPP ^[a] | MP4(SDQ) ^[b] | CCSD(T) ^[b] |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|
| 1 | -139.7 | -149.9 | -132.6 | -132.7 | |
| 2 | -151.5 | -162.2 | -148.3 | -146.5 | |
| 3 | -69.5 | -68.8 | - | - | |
| 4 | -39.8 | -35.3 | - | - | |

[a] Für die Kernelektronen von Ag wurde ein skalar-relativistisches 28-VE-def-ECP verwendet. [b] Für C und H wurden aug-cc-pVTZ-Basisätze verwendet, während für Ag der Stuttgart-RSC-1997-ECP (28 Elektronen) mit einem Triple- ζ -Valenz-Basisatz verwendet wurde.

$\text{C}_2\text{H}_2)_n]^+$ hergestellt werden, sodass sich die Gasphasenchemie durch strukturelle Informationen und andere physikalische Eigenschaften ergänzen lässt, die nur in kondensierten Phasen erhalten werden können. Die Struktur des C_2 -symmetrischen $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_2)_3]^+$ -Ions in **1** wäre einzig auf der Basis quantenchemischer Rechnungen oder massenspektrometrischer Untersuchungen (wie in Lit. [50]) wahrscheinlich nicht gefunden worden. Dies zeigt abermals, wie wichtig es ist, die Eigenschaften solch empfindlicher Spezies durch experimentelle Methoden wie die Röntgenbeugung zu bestimmen. Hervorzuheben ist, dass die Synthese und Charakterisierung von **1** bis **3** eine Kombination hochentwickelter Techniken und Methoden erforderte, z.B. Messungen bei 10 K, Elektronendichteverfeinerungen and -analysen, skalar-relativistische Rechnungen und Tieftemperatur-Raman-Spektroskopie. Das hier vorgestellte Verfahren sollte als Musterbeispiel für die Stabilisierung anderer Gasphasenspezies, die schwach gebunden und im Hinblick auf ihre Struktur und/oder Ei-

genschaften nicht eindeutig charakterisiert sind, verstanden werden. Darüber hinaus zeigt die Stabilität von $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_2)_4]^+$ -Salzen in der kondensierten Phase, dass neue Acetylenspeichersysteme auf Basis von Münzmetallsalzen schwach koordinierender Anionen möglich sind und untersucht werden sollten.

Eingegangen am 19. Juni 2007

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Alkine · Ladungsdichte · Schwach koordinierende Anionen · Silber

- [1] B. C. Guo, A. W. Castleman, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 16.
- [2] F. Meyer, Y.-M. Chen, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4071.
- [3] P. R. Kemper, P. Weis, M. T. Bowers, P. Maitre, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13494.
- [4] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Yo. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature* **2005**, *436*, 238.
- [5] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066.
- [6] I. Krossing, A. Reisinger in *Inorganic Chemistry in Focus II* (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 65.
- [7] T. S. Cameron, A. Decken, I. Dionne, M. Fang, I. Krossing, J. Passmore, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3386.
- [8] T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 470; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 454.
- [9] S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, *290*, 117.
- [10] S. M. Ivanova, S. V. Ivanov, B. S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3756.
- [11] P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6277.
- [12] P. K. Hurlburt, J. J. Rack, J. S. Luck, S. F. Dec, J. D. Webb, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10003.
- [13] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Burger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4696.
- [14] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 83.
- [15] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490.
- [16] S. M. Ivanova, B. G. Nolan, Y. Kobayashi, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 503.
- [17] T. J. Barbarich, S. T. Handy, S. M. Miller, O. P. Anderson, P. A. Grieco, S. H. Strauss, *Organometallics* **1996**, *15*, 3776.
- [18] A. Adolf, M. Gonsior, I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7111.
- [19] I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603.
- [20] I. Krossing, L. Van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 700.
- [21] I. Krossing, A. Reisinger, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5903; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5725.
- [22] Verbindungen, die bei sehr niedrigen Temperaturen in Edelgasmatrices untersucht wurden, sind hier ausdrücklich ausgeschlossen.
- [23] C. Müller, J. A. Whiteford, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9827.
- [24] J. A. Whiteford, P. J. Stang, S. D. Huang, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5595.
- [25] T. Nishinaga, T. Kawamura, K. Komatsu, *Chem. Commun.* **1998**, 2263.
- [26] J. D. Ferrara, A. Djebli, C. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 647.
- [27] Strukturdaten für $\text{C}_{22}\text{H}_6\text{AgAlF}_{36}\text{O}_4$ (**1**) ($M_r = 1153.07$) bei 100(2) K mit Mo_{Ka} -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$): monoklin $P2_1/c$, $a = 12.643(3)$, $b = 14.930(3)$, $c = 19.018(4) \text{ \AA}$, $\beta = 102.14(3)^\circ$, $V = 3509.4(12) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\theta = 1.75^\circ$ – 25.00° ; 12436 Reflexe, davon 5790 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0482$); 816 Parameter; $\text{GooF} = 1.078$; $R1(I > 2\sigma) = 0.0855$; $wR2 = 0.2408$; maximale/minimale Restelektronendichte: 1.085 – 1.405 e \AA^{-3} .
- [28] $E_{\text{rel}}(\text{C}_2) = +1$ (BP86/TZVPP) und $+2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (MP2/TZVPP).
- [29] I. Krossing, A. Reisinger, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2721.
- [30] Strukturdaten für $\text{C}_{24}\text{H}_8\text{AgAlF}_{36}\text{O}_4$ (**2**) ($M_r = 1179.11$) bei 100(2) K mit Mo_{Ka} -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$): tetragonal $I\bar{4}$, $a = b = 14.022(2)$, $c = 9.6004(19) \text{ \AA}$, $V = 1887.7(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\theta = 3.88^\circ$ – 39.97° ; 26789 Reflexe, davon 5663 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0387$); Vollständigkeit bezüglich $\theta = 39.97^\circ$: 99.5%; Absorptionskoeffizient 0.769 mm^{-1} , 280 Parameter; $\text{GooF} = 1.149$; $R1(I > 2\sigma) = 0.0365$; $wR2(\text{alle Daten}) = 0.0820$; maximale/minimale Restelektronendichte: 0.888 – 1.776 e \AA^{-3} .
- [31] J. Miralles-Sabater, M. Merchan, I. Nebot-Gil, P. M. Viruela-Martin, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4853.
- [32] H. V. R. Dias, Z. Wang, W. Jin, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6205.
- [33] H. Fast, H. L. Welsh, *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *41*, 203.
- [34] National Institute of Standards and Technology, <http://www.nist.gov/>.
- [35] Strukturdaten für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{AgAlF}_{24}\text{O}_4$ (**3**) ($M_r = 885.14$): farbloser Splitter; orthorhombisch $P2_12_12_1$, $a = 11.5894(6)$, $b = 14.9610(5)$, $c = 15.7429(7) \text{ \AA}$, $V = 2729.7(2) \text{ \AA}^3$; $T = 10(1) \text{ K}$; $Z = 4$, $F(000) = 1720$, $\rho_{\text{per}} = 2.154 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.96 \text{ mm}^{-1}$. 91481 Bragg-Reflexe wurden auf einem MAR345-Imaging-Plate-Detektorsystem mit einem Drehanodengenerator (Bruker FR591; $\text{Mo}_{\text{Ka}} = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen; 26787 unabhängige Reflexe; $R_{\text{int}} = 0.0223$. Der Datensatz wurde im Hinblick auf Inhomogenitäten des Röntgenstrahls und Absorptionseffekte korrigiert [$T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.762(2)/0.831(3)$]. Die Deformationsdichte wurde durch ein Multipolmodell (Lit. [36a,b]) in Form von Produkten aus Kugelflächenfunktionen und radialen Slater-Wellenfunktionen (Lit. [36c,d]) mit optimierten Exponenten (Lit. [36e,f] und Hintergrundinformationen) beschrieben. Während der Multipolverfeinerungen wurden die Positionen der H-Atome festgehalten [$r(\text{C}_{\text{sp}}-\text{H}) = 1.07$; $r(\text{C}_{\text{sp}}-\text{H}) = 1.09 \text{ \AA}$], und ihre isotropen Auslenkungsparameter wurden an das gebundene C-Atom angepasst [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{sp}})/1.3 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{sp}}^3)$]. Die Verfeinerung der 731 Parameter gegen 21762 Reflexe [$F > 3\sigma(F)$; $\sin\theta_{\text{max}}/\lambda = 1.05 \text{ \AA}^{-1}$] konvergierte zu $R1 = 0.0231$, $wR = 0.0210$ und Restelektronendichten $\rho(\mathbf{r})$ mit maximalen/minimalen Werten von $+0.32$ – -0.37 e \AA^{-3} . CCDC-662335 (**1**), CCDC-662336 (**2**) und CCDC-646351 (**3**) enthalten 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.
- [36] a) N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34*, 909; b) Jana2000. The crystallographic computing system, V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Prag, **2000**; c) Z. Su, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1998**, *54*, 646; d) P. Macchi, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2001**, *57*, 656; e) E. Clementi, D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2686; f) E. Clementi, C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables* **1974**, *14*, 177.
- [37] Die gesamte Geometrie von **3** wurde auf mehreren DFT- oder HF-DFT-Niveaus mit Basisätzen bis hin zu einer vollständigen Triple- ξ -Qualität (def2-TZVPP) mit und ohne skalar-relativistisches 28-VE-ECP für Silber (def-ECP) berechnet.^[38–43] Die Ergebnisse der Optimierungen befinden sich in den Hintergrundinformationen. Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment wurde mit einer Rechnung auf B3LYP/def-ECP(Ag)/def2-TZVPP-Niveau erhalten, bei der die Bindungslängen lediglich um -0.0014 (Ag-O), -0.0009 (Ag-C) und $+0.0004 \text{ \AA}$ ($\text{C}=\text{C}$) von der Multipolverfeinerung abweichen. Diese gute Übereinstimmung beweist die Qualität der experimentellen Ladungsdichtestudie.
- [38] F. Weigend, M. Haser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143.

- [39] F. Weigend, M. Haser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331.
- [40] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119.
- [41] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [42] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- [43] R. Ahlrichs, M. Baer, M. Haeser, H. Horn, C. Koelman, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [44] R. K. McMullan, Å. Kvick, P. Popelier, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **1992**, *48*, 726.
- [45] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
- [46] W. Scherer, G. Eickerling, D. Shorokhov, E. Gullo, G. S. McGrady, P. Sirsch, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 309.
- [47] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, *C79*, 18.
- [48] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- [49] G. T. Smith, J. A. K. Howard, J. D. Wallis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4501.
- [50] O. Schuster, U. Monkowius, H. Schmidbaur, R. Shyama Ray, S. Krüger, N. Rösch, *Organometallics* **2006**, *25*, 1004–1011.