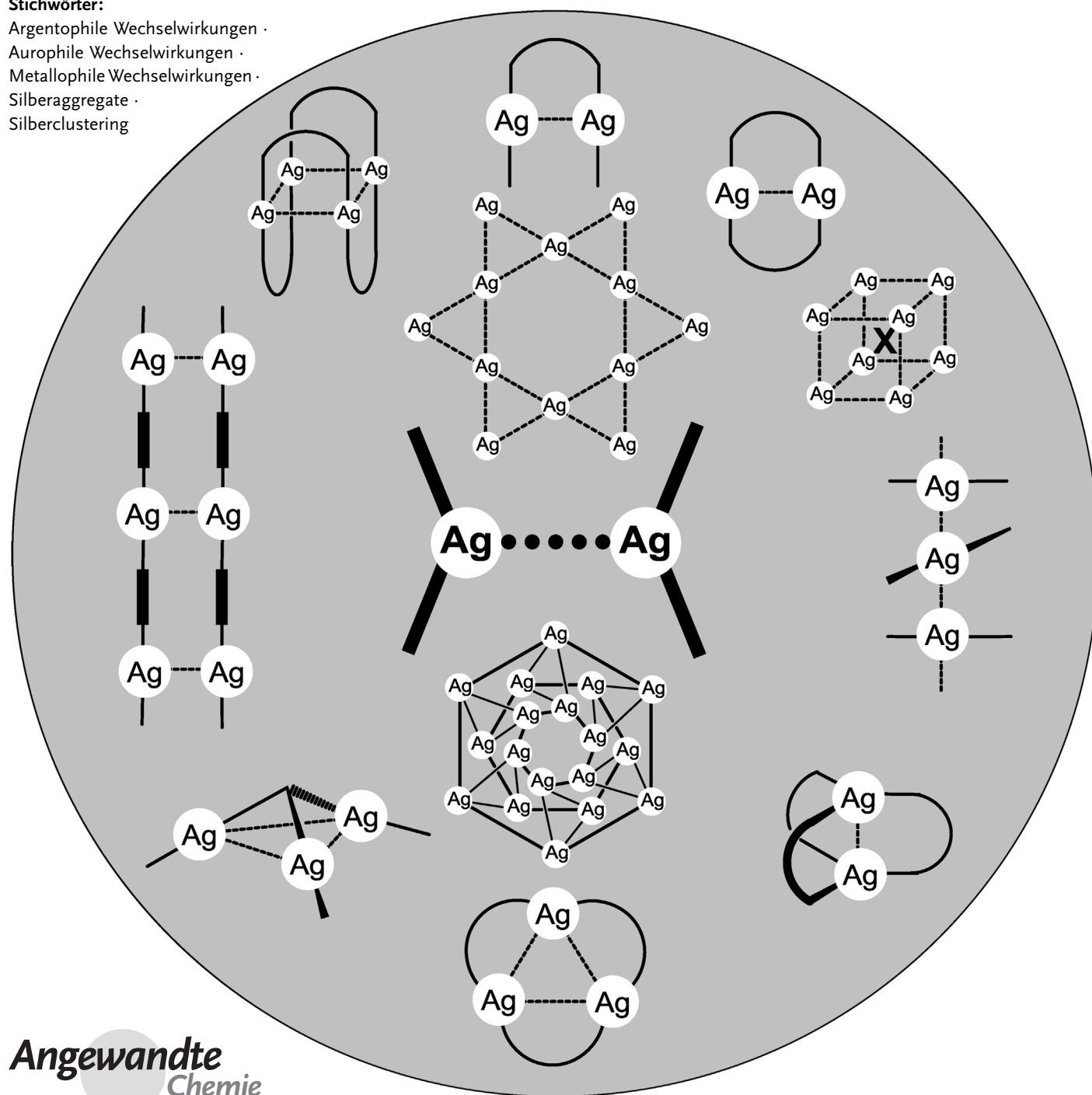


Argentophile Wechselwirkungen

Hubert Schmidbaur* und Annette Schier

Stichwörter:

Argentophile Wechselwirkungen ·
Aurophile Wechselwirkungen ·
Metallophile Wechselwirkungen ·
Silberaggregate ·
Silberclustering



Zwischen 1990 und 2000 wuchs in der Goldchemie das Interesse an aurophilen Wechselwirkungen, nachdem man festgestellt hatte, dass diese eine Vielzahl struktureller und anderer physikalischer Eigenschaften von Gold(I)-Verbindungen nennenswert beeinflussen. Die Aufmerksamkeit, die man diesem kontraintuitiven inter- und intramolekularen Typ von Bindung zwischen Metallzentren mit scheinbar abgeschlossener Elektronenschale entgegenbrachte, hat sich schnell auch auf die Chemie des Silbers ausgeweitet. Hunderte von Untersuchungen widmeten sich seither dem Phänomen der Argentophilie. Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über diese Entwicklung mit Hauptaugenmerk auf molekularen Systemen mit zwei oder mehr in engem Kontakt stehenden Silber(I)-Zentren, was zu spezifischen strukturellen sowie zu einer Vielzahl neuartiger physikalischer Eigenschaften führt. Diese schließen vor allem stark veränderte Ligand \rightarrow Metall-Ladungstransferprozesse ein, aber auch eine überdimensionale thermische Kontraktion auf der einen und eine beispiellose negative lineare Kompressibilität von Kristallparametern auf der anderen Seite.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	757
2. Experimentelle und theoretische Belege für die argentophile Bindung	760
3. Ausgewählte Formen argentophiler Wechselwirkungen	770
4. Zusammenfassung und Schlussbemerkungen	791

1. Einleitung

In einem Übersichtsartikel von Martin Jansen aus dem Jahr 1987 mit dem Titel „*Homoatomic d^{10} – d^{10} interactions and their influence on the structure and properties of matter*“ wurden zum ersten Mal experimentelle Befunde für mögliche bindende Wechselwirkungen zwischen Metallkationen mit einer abgeschlossenen Elektronenkonfiguration zusammengefasst.^[1] Diese Beobachtungen wurden vorher kaum registriert, obwohl eine Vielzahl nicht zu erklärender einschlägiger Phänomene eigentlich dazu angeregt hätte. Die Mehrzahl der Fälle in Jansens Artikel mit mehr als 150 Zitaten stammt aus der Festkörperchemie von Silber(I) aus der Mitte der 1980er Jahre. Viele binäre und ternäre Festkörperphasen mit Silber(I) als Hauptbestandteil, aber auch einfache Silber(I)-Salze, zeigten eine merkwürdige Aggregation von Silberkationen in verschiedenartigen Strukturdomänen, was nicht nur zur Lichtabsorption im sichtbaren Bereich – also zu Farbe (gelbes Ag_3PO_4) und Lichtempfindlichkeit (AgBr) –, sondern auch zu elektronischer Leitfähigkeit und anderen für einfache Metallsalze unerwarteten Eigenschaften führte. Die Bestimmung der Kristallstruktur des bekanntesten Silbersalzes AgNO_3 offenbarte, dass die Silberkationen paarweise angeordnet sind, mit einem $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstand von nur 3.22 Å,^[2] und in $\text{Ag}_3(\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_6)\cdot(\text{H}_2\text{O})_3$ wurden Zickzack-Ketten aus Silberkationen mit kleinen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abständen von 3.032 Å gefunden.^[3]

Im Unterschied dazu wurden in der Molekülchemie von Silber(I) nur sehr wenige vergleichbare Phänomene beobachtet und diskutiert. Deshalb basierten die frühen Modelle für eine theoretische Beschreibung der unerwarteten Wechselwirkungen zwischen Metallkationen mit abgeschlossener d^{10} -Elektronenkonfiguration auf der Situation in dreidimensionalen Gittern.^[1] Molekulare Systeme wurden erstmals von Hoffmann et al.^[4,5] in „extended Hückel molecular orbital“-

(EHMO)-Analysen behandelt, die nahelegten, dass selbst auf diesem noch niedrigen Theorieniveau eine Hybridisierung von s-, p- und d-Atomorbitalsets offenbar zu signifikanten Bindungswechselwirkungen zwischen den Metallkationen der Münzmetalle Cu^+ , Ag^+ und Au^+ führt. Dieses Konzept erwies sich auch für ausgedehnte mehrdimensionale Systeme als gültig.^[6,7]

Die 1980er Dekade erlebte auch eine schnelle Expansion der Goldchemie im Allgemeinen und der Gold(I)-Koordinationschemie im Besonderen, und diese Entwicklung führte zu einer Fülle an Strukturdaten neuer ein- und mehrkerniger Gold(I)-Komplexe.^[8] Aufgrund der notorisch niedrigen Koordinationszahl von Gold(I) in seinen Komplexen (im Allgemeinen linear zweifach koordiniert)^[9–11] ermöglichen sowohl die Konfigurationen und Konformationen mehrkerniger Komplexe als auch die Aggregationsformen einkerniger Einheiten in Kristallen viele enge intra- und intermolekulare Kontakte zwischen Au^+ -Zentren.^[12] Bei Ag^+ ist diese Bevorzugung der Zweifachkoordination weniger ausgeprägt und auf Komplexe mit entweder raumerfüllenden oder besonders starken und weichen Liganden beschränkt, was verglichen mit den Goldanaloga die Zahl der Beispiele mit weit offener Koordinationssphäre beträchtlich einschränkt.^[11]

Diese Fortschritte auf dem Gebiet der Goldkoordinationschemie regten die Einführung einer veranschaulichenden Terminologie für die $\text{Au}^+\cdots\text{Au}^+$ -Wechselwirkungen an, und 1988 wurden daher die Begriffe „Aurophilie“, „aurophile

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dr. A. Schier
Department Chemie, Technische Universität München
85747 Garching (Deutschland)
E-Mail: H.Schmidbaur@lrz.tum.de
Prof. Dr. H. Schmidbaur
Chemistry Department, King Abdulaziz University
Jeddah 21589 (Saudi-Arabien)

Bindung“ und „aurophile Wechselwirkungen“ vorgeschlagen und schnell angenommen.^[13–18] Die Kombination aus *aurum* (lateinisch für Gold, auch als Elementsymbol verwendet) und *philein* (griechisch) für eine „ausgeprägte Vorliebe“ oder „Affinität“ (Liebe) macht seine Bedeutung (in der Chemie) sofort offensichtlich. Deshalb wurde nicht die alternative, linguistisch logischere Kombination mit dem griechischen *chrysos* für Gold, also der Begriff „chrysophile Wechselwirkungen“ gewählt. Kurz darauf wurden die beobachteten verwandten Phänomene in der Silberchemie als „Argentophilie“, „argentophile Bindung“ oder „argentophile Wechselwirkungen“ bezeichnet, wobei auch hier das lateinische „*argentum*“ und nicht das griechische „*argyros*“ verwendet wurde. Zur Abbildung der allgemeinen Gültigkeit des Konzepts in der Chemie der Münzmetalle wurde 1993 von Vicente et al.^[19] der Begriff „Numismophilie“ vorgeschlagen (vom lateinischen Wort *numisma* für eine Münze). Dieser wurde aber nicht häufig verwendet, denn man brauchte einen sogar noch allgemeineren Begriff, der auch einige andere geschlossenschalige Kationen von Metallen außerhalb der Gruppe der Münzmetalle mit einschloss. Als schließlich Pyykkö et al. 1994 den Terminus „Metallophilie“ einführen,^[20] stieß dieser auf breite Akzeptanz, und dieser Begriff wird nun als einheitliche Bezeichnung in einer schnell wachsenden Zahl von Texten verwendet.^[21–27] Eine Literatursuche zu diesem Terminus liefert nun Hunderte von Publikationen insbesondere in der Gold-, Silber- und Quecksilberchemie.

1.1. Anmerkungen zu Terminologiekonflikten

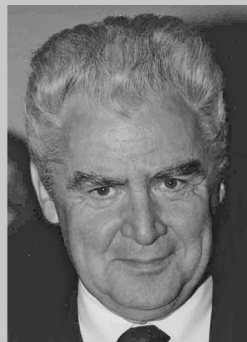
Überraschenderweise blieb ein ernsthafter Terminologiekonflikt, der sich mit der Einführung des Begriffs „argentophil“ in die Chemie nach 1990 ergab, nahezu unbeachtet. Keiner der Chemieautoren hat jemals erwähnt, dass dieser Begriff bereits ein halbes Jahrhundert vorher in ganz anderem Zusammenhang schon eingeführt worden war. Diese Beobachtung ist ein gutes Beispiel für die breiten Klüfte oder die hohen Grenzwälle zwischen Disziplinen, in diesem Fall zwischen der Chemie und der Medizin: Silber-salze, besonders Silbernitrat, wurden seit dem 20. Jahrhundert bis heute als analytische Reagentien in der Histologie verwendet.^[28] Verschiedene Komponenten menschlichen und tierischen Gewebes zeigen nach der Behandlung mit Silber-

salzen entweder direkt oder nach Reduktion mit Formalin oder anderen Reduktionsmitteln eine Färbung, und diese Bestandteile werden entsprechend als „argentophile“ Proteine,^[29] Beläge,^[30] Körnchen, Kügelchen,^[31] Fasern, papillare Muster,^[32] Einschlüsse, Reticulae, Abscheidungen usw. bezeichnet. Die gesuchten Bereiche („Argentophilia“) werden anhand dieser Reaktion mit Silbersalzen identifiziert, die in verschiedenen histochemischen Methoden zum Nachweis von „argentophilen“ Strukturen und Eigenschaften eingesetzt werden.^[33] Die auf dieser Reaktion basierenden analytischen Methoden sind derzeit für die Erforschung und Diagnostik von Tumorgewebe, Leukämie, Alzheimer, Creutzfeld-Jakob und anderen Erkrankungen^[32,34,35] von großem Interesse. Ein Großteil der früheren einschlägigen Veröffentlichungen gebrauchte die vollständig griechische Alternative, nämlich „argyrophil“,^[28] was aber offensichtlich bei allen, die beide alten Sprachen beherrschten, zu keiner Verwirrung geführt hat. Schließlich erschien in deutschsprachigen Publikationen auch der Ausdruck „argentaffin“,^[36] der aber nicht weit verbreitet war.

Eine ähnliche, bisher begrenzte Entwicklung hat es für den Begriff „metallophil“ gegeben. In der Medizin spricht man beispielsweise von „metallophilen Makrophagen“,^[34] selektiver „Metallophilie von Mikroorganismen“,^[35] „Metallophilen mit spezifischen Rezeptoren“,^[36] „metallophilen Zonen“ von Gewebe usw. Diese Begriffe betreffen jedoch nicht die oben erwähnten spezifischen Silberreaktionen, sondern beziehen sich auf biologische Substrate, die generell bestimmte Metalle anreichern.

Weil die Forscher in der Chemie und der Medizin in weitgehend verschiedenen Welten leben, wurde bisher über keine Verwirrungen oder Konflikte berichtet. Glücklicherweise hat es beim Gebrauch des Begriffs „aurophil“ eine derartige Überschneidung überhaupt nicht gegeben. Obwohl in der Histologie und Pathologie auch Lösungen von Goldsalzen als Reagentien zur Markierung spezifischer Gewebearten herangezogen wurden,^[28] wurden die Reaktionen und Effekte nicht „aurophil“ genannt.

Wissenschaftler können bei der Beschreibung von Wechselwirkungen zwischen Metallatomen oder -ionen mit abgeschlossener Elektronenschale in der Chemie Nomenklatur- oder Terminologiekonflikte vermeiden, indem sie die in der medizinischen Literatur generell nicht gebräuchlichen Begriffe „metallophile Bindung“ oder „metallophile Wech-



Hubert Schmidbaur ist emeritierter Professor am Department Chemie der TU München. Er ist Autor von mehreren Büchern über Themen der anorganischen Chemie und der Organometall- und Koordinationschemie von Hauptgruppen- und Übergangsmetallen, die auf seine Arbeiten an den Universitäten München, Marburg und Würzburg zurückgehen. Fast 50 Jahre lang gehörte die Chemie des Golds und Silbers zu seinen bevorzugten Forschungsgebieten. Zahlreiche Mitgliedschaften in Akademien und wissenschaftlichen Gesellschaften und eine lange Reihe von Auszeichnungen spiegeln die Anerkennung seiner Leistungen in der Forschung und sein Profil als akademischer Lehrer wider.



Annette Schier ist Akademische Direktorin am Department Chemie der Technischen Universität München. Über mehr als zwei Jahrzehnte führte sie kristallographische Untersuchungen zu metallophilen Wechselwirkungen durch, hauptsächlich an Gold- und Silberverbindungen. Sie hat verschiedene große Chemie-Tagungen organisiert und ist nun am TU-Department mit Unterrichts- und Administrationsaufgaben betraut.

selwirkungen“ verwenden. In diesem Aufsatz werden alle gegenseitigen Annäherungen von Silberzentren in molekularen Silberverbindungen als „argentophile Kontakte“ bezeichnet, die mit „argentophilen Wechselwirkungen“ verbunden sind, schwach bindend sein können und die strukturellen und elektronischen Eigenschaften so beeinflussen, dass dies mit analytischen Standardmethoden nachgewiesen werden kann.

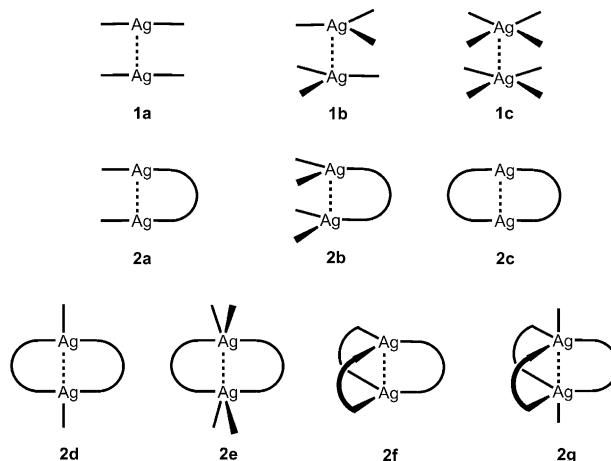
1.2. Der Umfang dieses Aufsatzes

Dieser Aufsatz über argentophile Wechselwirkungen gibt eine kritische Übersicht über homoatomare metallophile Kontakte zwischen Silberatomen; heteroatomare Kombinationen von Silberatomen mit anderen Metallen werden nicht berücksichtigt. Es gibt eine Fülle an Informationen über gemischtmetallische Systeme nicht nur mit den homologen Münzmetallen Cu und Au,^[19] sondern auch mit vielen anderen, dem Silber im Periodensystem benachbarten Elementen. Leider können durch diese Einschränkung, die erforderlich ist, um den Aufsatz in einem akzeptablen Rahmen zu halten, einige wichtige neue Richtungen auf diesem Forschungsgebiet keine Berücksichtigung finden. Glücklicherweise wurden einige Schlüsselergebnisse erst kürzlich von Sculfort und Braunstein zusammengefasst, und deren Artikel gibt die Highlights der Forschung auf diesem Gebiet wieder.^[37] In allen hier zitierten und diskutierten Arbeiten haben die Autoren explizit die Argentophilie-Terminologie zur Erklärung von strukturellen, spektroskopischen oder anderen physikalischen Phänomenen herangezogen. Tatsächlich können die Veröffentlichungen auf einfache Weise über dieses Stichwort gefunden werden.

Im ersten Teil (Abschnitt 2) werden anhand einfacher repräsentativer Verbindungsklassen einige allgemein gültige Kriterien vorgestellt, die, basierend auf strukturellen oder anderen physikalischen Daten, das Konzept der argentophilen Bindung stützen. Die Ergebnisse theoretischer Untersuchungen an verwandten Modellsystemen werden ebenfalls kurz eingeführt. Der zweite Teil (Abschnitt 3) umfasst eine Auswahl klassischer und jüngerer Befunde zu prominenten Verbindungsgruppen, die nach den folgenden Strukturprinzipien geordnet sind:

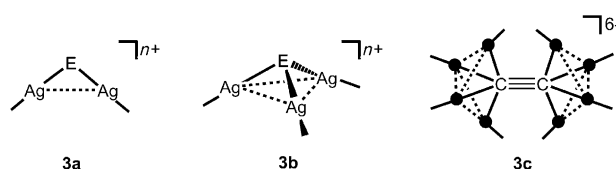
Seit bereits zwei Jahrzehnten wird in der Literatur bei argentophilen Wechselwirkungen zwischen „unterstützten“ und „nichtunterstützten“ Wechselwirkungen unterschieden, je nachdem, ob die betroffenen Silberkationen über einen Liganden miteinander verbunden sind (**2a–g**) oder nicht (**1a–c**). Im letzten Fall bildet der Ag \cdots Ag-Kontakt oftmals den engsten Kontakt zwischen zwei unabhängigen molekularen Einheiten ab, und daher ist der Effekt einfacher zu beurteilen. In ligandunterstützten Fällen ist es dagegen offensichtlich schwieriger, die Bedeutung argentophiler Wechselwirkungen etwa nur anhand des Abstandskriteriums (siehe Abschnitt 2.1) zu bewerten, da durch die strukturellen Voraussetzungen der Liganden entweder verkürzte oder verlängerte Ag $^+$ \cdots Ag $^+$ -Kontakte erzwungen werden. Definitionsgemäß werden einfach und mehrfach oder nicht unterstützte Wechselwirkungen hauptsächlich zwischen unabhängigen ein- oder

mehrkernigen Einheiten (d.h. intermolekular) beobachtet. Unterstützte argentophile Kontakte werden dagegen innerhalb ein- oder mehrkerniger Einheiten (d.h. intramolekular) angetroffen. Ist nur eine Ligandbrücke vorhanden, so spricht man von einfach oder halb unterstützt (**2a** und **2b**), bei zwei oder drei Brücken von doppelt oder dreifach unterstützt (**2c–g**). Bei den jeweiligen Einheiten kann es sich um mehrkernige Moleküle in Form langer oder kurzer Ketten handeln, um kleine und große Ringe oder auch um Schichten.



Wie bereits in den Formelbildern **1** und **2** gezeigt, können die Silberatome Koordinationszahlen von bis zu vier haben, aber im Fall der Drei- oder Vierfachkoordination sind die Abstände zu den Donoratomen in der Regel sehr unterschiedlich, was nahelegt, dass der dritte oder vierte Donor nur locker in einer verzerrten Standard-Koordinationsgeometrie gebunden ist (nicht strikt trigonal-planar oder tetraedisch usw.). Diese Grenzsituation tritt hauptsächlich bei chelatisierenden oder mehrzähligen Liganden auf, die entsprechend ihrer konformativen Präferenzen zusätzliche Donorfunktionen in die Nähe der Silberzentren bringen. In Ausnahmefällen kann die Koordinationszahl der Silberkationen sogar größer als vier sein.

Jüngste Arbeiten über die Clusterbildung von Silberkationen an einer gängigen zentralen ein- oder zweiatomigen Einheit, z.B. in Oniumkationen des Typs **3a,b**, mit E = Halogenid oder Chalkogenid, oder in multikationischen Clustern um ein Sulfid- oder ein Acetylidanion, für die die Symbole [S@Ag]₈⁶⁺ oder [C₂@Ag]₈⁶⁺ (**3c**) eingeführt wurden, verdienen eine besondere Betrachtung (Abschnitt 3.4). Hier führt die starke gegenseitige Annäherung der Kationen zu besonders engen argentophilen Kontakten.



Alle in diesem Aufsatz erwähnten Silberatome befinden sich in der Oxidationsstufe +1 (mit abgeschlossener Elek-

tronenschale), was insbesondere das riesige Gebiet der Silbercluster ausschließt, in denen die gemischten Oxidationszustände der Silberatome (zwischen 0 und 1) zu einer völlig anderen Bindungssituation führen, die nicht als argentophile Wechselwirkung zu bezeichnen ist.

2. Experimentelle und theoretische Belege für die argentophile Bindung

2.1. Das Ag...Ag-Abstandskriterium

In den letzten 20 Jahren erfolgte die Bewertung von argentophilen Wechselwirkungen hauptsächlich auf der Basis von kleinen Ag...Ag-Abständen innerhalb und zwischen einer großen Vielfalt von Molekülen und in mehrdimensionalen Systemen. Zum Vergleich wurde in der 1984er Ausgabe des Standardwerks „*Structural Inorganic Chemistry*“ weniger als ein halbes Dutzend Strukturen erwähnt, in denen überraschend enge Ag...Ag-Kontakte beobachtet wurden, die „gewisse Metall-Metall-Wechselwirkungen“ nahelegten.^[38] In der Diskussion der Ergebnisse einer Strukturbestimmung der Verbindung $[\text{Me}_3\text{PAgPMe}_3]^+[\text{Ph-C}\equiv\text{CAgC}\equiv\text{CPh}]^-$ von Corfield und Shearer von 1966 wurde der Abstand von 3.033 Å zwischen den Silberatomen in einer alternierenden Kette von Kationen und Anionen immer noch unter „nichtbindenden Kontakten“ geführt.^[39] Genauso wurde selbst dem kleinen Ag...Ag-Abstand von 2.756 Å in dem zweikernigen 1:1-Komplex von 1,8-Naphthyridin und AgClO_4 (Typ **2c**) keine Bedeutung beigemessen.^[40] Ende der 1980er Jahre^[41] haben Cotton et al. im Zuge von Strukturuntersuchungen an zweikernigen Silber(I)-formamidat-Komplexen (ebenfalls Typ **2c**; siehe Abschnitt 3.7.3) die Diskussion einer Ag-Ag-Bindung in diesen und ähnlich gelagerten Beispielen ausschließlich auf der Basis von vorhandenen kleinen intermolekularen Abständen explizit verweigert. Trotz eines Ag...Ag-Abstands von nur 2.705(1) Å schienen Rechnungen auf SCF- X_α -SW-Niveau darauf hinzudeuten, dass es weder nennenswerte π - noch δ -Beiträge für eine Bindung gibt, während die σ -Wechselwirkungen größtenteils durch σ^* -Wechselwirkungen kompensiert werden und damit wenig oder nichts zu einer Ag-Ag-Bindung beitragen. Jüngere ausführliche theoretische Analysen der metallophilen Bindung zwischen Münzmetallkationen haben einen tieferen und ausgewogeneren Einblick in die spezifischen Korrelationen geliefert, die zum Verständnis dieser Wechselwirkungen entscheidend beitragen.^[20–27, 42]

In der aktuellen Literatur herrscht offenbar allgemeine Übereinkunft darüber, dass argentophile Wechselwirkungen in allen Molekül- und Kristallstrukturen immer dann als vorhanden anzusehen sind, wenn zwei oder mehr niedrigkoordinierte Silberkationen mit der Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^{10}$ paarweise oder in Gruppen mit Sub-van-der-Waals-Kontakten zwischen den Metallatomen (kleiner als ca. 3.44 Å)^[43] angeordnet sind. Das untere Ende des in Betracht zu ziehenden Abstandsbereichs bildet die Länge der kovalenten Bindung im zweiatomigen Molekül Ag_2^0 oder zwischen Silber(II)-zentren einer $[\text{Ag}^{2+}_2]^{4+}$ -Einheit, in denen die offenen Schalen $[\text{Kr}]d^{10}s^1$ bzw. $[\text{Kr}]d^9s^0$ Standard-Ag-Ag-Ein-

fachbindungen ermöglichen. Für den ersten Fall ist ein Abstand von 2.5335(5) Å für das Ag_2 -Molekül in der Gasphase bekannt,^[44] aber für den zweiten Fall gibt es kaum repräsentative nichtunterstützte Beispiele. Die Mitte zwischen den Grenzregionen bildet in etwa der kleinste interatomare Abstand in den kdp-Kristallen des metallischen Silbers (2.89 Å).^[38] Der Gesamtbereich ist in etwa vergleichbar mit dem vorher für aurophile Wechselwirkungen akzeptierten, hauptsächlich deswegen, weil Ag^+ und Au^+ annähernd denselben Kationenradius haben, wobei Au^+ nur geringfügig kleiner ist.^[45]

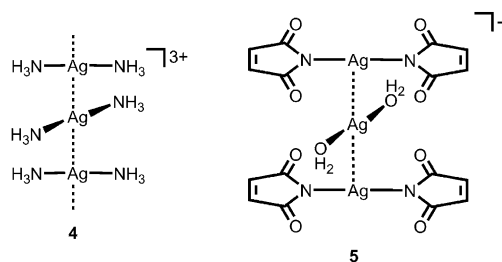
Es sollte erwähnt werden, dass das Metallophiliephänomen nicht nur wegen der abgeschlossenen Elektronenschale $[\text{Kr}]4d^{10}$ für Ag^+ kontraintuitiv ist, sondern auch deshalb, weil die Wechselwirkung zwischen Metallkationen Coulomb-repulsiv sein sollte, auch wenn die Ladung teilweise über die Liganden delokalisiert sein kann. Außerdem gibt es überraschenderweise genügend experimentelle Hinweise darauf, dass argentophile Wechselwirkungen nicht auf Paare von Silberatomen beschränkt sind. Mehrkernige Einheiten ($\text{Ag}_3^{3+}\dots\text{Ag}_n^{n+}$) und schließlich Ketten, Ringe oder sogar Schichten von Silberatomen werden ebenfalls durch diese Kontakte zusammengehalten. Ein Silberatom kann diese mehrfachen argentophilen Wechselwirkungen ohne nennenswerte Verkleinerung oder Vergrößerung der Standardabstände (ca. 3.0 Å) und ohne spezifische Richtungsabhängigkeit aufrechterhalten.

Wenn immer möglich, hat man sich in den meisten experimentellen und theoretischen Untersuchungen zur Abschätzung der Struktur und der Energien von argentophilen Wechselwirkungen auf Fälle oder Modelle mit nichtunterstützten Kontakten bezogen (**1a–c**). Diese nichtunterstützten Wechselwirkungen sind in der supramolekularen Chemie besonders da relevant, wo die Aggregation der Komponenten in Abwesenheit anderer Funktionalitäten auf den ersten Blick nur durch intermolekulare $\text{Ag}^+\dots\text{Ag}^+$ -Kontakte bestimmt wird.

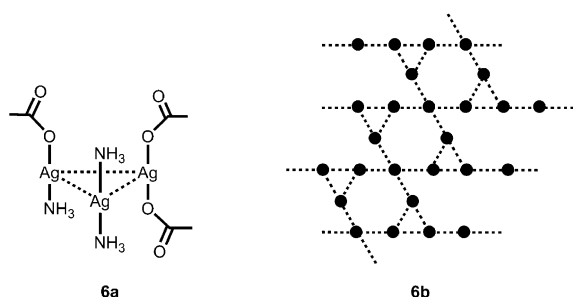
2.1.1. Einfache Silber(I)-Komplexe mit Ammoniak, Wasser und anderen kleinen Liganden

Einfache, formal nichtunterstützte Beispiele findet man in der klassischen Kristallchemie der Di(ammino)silbersalze $[\text{H}_3\text{N-Ag-NH}_3]^+\text{X}^-$. In allen bisher bekannten Fällen mit einem halben Dutzend verschiedener Anionen X^- , und auch in Fällen, wo Polymorphie beobachtet wird, sind die Kationen über argentophile Kontakte mit Ag...Ag-Abständen in einem engen Bereich von 2.9 bis 3.1 Å und linearer Ag...Ag...Ag-Anordnung zu Ketten zusammengelagert (**4**).^[46–50] Die N-Ag-N-Achsen benachbarter Kationen stehen generell nahezu senkrecht aufeinander (gestaffelt in Bezug auf die Ag...Ag-Achse), aber je nach Anion können die Diederwinkel N-Ag...Ag-N deutlich vom 90°-Standardwinkel abweichen. In allen vergleichbaren Fällen (mit denselben Anionen bei annähernd gleicher Temperatur bestimmt) sind die Abstände nur geringfügig größer (ca. 0.03 Å) als in den entsprechenden Gold(I)-Komplexen. Für letztere wurde eine Bindungsordnung nach Mayer^[51, 52] von 0.168 für die nichtunterstützte $\text{Au}\dots\text{Au}$ -Wechselwirkung berechnet, die entsprechend für

Ag...Ag nur wenig kleiner sein sollte.^[53] In einer anderen theoretischen Untersuchung wurde die Wechselwirkung eines Di(aqua)goldkations $[\text{H}_2\text{O}-\text{Ag}-\text{OH}_2]^+$ mit zwei Bis(imido)goldkationen (**5**) als Modell für die Einheiten berechnet, die in der Struktur mit Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxydiimidliganden (gezeichnet als Maleinimid in Modell **5**) gefunden wurden. Hierbei handelt es sich um den sehr seltenen Fall eines homoleptisch zweifach koordinierten Aquokomplexes des Silbers. Für das Modellsystem wurden ein Ag...Ag-Gleichgewichtsabstand von 3.11 Å und eine Bindungsordnung von 0.15 erhalten. Ersterer ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (3.087 und 3.114 Å).^[54]

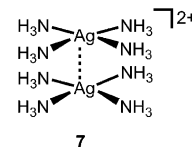


$[\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3]^+$ -Kationen können auch argentophile Kontakte mit Silberatomen in anderer Ligandumgebung bilden. Ein Beispiel hierfür hat die Zusammensetzung $[\text{Ag}_4(\text{NH}_3)_4(\text{npt})_2(\text{H}_2\text{O})]$, mit npt = 3-Nitrophthalat. Im Kristall bilden drei Silberatome ein Dreieck mit Ag...Ag-Kantenlängen von 3.0191(1), 3.128(1) und 3.3301(1) Å. Die N-Ag-N-, N-Ag-O- und O-Ag-O-Achsen dieser drei Silberatome stehen ungefähr senkrecht auf der Dreiecksfläche (**6a**; O = Phthalat-Sauerstoffatome). Von jeder Ecke des Dreiecks aus werden weitere Ag...Ag-Kontakte zu benachbarten Silberatomen gebildet, wobei in **6b** schematisch dargestelltes, planares Netzwerk entsteht. Diese Struktur ist ein anschauliches Beispiel für eine zweidimensional unendliche argentophile Bindung. Es ist anzumerken, dass alle Ag-Atome streng zweifach (annähernd senkrecht zur Schichtebene) koordiniert und alle Ag...Ag-Kontakte daher nichtunterstützter Natur sind. Die Silberatome können zwei, drei oder vier nächste Silbernachbarn haben.^[55]

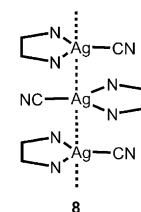


Ein Beispiel für nichtunterstützte Ag...Ag-Wechselwirkungen zwischen Silberatomen mit höherer Koordinationszahl sind die Dikationen $[\text{Ag}_2(\text{NH}_3)_8]^{2+}$ in den isotypen $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ - und $[\text{HfF}_6]^{2-}$ -Salzen mit kleinen Ag...Ag-Abständen, in denen die beiden quasi-tetraedrischen $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Einheiten stark abgeflacht und einige der Ammoniakmole-

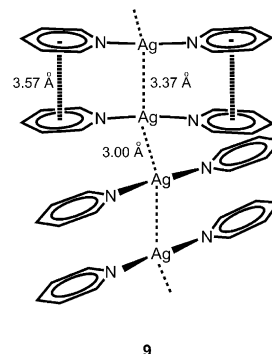
küle weiter entfernt sind als andere (Ag-N-Abstände im Bereich 2.422(3)–3.142(4) Å), sodass eine gegenseitige Annäherung auf Ag...Ag-Abstände von 3.1221(5)/3.1414(9) Å möglich wird (**7**). (Im Vergleich dazu sind die Ag-N-Abstände im Kation $[\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3]^+$ mit weniger als 2.12 Å deutlich kleiner.) Aufgrund der Gegenwart der vielen Ammoniakmoleküle können die Ag...Ag-Kontakte in beiden Fällen – und in vielen anderen – jedoch als durch das komplexe Wasserstoffbrücken-Netzwerk in den Kristallen als schwach unterstützt angesehen werden.^[56]



Diese Beobachtung kann auch in den 1:1-Komplexen von AgCN mit Liganden wie Ethylendiamin gemacht werden, in denen die Silberatome in den monomeren Einheiten dreifach koordiniert sind. Die Monomere sind, unterstützt durch externe Wasserstoffbrücken, über 3.18 Å lange Ag...Ag-Kontakte stapelförmig angeordnet (**8**; alle Wasserstoffatome sind weggelassen).^[57] Ein sogar noch offensichtlicherer Fall wurde für eine Verbindung mit an Oximfunktionen gebundenen Silberatomen mit starken Wasserstoffbrücken aufgezeigt (Ag...Ag 3.187(1) Å).^[58]



Alternativ können Ag...Ag-Kontakte auch durch π - π -Stapelwechselwirkungen unterstützt werden: Die Anordnung von Di(pyridin)silberkationen folgt demselben wie für **4** gezeigten Schema mit einer leicht gewellten Kette von Silberatomen (in Gegenwart von drei verschiedenen nichtkoordinierenden Anionen). In einer zweikernigen Einheit sind die beiden N-Ag-N-Achsen gestaffelt angeordnet (**9**), und diese Dimere stehen auf Deckung mit den in beiden Richtungen folgenden Dimeren entlang der Kette aus Silberatomen. Mit nur geringer Abhängigkeit von den Anionen liegen die Ag...Ag-Abstände in den Dimeren bei 2.9642(2)–3.001(5) Å, betragen aber 3.34–3.7 Å zwischen den Dimeren. Interessanterweise beträgt der Abstand zwischen den Pyridinringen ca. 3.57 Å, was bedeutet, dass die Silberatome dichter zusammen gezogen werden, obwohl die π - π -Stapelung für die Pyridinringe anscheinend schon bei einem größeren Abstand ihr Optimum erreicht. Die N-Ag-N-Achsen sind entsprechend abgewinkelt (auf durchschnittlich 175°).^[59]



In Anbetracht all dieser Befunde wurde kürzlich herausgestellt, dass die Ag...Ag-Wechselwirkung in kondensierter

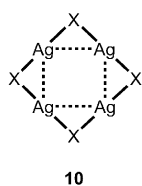
Phase selbst in Abwesenheit einer Verbrückung durch Liganden über konventionelle Elektronenpaarbindungen (**1a–c**) nicht wirklich „nichtunterstützt“ ist: Viele der allgegenwärtigen schwachen Kräfte wie Wasserstoffbrücken, π - π -Stapelung, Ion-Ion-, Ion-Dipol- und Dipol-Dipol-Anziehung sowie nicht zuletzt Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Liganden können die Art und Weise der Zusammenlagerung und damit den $\text{Ag}^+\cdots\text{Ag}^+$ -Abstand zwischen den einkernigen Komponenten nennenswert beeinflussen.^[21,60]

Daher sollte jede Abschätzung der Stärke der $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Bindung allein auf der Basis von relativen Abständen mit Zurückhaltung erfolgen. Generell korreliert die Stärke einer $\text{M}\cdots\text{M}$ -Bindung in zweikernigen homometallischen Verbindungen besser mit der Schwingungs-Kraftkonstanten,^[21] aber wie in Abschnitt 2.2 gezeigt wird, gibt es hierzu bisher nur sehr wenige Untersuchungen.^[61]

In ausführlichen theoretischen Studien haben Pyykkö et al. außerdem gezeigt, dass die Natur der Liganden einen signifikanten Einfluss auf den Abstand und die Stärke metallophiler Wechselwirkungen hat. Dieser Effekt beruht sowohl auf der Symmetrie ($C_{\infty v}$, C_{nv} , C_s usw.) als auch auf der elektronischen Struktur der Donormoleküle, wobei unterschiedliche wechselseitige Dispersion, Induktion sowie dipolare und multipolare elektrostatische Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Jedweder Vergleich von Daten von Komplexen mit verschiedenen Metallen sollte sich daher auf vergleichbare Ligandsysteme beziehen.^[62]

2.1.2. Einfache hypothetische Modellsysteme $[(\text{AgX})_4]$

In theoretischen Studien wurden etliche verschiedene hypothetische Modellsysteme untersucht, die wegen ihrer Einfachheit am besten geeignet schienen, zur Aufklärung der Rolle argentophiler Wechselwirkungen beizutragen, aber für viele dieser Fälle gibt es kein experimentell charakterisiertes Pendant. Dies gilt z.B. für die Serie hypothetischer vierkerniger Modellverbindungen $[(\text{AgX})_4]$ mit $\text{X} = \text{H}$, CH_3 , SiH_3 , GeH_3 , NH_2 , PH_2 , OH , F , Cl , Br und I , die kürzlich mithilfe von dichtefunktionaltheoretischen (DFT-)Rechnungen untersucht wurden. In den als Grundzustand gefundenen, quadratisch-planaren Metallacyklen **10** variieren die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände im Bereich 2.690–2.822 Å für Elektronen-defizitäre Systeme (mit $\text{X} = \text{H}$, CH_3 , SiH_3 und GeH_3), wogegen sie nahe 3.010 Å für Elektronenpaar-Donor-Akzeptor-Bindungen (mit $\text{X} = \text{Halogenid}$, OH , NH_2) und bis hinauf zu 3.851 Å (für $\text{X} = \text{PH}_2$) gefunden wurden. Oberhalb bzw. unterhalb der Ringebene herrscht eine signifikante weitreichende Diatropie (Aromatizität für $\text{X} = \text{H}$, CH_3) und Paratropie (Antiaromatizität für $\text{X} = \text{Halogenid}$ usw.).^[63] Man beachte, dass im Modell **10** nur unterstützte $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte vorliegen, die nur sehr geringe Beiträge zur Gesamtbindung leisten und die Geometrie der Moleküle im Grundzustand nur geringfügig beeinflussen. In den folgenden beiden Abschnitten werden daher zwei Klassen von Silberverbindungen $[(\text{L})\text{AgX}]$ mit $\text{L} = \text{tertiäres Phosphan}$ oder $\text{N-heterocyclisches Carben}$ herausgestellt, bei denen nichtunterstützte Wechselwirkun-



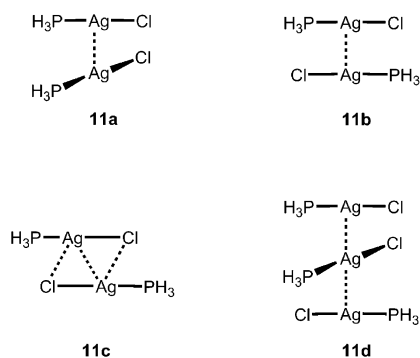
gen im Fokus stehen und wo sich theoretische und experimentelle Daten sehr gut gegenseitig ergänzen.

2.1.3. Phosphankomplexe $[\text{R}_3\text{PAgX}]$

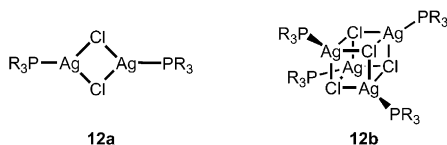
Theoretische Arbeiten auf diesem Gebiet konzentrierten sich zunächst auf die Dimerisierung des Phosphankomplexes $[\text{H}_3\text{PAgCl}]$,^[42] mit den entsprechenden Goldverbindungen des Typs $[\text{R}_3\text{PAuX}]$ als experimentell und theoretisch gut dokumentierten Referenzsystemen.^[15–26] In Untersuchungen der Gruppe um Stoll wurde für DFT- und Ab-initio-Rechnungen (MP2, MP2(CP), LMP2, LMP2(CP)) die Struktur des Monomers optimiert und für das Dimer $[(\text{H}_3\text{PAgCl})_2]$ ein Modell mit einer gekreuzten (auf Lücke stehenden) Konformation (**11a**) ausgewählt. Es wurden $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände im Bereich 2.866–2.921 Å beobachtet. In allen Rechnungen sind diese Abstände viel größer als die für das Kupferanalogon (2.637–2.809 Å) und etwas kleiner als die für die analoge Goldverbindung (2.949–3.025 Å). Die Energiewerte für die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Wechselwirkungen liegen bei -30.70 bis $-38.90 \text{ kJ mol}^{-1}$ und lassen auf einen deutlichen bindenden Charakter schließen. Die für Cu- (-22.09 bis $-36.70 \text{ kJ mol}^{-1}$) und Au-Verbindungen (-34.82 bis $-47.79 \text{ kJ mol}^{-1}$) berechneten Werte liegen in einem breiteren Bereich und machen einen Vergleich schwierig. Die Wechselwirkung basiert sowohl auf dispersiven als auch auf nichtdispersiven Kräften.^[42]

Die Untersuchungen der Triade $[\text{H}_3\text{PMCl}]$ mit $\text{M} = \text{Cu}$, Ag , Au wurden in einer viel zitierten Arbeit von O'Grady und Kaltsoyannis mit genaueren Methoden als MP2 in QCISD- und Coupled-Cluster-Ansätzen vertieft. Es wurden auch DFT-Rechnungen durchgeführt, allerdings wohl wissend, dass diese Methode für Van-der-Waals-ähnliche Wechselwirkungen (Dispersionskräfte) nicht unbedingt zuverlässig ist.^[27] Wieder wurde das „gekreuzte“ („staggered“) Dimer als das am besten geeignete Modell hinsichtlich des Einflusses und der Energie möglicher $\text{M}\cdots\text{M}$ -Wechselwirkungen ausgewählt, wenngleich Rechnungen zeigen, dass die antiparallelen und „verschobenen“ (versetzten) Modelle (**11b** und **11c**) beide eine niedrigere Energie aufweisen. Überraschend war das Ergebnis, dass zwar generell eine deutliche Wechselwirkungsenergie vorhanden ist, diese von Cu nach Ag zu-, dann aber von Ag nach Au (und dem schwersten, noch hypothetischen Element [111] in der Gruppe der Münzmetalle) abnimmt, während in MP2-Rechnungen eine stetige Zunahme gefunden wurde. Für das Dimer $[(\text{H}_3\text{PAgCl})_2]$ wurde mit ca. -15 kJ mol^{-1} die größte Wechselwirkungsenergie in der $[(\text{H}_3\text{PMCl})_2]$ -Reihe gefunden.

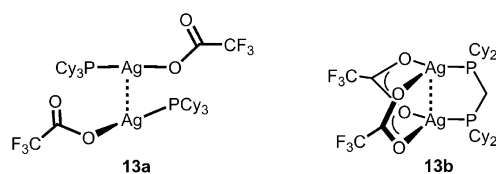
In einer späteren Untersuchung haben Schwerdtfeger und Assadollahzadeh diesen Trend für die $[(\text{H}_3\text{PMCl})_2]$ -Dimere in DFT- und MP2-Rechnungen mit energiekonsistenten small-core-skalar-relativistischen Pseudopotentialen und entsprechend großen Valenzbasissätzen bestätigt, wobei in etwa derselbe Wert für die Wechselwirkungsenergie erhalten wurde. In dieser Arbeit wurden auch die „gekreuzten“ Trimere (Diederwinkel auf 90° fixiert; **11d**) berechnet, und es wurde gefunden, dass diese sogar etwas größere Wechselwirkungsenergien pro $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakt aufweisen.^[64]



Man sollte jedoch beachten, dass a) Komplexe der Zusammensetzung $[\text{H}_3\text{P}(\text{AgX})]$ nicht bekannt sind und dass b) die meisten Komplexe tertiärer Phosphane mit Silberhalogeniden des Typs $[\text{R}_3\text{P}(\text{AgX})]$ nur in Gegenwart sehr sperriger Phosphane, die eine Aggregation ausschließen, als Monomere vorliegen. Mit weniger raumerfüllenden Phosphanen tritt Oligomerisierung entweder zu Dimeren mit viergliedrigem Ring des Typs **12a** oder zu Tetrameren vom Cubantyp **12b** ein; ergänzend werden auch Strukturvarianten mit unvollständigen Würfeln oder treppenförmige Anordnungen gefunden. Aus diesem Grund sind die $[\text{H}_3\text{PMCl}_2]$ -Modelle nicht die besten Beispiele für die Untersuchung der metallophilen Bindung.



Anders sieht die Situation mit anderen Anionen als den Halogeniden aus: Der Komplex $[\text{Cy}_3\text{PAuOC}(\text{O})\text{CF}_3]$, mit Cy = Cyclohexyl, bildet tatsächlich das erwartete „gekreuzte“ Dimer, wobei die Trifluoracetatgruppe als einzähniger Ligand an die linear zweifach koordinierten Silberatome gebunden ist. Der $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakt von 3.095(1) Å liegt im theoretisch vorhergesagten Bereich (**13a**).^[65] Doch schon mit dem zweizähnigen Bis(dicyclohexylphosphanyl)methan wird ein dreifach unterstützter $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakt von 2.8892(9) Å gebildet (Typ **2 f**; **13b**). Die Trifluoracetatgruppen verbrücken dreifach koordinierte Silberatome. Andere Beispiele dieses Typs werden in Abschnitt 3.7.1 beschrieben.



2.1.4. NHC-Komplexe $[(\text{NHC})\text{AgX}]$ und deren Isomere

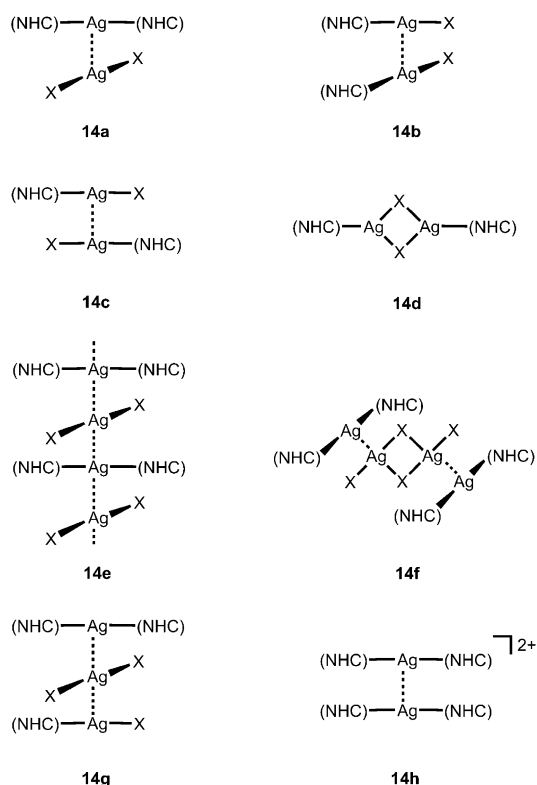
Für Komplexe des Typs $[(\text{NHC})\text{AgX}]$, mit NHC = N-heterocyclisches Carben und X = Halogen, ist die Situation etwas anders. Wegen ihrer schnell wachsenden Bedeutung als Katalysatorvorstufen ist eine enorme Menge an experimen-

tellen und theoretischen Befunden verfügbar. Die äußerst komplexe Strukturchemie wurde schon früher in drei Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[66–68] Wie darin gezeigt, bilden sich in Gegenwart sehr sperriger NHC-Einheiten heteroleptisch substituierte Monomere mit linearer C-Ag-X-Achse, aber in einigen Fällen führt eine Umverteilung der Liganden zu ionischen Isomeren bestehend aus homoleptisch substituierten Kationen und Anionen $[\text{Ag}(\text{NHC})_2]^+[\text{AuX}_2]^-$. Diese Ionen haben lineare C-Ag-C- oder X-Ag-X-Achsen. In den Kristallen können die Ionen entweder getrennt vorliegen, oder sie sind durch argentophile Kontakte zusammengelagert, wobei ihre Geometrie in Abhängigkeit von der Natur der NHC-Liganden nur geringfügig verzerrt wird (**14a**).

Mit kleineren NHC-Einheiten sind alle bisher bekannten Komplexe $[(\text{NHC})\text{AgX}]$ aggregiert, aber die Strukturmuster dieser Aggregate können abhängig von der Verteilung der Substituenten am NHC und deren elektronischen Einflüssen sehr unterschiedlich sein. Ohne eine Ligandumverteilung können zwei Monomere unter Beibehaltung der linearen C-Ag-X-Einheiten über einen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakt Dimere mit verschiedenen Torsionswinkeln bilden (**14b** und **14c**). Die Vektoren der beiden Monomere können jedoch auch in entgegengesetzte Richtungen verschoben sein, wobei die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände vergrößert und die Ag-X-Abstände verkleinert werden, was schließlich zu einem viergliedrigen Ring (Ag_2X_2) und einer Winkelung der C-Ag-X-Achsen führt (**14d**). Man beachte, dass die Dimere auf diese Weise eine Anordnung mit einem (Ag_2X_2)-Ring ähnlich dem in den Komplexen **12a** oder vergleichbar mit einer Fläche des $[\text{R}_3\text{P}(\text{AgX})_4]$ -Würfels in Komplexen mit tertiären Phosphanen einnehmen (**12b**).

Darüber hinaus werden mit kleinen NHC-Einheiten auch ionische Isomere in Form von Ionenpaaren beobachtet (**14a**) oder solche mit Ketten alternierender Ionen, verknüpft durch argentophile Bindungen, ohne dass dabei die Molekülachsen nennenswert abgewinkelt werden (**14e**). Schließlich gibt es für dieselbe 1:1-Stöchiometrie (für L/Ag/X) noch eine dritte Strukturalternative, in der die Anionen paarweise in cyclischen Dimeren $[(\text{XAgX})_2]^{2-}$ angeordnet sind, die wieder über $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte an die Kationen gebunden sind (**14f**).

Wie die Gruppen um Nolan und Gosh gezeigt haben, bilden verschiedene Komplextypen im festen Zustand tatsächlich durchweg Dimere (**14b** und **14c**), und ihre Strukturen und Bindungseigenschaften wurden sehr genau untersucht.^[69,70] In Kristallen der Komplexe $[(\text{NHC})\text{AgCl}]$, mit z. B. NHC = 1,3,4,5-Tetramethyl-, 1,3-Diisopropyl- und 1,3-Dicyclohexylimidazol-2-yliden, zeigen die dimeren Einheiten $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände von 3.0673(3), 3.0181(6) bzw. 3.124(2) Å. Für den letztgenannten Fall wurde auch die analoge Goldverbindung untersucht, und sie hat einen etwas längeren $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Kontakt von 3.1566(6) Å. Bei bestimmten NHC-Einheiten wird nur eine teilweise Ligandumverteilung beobachtet, was zu dreikernigen Aggregaten **14g**, bestehend aus einem $[(\text{NHC})_2\text{Ag}]^+$ -Kation, einem $[\text{AgCl}_2]^-$ -Anion und einem $[(\text{NHC})\text{AgCl}]$ -Molekül, führt, die über zwei $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte von 3.0242(2) und 3.0752(2) Å verknüpft sind. Mit sehr raumerfüllenden NHC-Einheiten liegen die Moleküle in den Kristallen – zweifelsfrei aus sterischen Gründen – als Monomere vor.^[70] Ähnliche Befunde wurden auch mit NHC-



Einheiten auf Imidazolbasis mit frei schwingenden ω -Aminoalkylsubstituenten erhalten. Die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte zwischen $[\text{AgCl}_2]^-$ -Anionen und $[(\text{NHC})_2\text{Ag}]^+$ -Kationen entlang der Kette aus Silberatomen liegen hier für verschiedene Substitutionsmuster nahe 3.20 Å.^[71]

Kristalle der Komplexe von AgCl und AuCl mit 1-Benzyl-3-(*N*-*tert*-butylacetamido)imidazol-2-yliden sind isomorph und enthalten gestaffelt angeordnete Dimere **14b** mit sehr ähnlichen Dimensionen einschließlich der $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ - (3.1970(12) Å) und $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Kontakte (3.2042(2) Å). Die C-Ag-Cl-Achse ist stärker abgewinkelt (auf 167.3(2)°) als die C-Au-Cl-Achse (auf 172.38(8)°), was einen besonders engen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakt ermöglicht. Die Bindung in den Dimeren wurde mit DFT-Methoden analysiert, und es wurden Wechselwirkungsenergien von 12.8 (Ag) und 8.6 kcal mol⁻¹ (Au) berechnet.^[69] Diese Ergebnisse zeigen, dass für diese Verbindungstypen argentophile Wechselwirkungen in der Tat stärker sind als aurophile sowie dass Bindungslänge und -energie korreliert sind.^[21] In den Verbindungen $\{[\text{Ag}(\text{NHC})_2]_2\}^{2+}[\text{Ag}_2\text{X}_4]^{2-}$ mit $\text{X}=\text{Cl}, \text{I}$ (**14f**) wurden kurze $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte von 2.984(1) und 3.135(4) Å zwischen Kationen und Anionen beobachtet. Dies ist erstaunlich, denn in dieser Kombination haben die Silberatome verschiedene Koordinationszahlen (2 im Kation, 3 im Anion), was wiederum die Vielseitigkeit dieses Typs von Wechselwirkungen aufzeigt.^[72]

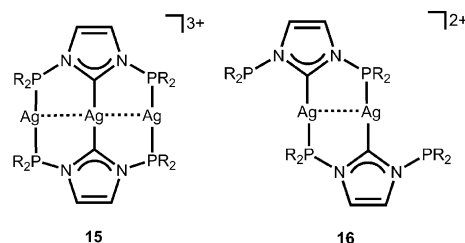
In der jüngsten theoretischen Untersuchung durch Pinter et al. von $[(\text{NHC})\text{MX}]$ -Komplexen und deren Dimeren $\{[(\text{NHC})\text{MX}]_2\}$, mit $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ und $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, kamen für eine weitere Charakterisierung der metallophilen Wechselwirkungen Ab-initio-Methoden, Energy-Decomposition-Analysen vom Ziegler-Raup-Typ, das Natural-Orbital-

for-chemical-Valence(NOCV)-Konzept und Non-covalent-Interaction(NCI)-Indices zum Einsatz.^[73] Die Dimere sollten demnach vorwiegend eine Kopf-Schwanz-Anordnung annehmen, mit Wechselwirkungsenergien von -25 kcal mol⁻¹ für $\text{M}=\text{Ag}, \text{Au}$ und -19.7 kcal mol⁻¹ für $\text{M}=\text{Cu}$. Die Einbeziehung von Solvatationseffekten und thermischen Bewegungen führt jedoch zu einer Destabilisierung der Dimere auf etwa 15 (Ag, Au) und 8 kcal mol⁻¹ (Cu), was auf Monomer-Dimer-Gleichgewichte in Lösung schließen lässt. Den Hauptenergiebeitrag für die Dimerisierung liefern elektrostatische Wechselwirkungen $[(\text{NHC})^{\delta+}\cdots\text{X}^{\delta-}]$, gefolgt von Dispersions- und Orbitalwechselwirkungen. Die Ergebnisse haben bestätigt, dass argentophile und aurophile Wechselwirkungen ähnlich stark sind, wohingegen die cuprophile Wechselwirkung deutlich schwächer ist. Die Untersuchung des Einflusses der vier Halogenidanionen (F, Cl, Br, I) auf die Dimere in der Gasphase hat ergeben, dass Iodid zum kürzesten (3.04 Å) und Fluorid zum längsten (3.64 Å) $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakt führt, wobei für Letzteres aber die größeren Wechselwirkungsenergien gefunden wurden (F -26.3, Cl -22.6, Br -22.3, I -23.0 kcal mol⁻¹), was hauptsächlich auf elektrostatische Wechselwirkungen $[(\text{NHC})^{\delta+}\cdots\text{X}^{\delta-}]$ und mögliche Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist.

Es wurde darauf hingewiesen, dass diese Ergebnisse^[73] von denen früherer Untersuchungen an $[\text{H}_3\text{PMX}]_2$ -Analoge^[22,42,74] abweichen, vornehmlich weil verschiedene Konformere betrachtet wurden: die parallele Kopf-Schwanz-Konformation (**14c**) im Unterschied zur „gekreuzten“ Konformation (**14b**), wo die $[(\text{NHC})^{\delta+}\cdots\text{X}^{\delta-}]$ -Wechselwirkungen eine weniger dominierende Rolle spielen.

Das Kation $[(\text{NHC})_2\text{Ag}]^+$ mit $\text{NHC}=1,3$ -Bis(pyridylmethyl)imidazol-2-yliden und Cl^- oder PF_6^- als Gegenionen bildet Dimere **14h** mit einem langen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakt von 3.650(2) Å, wobei hier die (Coulomb-repulsive) Dimerisierung vermutlich nur aufgrund von begünstigenden π - π -Stapelbildungen der Imidazolringe zustandekommt.^[75]

In einer ganz neuen experimentellen Untersuchung der Gruppe um Braunstein wurden *N*- und *N,N*-Diphosphanylsubstituierte NHC-Einheiten als Liganden für Silbertriflat eingesetzt. In zweikernigen Komplexen sind die beiden Silberatome heteroleptisch gebunden (Phosphan/Carben), während in den dreikernigen Komplexen eine homoleptische Bindung (Phosphan/Phosphan oder Carben/Carben) erzwungen wird (**15** und **16**). Die (ligandunterstützten!) $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte im dreikernigen Komplextrikation gehören mit 2.7599(3) Å zu den kürzesten für (unterstützte) argentophile Wechselwirkungen gefundenen.^[76]



Die Reaktionen von Silber(I)-thiolaten $(\text{AgSR})_n$ mit PR_3 - oder NHC-Liganden (L) liefern vierkernige Komplexe

[Ag₄(SR)₄(L)₂]. Die Strukturen basieren auf einem achteckigen Ring aus sich abwechselnden Ag- und S-Atomen mit transannularen Ag...Ag-Kontakten und von S-Atomen überbrückten Ag...Ag-Kanten. Dieser mehrkernige Typ stark unterstützter argentophiler Kontakte wird in den Abschnitten 3.4.1 und 3.7.4 näher beschrieben.^[77] Generell gilt, dass wegen der hohen Schwefelaffinität des Silbers Ag...S-Wechselwirkungen Vorrang vor Ag...Ag-Wechselwirkungen haben.^[78] Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei Gold(I)-Thiolat- oder Gold(I)-Thiophosphat-Komplexen gemacht.^[15–18]

Carben-Kohlenstoffatome als Brücken zwischen zwei Silberatomen wurden im dreikernigen Kation [Ag₃(NHC)₃]³⁺ mit NHC = 1,3-Dipicolylbenzylimidazol-2-yliden entdeckt. Im Tetrafluoroboratsalz hat das C₃-symmetrische Dreieck aus Goldatomen kleine Ag...Ag-Abstände von 2.777(1) Å (Abschnitt 2.4).^[79]

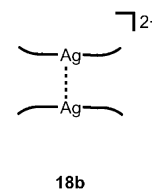
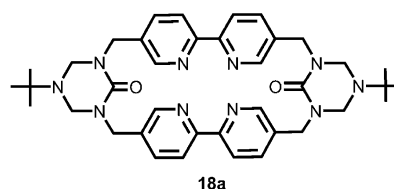
2.2. Das Schwingungsspektroskopie-Kriterium

Da argentophile Wechselwirkungen Konsequenzen für die internen Bewegungen der Moleküle oder Molekülaggregate haben müssen, haben sich einige Untersuchungen detailliert mit den Schwingungsspektren der entsprechenden Verbindungen beschäftigt. Wegen der Komplexität der meisten IR- und Raman-Spektren von Verbindungen mit verschiedenen Liganden und wegen der niedrigen Frequenzen von Ag...Ag-Schwingungen haben bisher jedoch nur wenige Untersuchungen überzeugende Hinweise auf signifikante bindende Wechselwirkungen geliefert. Beispiele für nichtunterstützte Wechselwirkungen wurden in Kristallen verschiedener Dicyanoargentate(I), M[Ag(CN)₂], gefunden, in denen die Anionen entweder paarweise oder in Zickzack-Ketten über Ag...Ag verknüpft angeordnet sind (Abschnitt 3.5). Die Ketten aus [Ag(CN)₂][–]-Anionen, die in Kristallen des prominenten Beispiels Tl[Ag(CN)₂] vorliegen, sind schematisch in Formel **17** wiedergegeben. Eine detaillierte Raman-Untersuchung dieser Verbindung hat mit Linien für die ν(Ag–Ag)-Schwingungen im Bereich $\tilde{\nu} = 75$ –125 cm^{–1} (bei 80 K) eine schwache, aber signifikante Bindung zwischen den Silberatomen angezeigt.

Dieser Befund wurde durch Extended-Hückel-Rechnungen unter Verwendung von relativistischen Parametern für alle Atome für das Dimer, Trimer und Pentamer [[Ag(CN)₂]_n]^{n–} (n = 2, 3, 5) als Modellsegmente der Anionenketten im Kristall bestätigt. Für geeignete Konformationen wurden für die Minima der entsprechenden Potentialkurven Bindungsenergien von 0.13, 0.6 und 0.7 eV gefunden.^[80]

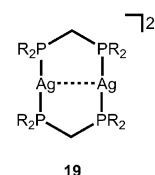
Einer Kristallstrukturanalyse zufolge sind die vom Makrocyclus **18a** koordinierten Silberatome auf einer Seite des schalenförmigen Liganden angeordnet, sodass – wie in **18b** schematisch dargestellt – Ag...Ag-Kontakte (3.126(1) Å) zwischen den Böden zweier Schalen gebildet werden können. Festkörper-Raman-Untersuchungen an diesem Komplex (mit Triflatgegenionen) zeigten bei einer Laseranregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 514.5$ nm neue Banden im Bereich $\lambda_{\text{em}} = 55$ –174 nm, die den

Ag...Ag-Streckschwingungen zugeordnet wurden. Detaillierte Zuordnungen waren wegen der Komplexität der Struktur mit drei verschiedenen Lagen an vierfach koordinierten Silberatomen nicht möglich. Die Unterstützung durch die Gegenionen ist nicht sicher. Die Verbindung ist lumineszierend ($\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 410, 460$ und 485 nm).^[81] Ähnliche Kontakte wurden auch für Dimere mit anderen flachen Makrocyclen diskutiert, aber auch hier herrscht Unklarheit bezüglich der Rolle der Gegenionen.^[60]



Eine Raman-Untersuchung einer unterstützten argentophilen Wechselwirkung wurde für die in Formel **19** gezeigten cyclischen Dikationen durchgeführt, die mit 1,3-ditertiären Phosphanliganden gebildet werden. In Kristallen des Salzes mit dem nichtkoordinierenden Hexafluorophosphatanion und R = Me betragen die Ag...Ag-Abstände 2.936(1) und 2.960(1) Å (für zwei unabhängige Moleküle), was auf eine deutliche Bindung schließen lässt. Entsprechend wurde eine ν(Ag–Ag)-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 75$ cm^{–1} (Kraftkonstante $F = 0.18$ mdyne Å^{–1}) gefunden, die wiederum argentophile Wechselwirkungen anzeigt. Im Unterschied dazu wird mit Bromid als koordinierendem Anion der Ag–Ag-Abstand auf 3.605(2) Å verlängert, und die Raman-Linie ist nach $\tilde{\nu}(\text{Ag–Ag}) = 49$ cm^{–1} verschoben (geschätzte Kraftkonstante 0.030 mdyne Å^{–1}).^[82]

In einer späteren Arbeit über das Kation **19** mit R = Cyclohexyl und Trifluormethansulfonat oder Hexafluorophosphat als Anionen wurden von Che et al. ähnliche Raman-spektroskopische Daten erhalten (in Acetonitril und mit $\lambda_{\text{exc}} = 273.9$ nm): $d(\text{Ag} \cdots \text{Ag}) = 2.948$ Å, $\tilde{\nu}(\text{Ag–Ag}) = 80$ cm^{–1}, $F = 0.203$ mdyne Å^{–1}. Diese Arbeit hat die frühere Vermutung bestätigt, dass eine gute Korrelation zwischen dem Abstand d und der Kraftkonstanten F besteht. Da die Kraftkonstante für den entsprechenden Goldkomplex bei vergleichbarem Abstand (2.987 Å) deutlich größer ist ($\tilde{\nu}(\text{Au–Au}) = 88$ cm^{–1}; $F = 0.449$ mdyne Å^{–1}), geht man davon aus, dass in diesen speziellen Fällen die aurophilen Wechselwirkungen stärker sind als die argentophilen.^[65, 83]



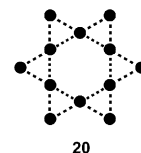
2.3. Thermische Kontraktion und negative lineare Kompressibilität

Die thermische Expansion kristalliner Materialien ist eine verbreitete physikalische Eigenschaft. Durch die inhärente Unharmonizität von Bindungsschwingungen nimmt der durchschnittliche Abstand zwischen paarweise gebundenen Atomen mit der Temperatur zu, und diese Zunahme spiegelt sich auf makroskopischer Ebene in einer Expansion wider

(positive thermische Expansion, PTE). Typische Expansionskoeffizienten α liegen bei 10^{-6} – 10^{-5} K $^{-1}$. Außergewöhnliche, aber technisch häufig genutzte Fälle von thermischen Expansionen nahe null sind selten und werden hauptsächlich bei spezifischen Legierungen angetroffen, wo die thermische Expansion durch magnetorestriktive Effekte ausgeglichen wird. Andere Beispiele sind Gitter mit flachen Energieprofilen für die Biegung von Valenzwinkeln wie für Si-O-Si in Quarz und Silikaten. Ein Schrumpfen oder Zusammenziehen der Dimensionen eines Materials beim Erhitzen (auch „negative thermische Expansion“, NTE genannt) ist ein deutlich selteneres Phänomen.^[84]

Extremfälle einer thermischen Expansion (TE) und auch einer NTE wurden kürzlich von Goodwin et al. für eine Gruppe von Trisilber(I)-hexacyanometalaten(III) gefunden. Der Effekt war so stark, dass für Fälle, in denen α um eine Größenordnung (10^{-4} K $^{-1}$) größer ist, die Begriffe „kolossale TE und NTE“ kreiert wurden; der Effekt wurde starken argentophilen Wechselwirkungen zugeschrieben. Kristalle von $[\text{Ag}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}]$ sind trigonal, Raumgruppe P31m (α -Po-Typ), und sie bestehen aus abwechselnd angeordneten Schichten aus Silberkationen und $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Anionen. Die Silberatome einer Schicht bilden ein Kagomé-Netz mit Ag...Ag-Abständen von ca. 3.4 Å (20), und die Cobalt-zentrierten Oktaeder liegen ober- und unterhalb der größten „Löcher“ in

diesen Kagomé-Netzen. Jeder Cyanidoligand fungiert als lineare Brücke zwischen einem Silber- und einem Cobaltatom: Ag-C≡N-Co (Abbildung 1, oben). Beim Erhitzen (20–300 K) verändern sich die Gitterparameter a (PTE) und c (NTE), wie in Abbildung 1 (unten) gezeigt und wie sowohl über Röntgen- als auch Neutronenbeugungsuntersuchungen nachgewiesen, drastisch. DFT-Rechnungen mit einem kleinen zusätzlichen Dispersionsterm (r^{-6}) haben gezeigt, dass argentophile Wechselwirkungen deutlich zur Bindung in den Kagomé-Netzen aus Silberatomen beitragen und die Schrumpfung bzw. die Expansion entlang den entsprechenden Kristallachsen unterstützen bzw. verhindern. Die isostrukturellen Kristalle von $[\text{Ag}_3\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}]$ verhalten sich genauso. Im Unterschied dazu zeigt die Grundstruktur mit Deuteriumkationen anstelle der Silberionen, $[\text{D}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}]$, eine völlig normale PTE. Dieser Befund untermauert die Bedeutung der metallophilen Bindung.^[85,86]



20

Für $[\text{Ag}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}]$ wurde bei Raumtemperatur und für einen Druckbereich bis zu 7.65 GPa außerdem das reziproke Phänomen, eine große „negative lineare Kompressibilität“ (NLK), beobachtet, begleitet von einem Phasenübergang. Für die a - bzw. die c -Achse wurden extrem große Kompressibilitätskonstanten $K_a = +115$ TPa $^{-1}$ bzw. $K_c = -76$ TPa $^{-1}$ gemessen (Abbildung 2). Zusammenfassend wurde in dieser Arbeit konstatiert, dass $[\text{Ag}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}]$ die stärksten bisher

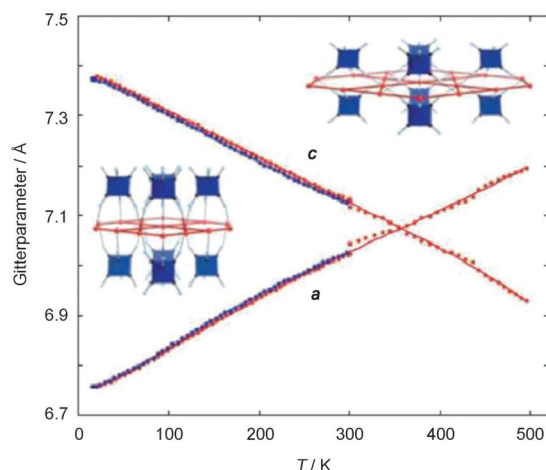
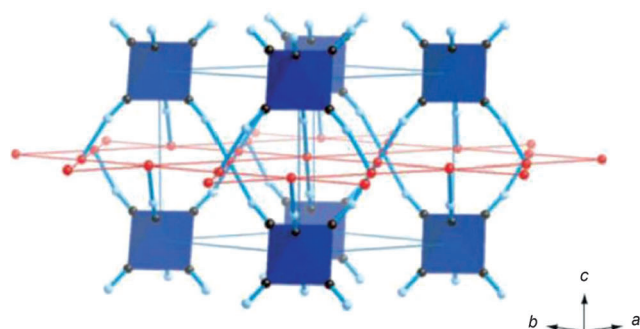


Abbildung 1. Das trigonale Gitter des $[\text{Ag}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}]$ -Gerüsts. Die $[\text{CoN}_6]$ -Oktaeder sind in Blau, die Silberatome des Gitters vom Kagomé-Typ in Rot dargestellt (oben). Die positive und negative thermische Ausdehnung entlang der a - bzw. c -Achse, mit übertrieben dargestellten Deformationen (unten; Lit. [84]).

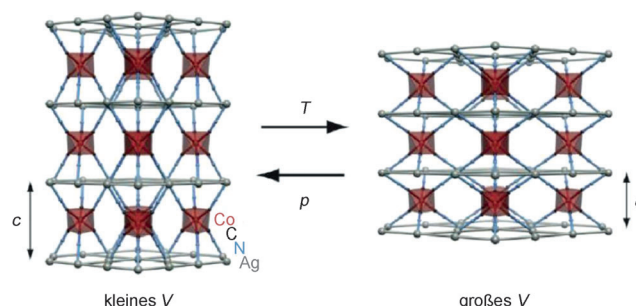


Abbildung 2. Große „negative Kompressibilität“ von $[\text{Ag}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}]$ (V = Volumen pro Formeleinheit, c = trigonale Achse, p = Druck, T = Temperatur; Lit. [87]).

beobachteten NTE- und NTK-Effekte zeigt, vergleichbar denen, die für festes Xenon gefunden wurden ($K_a = +130$ TPa $^{-1}$ bei 100 K). Diese Parallele unterstreicht die Bedeutung starker Dispersionskräfte in metallophilen Wechselwirkungen.^[87]

Ein ähnliches Konnektivitätsmuster findet man in Dicyanidoargentaten(I) einiger Seltenerdmetallkationen. Gut untersuchte Beispiele haben die allgemeine Formel $[\text{M}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ mit $\text{M} = \text{Eu}^{\text{III}}$ ^[88,89] und Tb^{III} ^[90]. Der einzige große Unterschied entsteht durch die höhere Koordinationszahl der Seltenerdmetallkationen (9 für Eu anstelle von 6 für Co), die durch die Addition von drei Wassermolekülen erreicht wird. Insgesamt sind die Silberatome wieder in planaren Kagomé-Netzen angeordnet, in denen jedes Silberatom argentophile Kontakte (z. B. Ag...Ag = 3.3346(5) Å für die Tb-Verbindung) mit vier anderen Silberatomen unterhält.

Jedes Silberatom steht außerdem im Zentrum einer linearen NC-Ag-CN-Einheit, die die Eu/Tb-Atome in den Ebenen darüber und darunter verbindet. Die entsprechende Goldverbindung ist isostrukturell ($\text{Au}\cdots\text{Au} = 3.31(1) \text{ \AA}$), und auch gemischte Ag/Au-Systeme wurden untersucht.^[91] Alle Verbindungen dieser Reihe sind lumineszierend, und die Emission kann über eine Änderung der Zusammensetzung eingestellt werden.^[92,93] Soweit uns bekannt ist, wurde die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Kristallstrukturparameter und der photophysikalischen Eigenschaften bisher nicht detailliert untersucht.

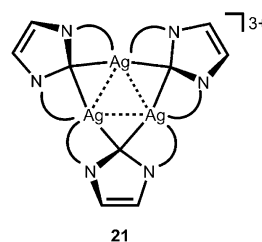
Ungewöhnliche thermische Expansionseigenschaften wurden auch für Kristalle von Silber(I)-pyrophosphonaten wie $[\text{Ag}_3(\text{pcp})(\text{pcpH})]$, mit pcp = Pyrocyclohexylphosphonat(2–), und $[\text{Ag}_3(\text{ptp})\text{CN}]$, mit ptp = Pyro-3-thienylphosphonat(2–), gefunden. Die Netzwerkstrukturen dieser Verbindungen zeigen Aggregate mit $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakten im Bereich $3.113\text{--}3.344 \text{ \AA}$, die für die anisotrope Temperaturabhängigkeit (50–298 K) der Gitterparameter und für die großen, mit denen von $[\text{Ag}_3\{\text{Co}(\text{CN})_6\}]$ vergleichbaren Expansionskoeffizienten verantwortlich gemacht werden.^[94]

Es ist bisher unklar, ob argentophile Kontakte beim ungewöhnlichen „Atmungsverhalten“ von porösen Metall-organischen Gerüstmaterialien (MOFs) wie den auf Silber(I)-3,5-bis(trifluormethyl)-1,2,4-triazolat (tz) basierenden MOFs („fluorous“ MOFs) eine Rolle spielen. Die Struktur enthält $\text{Ag}_4(\text{tz})_4$ -Cluster und zeigt positive und negative Expansionen für verschiedene Kristallachsen. Außerdem wird eine deutliche Expansion bei Absorption von Gasen wie N_2 beobachtet.^[95] Wie diese Verbindungen bildet auch Silber(I)-3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolat ein ausgedehntes Netzwerk über $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte mit anderen Liganden (Abschnitt 2.5.3).^[96]

2.4. NMR- und EPR-Spektroskopie

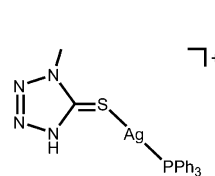
Die ungünstigen Kerneigenschaften des einzigen stabilen Goldisotops, ^{197}Au , $s = 3/2$, machen die ^{197}Au -NMR-Spektroskopie zu einer sehr mühsamen und ineffizienten Methode. Die aurophile Bindung wurde deshalb nie mit dieser Technik untersucht.^[97] Im Unterschied dazu hat Silber zwei Isotope ($^{107/109}\text{Ag}$) mit $s = 1/2$ und hoher Häufigkeit. Diese Voraussetzung sollte Chancen bieten, jedwede $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Bindung zumindest über Spin-Spin-Kopplungsphänomene zu charakterisieren, aber überraschenderweise wurden bisher nur sehr wenige diesbezügliche Untersuchungen durchgeführt. Catalano und Malwitz haben eine sehr detaillierte Analyse des dreikernigen Carbenkomplexes **21** mit seinen drei kleinen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abständen (durchschnittlich 2.724 \AA) präsentiert. Der NHC-Ligand trägt zwei 2-Pyridylmethylsubstituenten in den N,N' -Positionen, die in der Formel als bogenförmige Verknüpfungen zu den Silberatomen dargestellt sind. Das ^{13}C -NMR-Signal der Carben-Kohlenstoffatome zeigt alle erwarteten $^1J(^{107,109}\text{Ag}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungen, was mit signifikanten Wechselwirkungen zwischen den Silberatomen in Einklang ist.^[75]

Die ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurde von Karaghiosoff et al. zum Studium des Monomer-Dimer-Gleichgewichts des Komplexes $[\text{Ph}_3\text{PAg}(\text{L})]^+[\text{OSO}_2\text{CF}_3]^-$ mit L = Tetrazol-5-

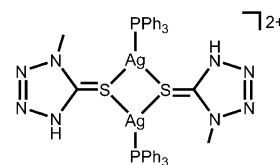


21

thion in CH_2Cl_2 (**22a** und **22b**) eingesetzt. Je nach Konzentration und Temperatur der Lösung liegt die Verbindung monomer oder assoziiert als Dimer vor. Für Monomere und Dimere werden bei -85°C getrennte Signale mit verschiedenen ^{107}Ag - ^{31}P -Kopplungskonstanten von $^1J = 417.5$ bzw. 318.5 Hz gefunden, was auf einen Wechsel der Koordinationszahl der Silberatome schließen lässt. Wie bereits oben erwähnt ist die Struktur der Dimere im Kristall bekannt und zeigt eine parallele, versetzte Kopf-Schwanz-Anordnung der gewinkelten P-Ag-S-Achsen, die einen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstand von $3.0287(6) \text{ \AA}$ zur Folge hat.^[78] (Man vergleiche mit **12a** mit SR anstelle von Cl).

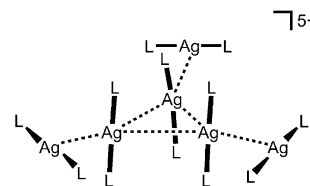


22a



22b

Von Eastland et al. wurden nach Bestrahlung mit ^{60}Co -Röntgenstrahlen (bei 77 K) EPR-spektroskopische Untersuchungen an Kristallen von Bis(imidazol)silber-Perchlorat (**23**; L = Imidazol) durchgeführt. Die sechskernigen Kationen dieser Verbindung haben eine ungewöhnliche D_3 -Symmetrie: Drei Silberatome bilden ein gleichseitiges Dreieck mit $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kanten von $3.493(1) \text{ \AA}$, und die drei N-Ag-N-Achsen stehen nahezu senkrecht zur Dreiecksfläche. Die restlichen drei zweifach koordinierten Silberatome sind über kurze $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte von $3.051(1) \text{ \AA}$ an das Dreieck gebunden, wobei deren N-Ag-N-Achsen gestaffelt zu denen des Dreiecks angeordnet sind. Man sollte beachten, dass alle sechs $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte nichtunterstützt sind und dass die Silberatome drei periphere und drei zentrale argentophile Bindungen bilden. Als diese Veröffentlichung erschien, war dies ein vorher noch nicht bekannter Fall einer argentophilen Bindung. Man beachte jedoch die große Ähnlichkeit mit der Struktur **6a** für eine Verbindung mit einem ganz anderen Satz von Liganden.^[98] Das durch die Bestrahlung von **23** erzeugte Radikal zeigt ein EPR-Signal mit einer Hyperfeinkopplung



23

zu drei $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$ - und sechs ^{14}N -Kernen, was eine Delokalisierung des zusätzlichen Elektrons über das Ag_3 -Gerüst in einem Orbital mit vorwiegend 5s-Charakter nahelegt.

2.5. Elektronenspektren

2.5.1. ESCA-Kriterien

Nachdem Röntgenbeugungsstudien der beiden kristallinen Formen von AgNO_3 gezeigt hatten, dass die bei Raumtemperatur stabile orthorhombische Phase die Silberkationen in Paare arrangiert enthält,^[2] wurde eine ESCA-Analyse durchgeführt, um Hinweise auf Ag-Ag-Wechselwirkungen zu erhalten.^[99] Eine Anomalie wurde für die 4d-Zustände gefunden, zu diesem Zeitpunkt konnten jedoch keine detaillierten Zuordnungen getroffen werden. Offensichtlich sind die Arbeiten auf diesem Gebiet seitdem nicht weitergeführt worden.

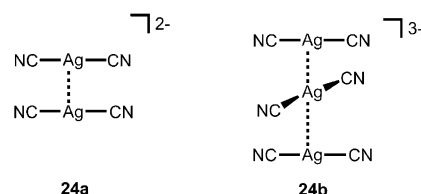
2.5.2. UV/Vis-Absorption

Die elektronischen Spektren von Silber(I)-Verbindungen im UV/Vis-Bereich wurden wegen der häufig auftretenden Photolumineszenz-Phänomene ausgiebig untersucht. Für eine große Zahl ein- und mehrkerniger Komplexe wurden als Basis für die Interpretation der faszinierenden Emissionseigenschaften der Verbindungen die Anregungsspektren aufgenommen. An dieser Stelle werden nur wenige Beispiele ausgewählt, die einen tieferen Einblick in die Natur der Ag...Ag-Wechselwirkungen im Grund- und angeregten Zustand gegeben haben. Liegen die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMOs) der Liganden günstig, werden die Absorptionsspektren hauptsächlich durch die individuellen elektronischen Zustände dieser Liganden und den zugehörigen Ligand → Metall-Ladungstransfer (LMCT)-Prozess bestimmt. Diese werden aber offenbar durch die Ag...Ag- (M...M)-Wechselwirkungen im Sinne eines Ligand → Metall → Metall-Ladungstransfers (LMMCT) nennenswert modifiziert.

In Abwesenheit solcher geeigneten Liganden basieren die Absorptions- und Emissionseigenschaften auf Metall → Metall-Ladungsübertragungen (MMCT): Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 erwähnt, sind die Kationen in Kristallen mit $[\text{H}_3\text{N-Ag-NH}_3]^+$ -Kationen und verschiedenen Anionen (ClO_4^- , NO_3^-) über kurze argentophile Kontakte zu Ketten zusammengelagert (**4**). Diese Materialien zeigen starke Lumineszenz bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$. In den Emissionsspektren sind die Banden sehr breit und rotverschoben in den Bereich $\lambda_{\text{em}} = 450\text{--}600 \text{ nm}$. Sind nur NH_3 -Liganden vorhanden, kann dies nicht vom angeregten Zustand des einkernigen Komplexes des Ag^+ -Kations ($4d^9 5s^1$) herrühren, für das schmale Banden bei höherer Energie zu erwarten wären. Das Phänomen wird deshalb auf die Bildung von Exzimeren $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{Ag-Ag}^*(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ oder $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{Ag-Ag}^*(\text{NH}_3)_2\text{-Ag}(\text{NH}_3)_2]^{3+}$ zurückgeführt, in denen die Bindung signifikant stärker ist als bei den ursprünglich argentophilen Kontakten.^[53]

Den überzeugendsten Nachweis einer nichtunterstützten argentophilen Bindung zwischen einkernigen Einheiten auf

der Basis von UV/Vis- und Lumineszenzspektroskopie lieferte die Gruppe um Patterson im Jahr 2000.^[100] Die Autoren untersuchten die Konzentrationsabhängigkeit von wässrigen und Methanol-Lösungen von $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$. Aus früheren Arbeiten von Mason wusste man, dass verdünnte wässrige Lösungen dieser Verbindungen UV-Absorptionen zeigen, die LMCT-Übergängen des monomeren Anions zugeordnet werden können.^[101,102] Ähnliche Befunde wurden für feste Filme aus $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ (bei 40 K) erhalten, in denen die Anionen durch die sperrigen und verzweigten Kationen getrennt sind, was jedwede Zusammenlagerung der Anionen unmöglich macht.^[102] Diese Übergänge sind bei niedrigen Konzentrationen ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) für die beiden Lösungsmittel Wasser und Methanol gleich. Die Auflösung ist viel niedriger als die für $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, was an der kleineren Spin-Bahn-Kopplung für Silber aufgrund kleinerer relativistischer Effekte ($\text{Ag} < \text{Au}$) liegt.^[100–102] Patterson et al. haben gefunden, dass die Absorptionen stark konzentrationsabhängig sind. Bei höheren Konzentrationen (bis zur Sättigungsgrenze von 0.80 M) tauchen verschiedene neue Peakmaxima auf, und diese Maxima verschieben sich von $\lambda_{\text{max}} = 200$ bis hin zu 270 nm . Außerdem folgen die Intensitäten nicht dem Beerschen Gesetz, was auf die Gegenwart von weit mehr als nur einer Spezies hindeutet. Diese Befunde werden durch das Lumineszenzverhalten der Lösungen untermauert. Bei niedrigen Konzentrationen sind wässrige Lösungen von $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ (und deren gefrorene Gläser bei tiefen Temperaturen) nicht lumineszierend, aber mit zunehmender Konzentration erscheinen in den Spektren Emissionsmaxima, die bis auf $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$ (bei 70 K) verschoben sind. Offensichtlich hängen beide Phänomene mit der Bildung von $[\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_n]^{n-}$ -Oligomeren zusammen. Für das Dimer und das Trimer ($n = 2, 3$; **24a,b**) wurden die Gleichgewichtskonstanten und die ΔG -Werte für die Assoziation berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Dimerisierung und noch mehr die Trimerisierung exergonische Prozesse sind. EH-Berechnungen verschiedener Modelldimere und -trimere (linear oder gewinkelt, auf Lücke stehend oder auf Deckung) ergaben Ag...Ag-Bindungsenergien von 21.0 und 29.5 kJ mol^{-1} , die beide kleiner sind als die für die entsprechenden Oligomere $[\{\text{Au}(\text{CN})_2\}_n]^{n-}$ (28.8 und 34.1 kJ mol^{-1}). Bemerkenswerterweise ist sowohl für die Silber- als auch für die Goldspezies jede Bindung im Trimer stärker als die Bindung im Dimer. Diese Ergebnisse belegen die metallophile Bindung im Grundzustand, in Einklang mit verschiedenen aktuellen Beschreibungen, die aufgrund von relativistischen Effekten eine stärkere Beteiligung von Ag/Au-s-Orbitalen an der Bindung fordern.^[103,104]



Auch wenn bisher keine entsprechenden spektroskopischen Daten vorliegen, sollte erwähnt werden, dass es überzeugende Hinweise dafür gibt, dass $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Ionen auch in

ionischen Flüssigkeiten wie dem 1-Ethyl-3-methyl-imidazoli-umsalz assoziiert sind. Die kristallisierte Schmelze (Fp. 73 °C) enthält leicht gefaltete Ketten aus Anionen mit 3.226(1) Å langen argentophilen Kontakten. Benachbarte Anionen zeigen eine nahezu senkrechte Orientierung (**17**).^[105]

Ähnliche Situationen, aber mit sehr viel kleineren Aggregaten, entstehen beim Dotieren von Alkalimetallhalogenidkristallen mit $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen. In einem KCl-Wirtgitter können die Gastanionen Paare oder Dreiergruppen mit verschiedenen Anordnungen bilden, die über argentophile Kontakte gebunden sind. Diese Einheiten führen zu diversen UV/Vis-Merkmalen, und durch Anregung in verschiedenen Spektralbereichen der Absorption kann ein genauso breiter Bereich von Emissionsspektren erzeugt werden. Dies kann als „Exziplex-Tuning“ der Lumineszenz dieser Materialien über einen Bereich von mehr als $\tilde{\nu} = 18000 \text{ cm}^{-1}$ bezeichnet werden. Die Energiecharakteristik wurde mithilfe von Ab-initio-Rechnungen interpretiert, deren Ergebnisse der Breite der Peaks, dem Fehlen einer Feinstruktur und den großen Stokes-Verschiebungen durch die Annahme verschiedener $[\text{Ag}(\text{CN})_2]_n^{n-*}$ -Exzimer- und Exziplexgeometrien Rechnung tragen.^[106]

Alkoholische Lösungen der oben erwähnten Komplexe vom Typ $[(\text{NHC})\text{AgCl}]$,^[70] die im Festkörper als Dimere vorliegen (**14b**), zeigen UV/Vis-Absorptionen bei $\lambda = 240\text{--}235 \text{ nm}$, die auf der Basis von berechneten HOMO-LUMO-Abständen MLCT-Prozessen zugeschrieben wurden (LUMO = niedrigstes unbesetztes Molekülorbital). Da bisher noch nicht gezeigt werden konnte, dass diese Dimerisierung in Lösung aufrechterhalten wird, bleibt unklar, ob metallophile Wechselwirkungen involviert sind. Lösungen im Glaszustand (EtOH/MeOH bei 77 K) lumineszieren ebenfalls ($\lambda_{\text{max}} = 483, 527, 580 \text{ nm}$ für Ag; 427, 529, 575 nm für Au, bei Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 244 \text{ nm}$).

Die UV/Vis-Spektroskopie wurde auch für die Charakterisierung ligandunterstützter argentophiler Wechselwirkungen in den dimetallischen Komplexdikationen **19** (R = Cyclohexyl) herangezogen.^[65] Die Absorptionsmaxima der PF_6^- - und CF_3SO_3^- -Salze (in CH_2Cl_2) bei $\lambda_{\text{max}} = 266 \text{ nm}$ werden einem $4d\sigma^* \rightarrow 5p\sigma$ -Übergang zugeordnet, wobei ein $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -gebundenes Exzimer entsteht. Eine leichte Verschiebung nach $\lambda_{\text{max}} = 261 \text{ nm}$ wird auf die Koordination von Solvatmolekülen an die Silberatome zurückgeführt. Der entsprechende Wert $\lambda_{\text{max}} = 277 \text{ nm}$ für das Goldanalogon zeigt wieder einen signifikanten Unterschied der $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ - und $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Bindungen auf.

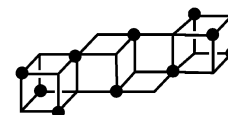
2.5.3. Photolumineszenz

Seit langem ist bekannt, dass Silbersalze bei UV-Anregung im festen Zustand und besonders bei tiefen Temperaturen starke Lumineszenz zeigen.^[107] Über mehrere Jahrzehnte hinweg haben sich die Anzeichen verdichtet, dass dieses Phänomen für Festkörperstrukturen mit kurzen Kontakten zwischen Silberkationen (siehe Einleitung) besonders verbreitet und ausgeprägt ist. Das heißt jedoch nicht, dass dieses Strukturdetail notwendigerweise für alle Lumineszenzphänomene bei Silberverbindungen verantwortlich ist. Spezifische Geometrien und geeignete Ligandkombinationen

können ebenfalls zu starker Lumineszenz ganz anderen Ursprungs führen.

Die Lumineszenz diskreter molekularer Silberkomplexe im Gaszustand oder in Lösung ist weit weniger häufig. Das erste Beispiel war vermutlich der von Vogler und Kunkely^[108] beschriebene vierkernige Cluster aus vier Chlorido(trimethylphosphit)silber(I)-Molekülen, $[\{(\text{MeO})_3\text{PAgCl}\}_4]$. Bei $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$ zeigen eingefrorene Toluol-Lösungen ($7.63 \times 10^{-4} \text{ M}$, 77 K) dieser Verbindung eine starke Emission bei $\lambda_{\text{em}} = 483 \text{ nm}$, die intramolekulare Übergängen nach erfolgter $\text{Ag}_4 \rightarrow \text{Ag}^*(\text{Ag}_3)$ -Anregung im tetraedrischen Cluster der Metallatome (**12b**, R = OMe) zugeschrieben wurde. Die für die stark rotverschobene Emission verantwortlichen Energieniveaus können mithilfe eines einfachen Molekülorbital(MO)-Diagramms qualitativ erfasst werden.^[109]

Es ist eine große Zahl an Strukturen vierkerniger Komplexe $[\{\text{R}_3\text{PAgX}\}_4]$ bekannt. Die Aggregationsform des Ag_4X_4 -Gerüsts variiert zwischen einem fast regulären Würfel und einem „quadrangularen Stern“; beide Typen bestehen aus sich durchdringenden, gleich bzw. verschieden großen Ag_4 - und X_4 -Tetraedern. Es scheint, dass die argentophilen Wechselwirkungen in den Silbertetraedern in allen diesen Varianten erhalten bleiben und einen bedeutenden Beitrag zur Stabilität der Tetramere leisten.^[110,111] Ag_nX_n -Gerüste liegen auch in komplexeren Aggregaten vor und werden für die intensive Lumineszenz derartiger Systeme verantwortlich gemacht. Als Beispiel ist das Anion **25** von $(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ag}_{10}\text{Br}_{12}(\text{CN})_2]$ gezeigt. Seine starke blaue Lumineszenz ($\lambda_{\text{exc}} = 397 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$) wird den verschiedenen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakten im Bereich von 3.190–3.591 Å zugeschrieben.^[112]



25

Die Literatur zur Lumineszenz von Silberverbindungen in Festkörpern ist enorm umfangreich und wächst rapide, da diese Forschung wegweisend für interessante Anwendungen in der Sensor- oder Phosphortechnologie sein könnte. Die Mehrzahl der Untersuchungen ist Koordinationspolymeren von Silber(I)-Komplexen gewidmet, die bei Anregung im Spektralbereich der maximalen Absorption eines ausgedehnten Ligandensystems starke Lumineszenz zeigen. In zwei- oder mehrkernigen Silberkomplexen derartiger Liganden mit kurzen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakten sind die Emissionen stark rotverschoben, und dieser Effekt wird mit „durch $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Wechselwirkungen beeinflusste“ LMCT-Prozessen plausibel gemacht (LMMCT).^[113–117] Die starke Temperaturabhängigkeit von Emissionsmaximum und -intensität eines Komplexes mit vielen argentophilen Kontakten ist in Abbildung 3 gezeigt. Der Effekt wird stärkeren argentophilen Wechselwirkungen bei tieferen Temperaturen zugeschrieben.^[113]

Ähnliche Befunde wurden für das Silber(I)-2-mercaptotricotinatanion $[(\text{mna})\text{Ag}]^-$ erhalten, dessen Ammoniumsalz im festen Zustand ein Hexamer $[(\text{mna})_6\text{Ag}_6]^{6-}$ mit sechs intramolekularen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakten bildet. Die Konnektivität ist schematisch in Formel **26** gezeigt. Diese Kontakte werden durch Addition von $[\text{Zn}(\text{phen})]^{2+}$ -Kationen (phen = Phenanthrolin), die über die terminalen Carboxylatgruppen an den sechskernigen Cluster angelagert werden, modifiziert,

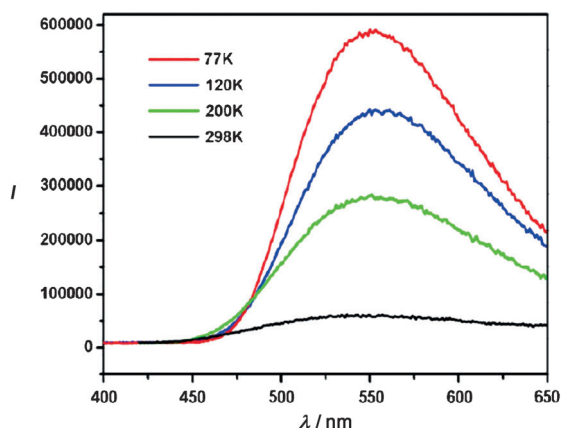
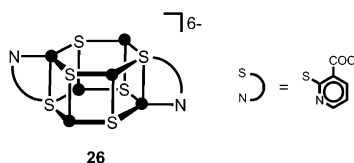
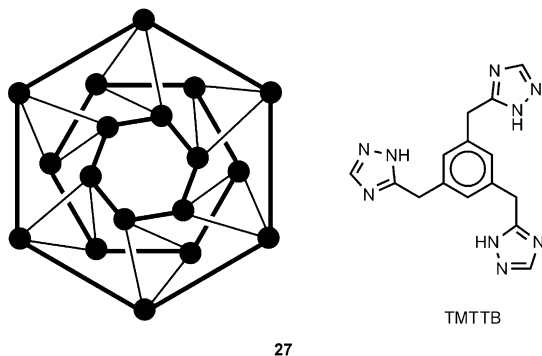


Abbildung 3. Temperaturabhängigkeit der Emissionsspektren von $[\text{Ag}_3(\text{BTC})(\text{pyz})(\text{H}_2\text{O})]$ mit BTC = Benzol-1,3,5-tricarboxylat und pyz = Pyrazol (Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 363 \text{ nm}$; Lit. [113]).

was zu signifikanten Änderungen der Emissionseigenschaften führt. Die Emissionsmaxima sind stark temperaturabhängig ($\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$: $\lambda_{\text{em}} = 551 \text{ nm}$ bei $298 \text{ K} \rightarrow 571 \text{ nm}$ bei 77 K für $[(\text{L})\text{Ag}_6]^{6-}$; $\lambda_{\text{em}} = 544 \text{ nm}$ bei $298 \text{ K} \rightarrow 565 \text{ nm}$ bei 77 K für $[(\text{L})\text{Ag}_6\{\text{Zn}_2(\text{phen})_2\}]^{2-}$) und gewinnen mit sinkender Temperatur an Intensität. Dieser Effekt wird der graduellen Verkürzung der $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte bei tieferen Temperaturen zugeschrieben.^[118–120]

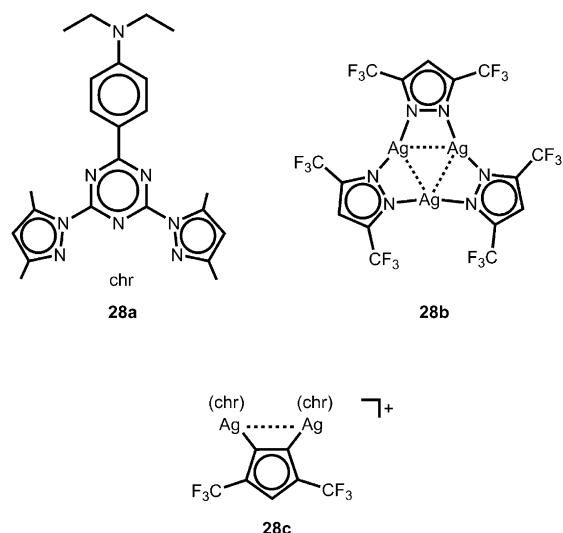


Ein besonders interessanter achtkerniger Silber(I)-Komplex, $[\text{Ag}_{18}(\text{TMTTB})_{12}](\text{NO}_3)_{18}(\text{H}_2\text{O})_{30}$, wurde über eine Hydrothermalreaktion von AgNO_3 mit 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(triazol-1-ylmethyl)benzol (TMTTB) (assistent durch Phthalsäure) erhalten. Die 18 Silberatome sind alle homoleptisch zweifach von Triazol-Stickstoffatomen koordiniert und bilden drei Sechsecke, die über die trifunktionalen Benzoleinheiten ober- und unterhalb der Schicht aus Silberatomen zusammengeheftet sind. Das (Liganden)-(Silberatome)-(Liganden)-„Sandwich“ hat sechsfache Symmetrie (**27**). Die vielen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte zwischen den sechsgliedrigen Ringen sind $3.403(6) \text{ \AA}$ lang. Die Verbindung zeigt starke Lumineszenz, und die Emissionsintensität nimmt zu, wenn die Temperatur von 298 auf 50 K gesenkt wird ($\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$,



$\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$, bei 50 K). Dieser Effekt wird der Zunahme der $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte bei tiefer Temperatur zugeschrieben.^[116]

Eine konzentrationsabhängige Emission wurde für eine Verbindung gefunden, die aus einem Chromophor (chr) **28a** und dem dreikernigen Silber-3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid $[\text{Ag}_3(\text{pyr})_3]$ (**28b**) hergestellt wurde. Kristalle dieses Produkts zeigen ein zweikerniges Kation, in dem die beiden (chr) Ag -Einheiten von einem pyr-Liganden überbrückt sind, und das Gegenion ist ein fünfkerniger Cluster $[\text{Ag}_5(\text{pyr})_6]^-$ mit einer quasi-quadratisch-pyramidalen Konfiguration. Im Kation **28c** liegt ein halbverbrückter $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakt mit einem Abstand von $3.089(9) \text{ \AA}$ vor, und im Anion (nicht gezeigt) beträgt der kleinste derartige Abstand $3.222(3) \text{ \AA}$. Lösungen in Acetonitril sind stark lumineszierend ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$) mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$ bei hoher Konzentration, aber bei $\lambda_{\text{em}} = 460 \text{ nm}$ bei hoher Verdünnung. Bei Konzentrationen dazwischen sind beide Maxima vorhanden. Die Lumineszenz der Kristalle ist temperaturabhängig, nimmt bei Herabsetzen der Temperatur von 180 auf 4 K drastisch an Intensität zu und wird dabei von $\lambda_{\text{em}} = 590$ auf 565 nm deutlich bathochrom verschoben. Wegen der stark unterschiedlichen Lebensdauer der emittierenden Zustände (0.4 s gegenüber 96 ms bei 77 K) kann bei Abschalten der UV-Anregung sowohl die grüne als auch die orangefarbene Emission mit bloßem Auge beobachtet werden (ein grünes Nachglühen nach Abklingen der orangefarbenen Emission). Diese Beobachtungen wurden mit einer Lockerung der $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte durch Solvation bei hoher Verdünnung und deren Stärkung bei tiefer Temperatur im Kristall erklärt.^[96]

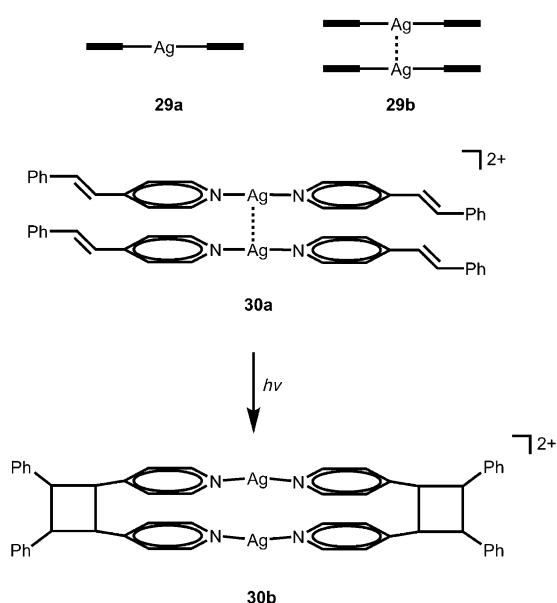


3. Ausgewählte Formen argentophiler Wechselwirkungen

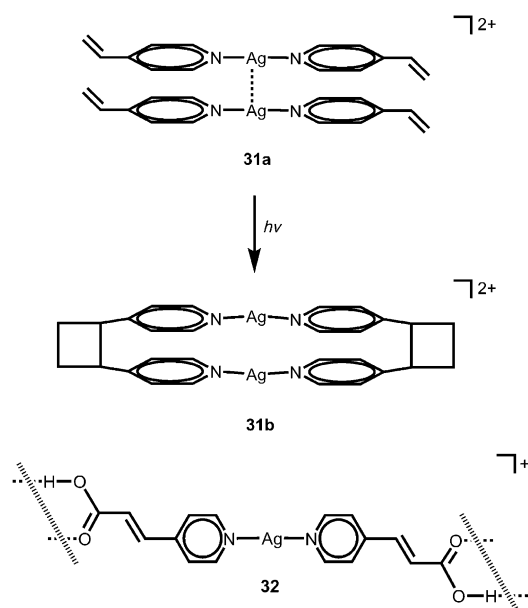
3.1. Nichtunterstützte $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte zwischen kurzen und langen Ketten von Silber(I)-Koordinationsverbindungen

Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 gezeigt, findet man ein-kernige Komplexe (Kationen oder Anionen) mit kettenarti-

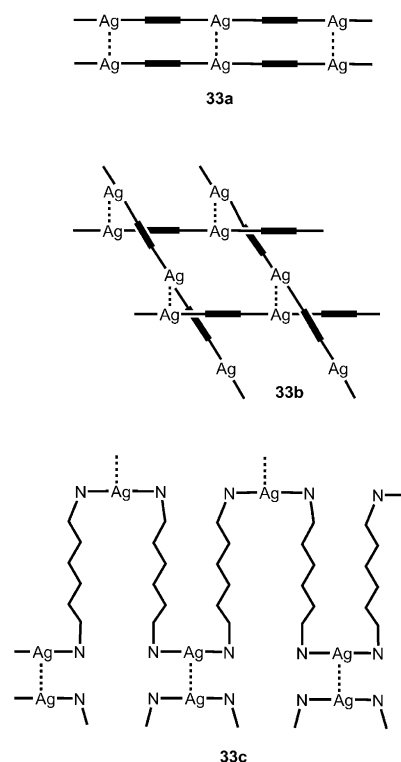
gen Liganden (**29a**) häufig in einer in **29b** wiedergegebenen Anordnung, in welcher der Ag...Ag-Kontakt die relative Platzierung der benachbarten Komponenten dirigiert. Dieser Einfluss eröffnet auch die Chance für die Nutzung dieser Anordnung für regioselektive Kupplungsreaktionen hauptsächlich in Festkörpern. Daher sind die kurzkettingen Kationen in Kristallen des 2:1-Komplexes von 4-Stilbazen und Silbertriflat mit Ag...Ag-Kontakten von 3.41 Å paarweise parallel angeordnet (**30a**). Dieser Abstand ist der kleinste aller Atome der beiden Kationen. Eine solche Argentophilie-induzierte Dimerisierung unterstützt die [2+2]-Photodimerisierung der olefinischen Einheiten im Liganden: Bei UV-Bestrahlung der Kristalle (!) dimerisieren die Liganden zu den entsprechenden Cyclobutanen (**30b**). Interessanterweise drängt diese Umlagerung die Silberatome weiter auseinander, da die flachen Olefin-Einheiten (sp^2 -Kohlenstoffatome) in abgewinkelte Cyclobutaneinheiten (mit sp^3 -Kohlenstoffatomen) übergehen.^[121]



Diesem Konzept folgend konnte auch mit 4-Vinylpyridin und $AgClO_4$ ein 2:1-Komplex erhalten werden (**31a**). Im Kristall bilden die Kationen wieder Dimere über Ag...Ag-Kontakte, und diese Anordnung bringt die freien Vinylgruppen in unmittelbare Nachbarschaft. UV-Bestrahlung führt zu einer [2+2]-Cycloaddition (**31b**).^[122] In zwei verschiedenen Untersuchungen wurden 4-Pyridylacrylsäure und ihr Methyl ester und Amid für die Bildung von 2:1-Komplexen mit $AgNO_3$ eingesetzt. Die Kristallstrukturen der Produkte zeigten, dass die Kationen (**32**, nur eine Kette ist gezeigt) ebenfalls ausgerichtet und über Ag...Ag-Kontakte (3.46 Å) verbunden sind. UV-Bestrahlung führt in fast 100 % Ausbeute zu den erwarteten [2+2]-Cycloadditionen.^[123] Mit 3-Pyridylacrylsäure als Ligand und $AgBF_4$ oder $AgClO_4$ folgen die Strukturen der Kationen demselben Prinzip und bilden Zickzack-Ketten mit starken Wasserstoffbrücken zwischen den endständigen Carboxygruppen [die Ag...Ag-Kontakte liegen bei 3.32–3.44 Å]. Die photochemische [2+2]-Cycloaddition wurde über NMR-spektroskopische Untersuchungen an den Produkten gezeigt.^[124]



Silberatome, die in einer Kette durch α,ω -difunktionale Einheiten voneinander getrennt sind, bilden oft argentophile Kontakte mit benachbarten Ketten unter Bildung von leiterartigen Aggregaten. In Abhängigkeit von der Struktur und der Flexibilität des Abstandhalters können die Ketten fast parallel verlaufen (**33a**), sich kreuzen (**33b**) oder sich zu helikalen Anordnungen verdrehen. Beispielsweise sind die aus $AgNO_3$ und Ethylendiamin gebildeten polykationischen Ketten zu Netzwerken mit einem rautenförmigen Muster verflochten, wobei jede Kettenkreuzung zu einem Ag...Ag-Kontakt von durchschnittlich 3.1 Å führt.^[125] Mit längeren Alkandiyolketten wie in 1,6-Diaminohexan sind die Ketten



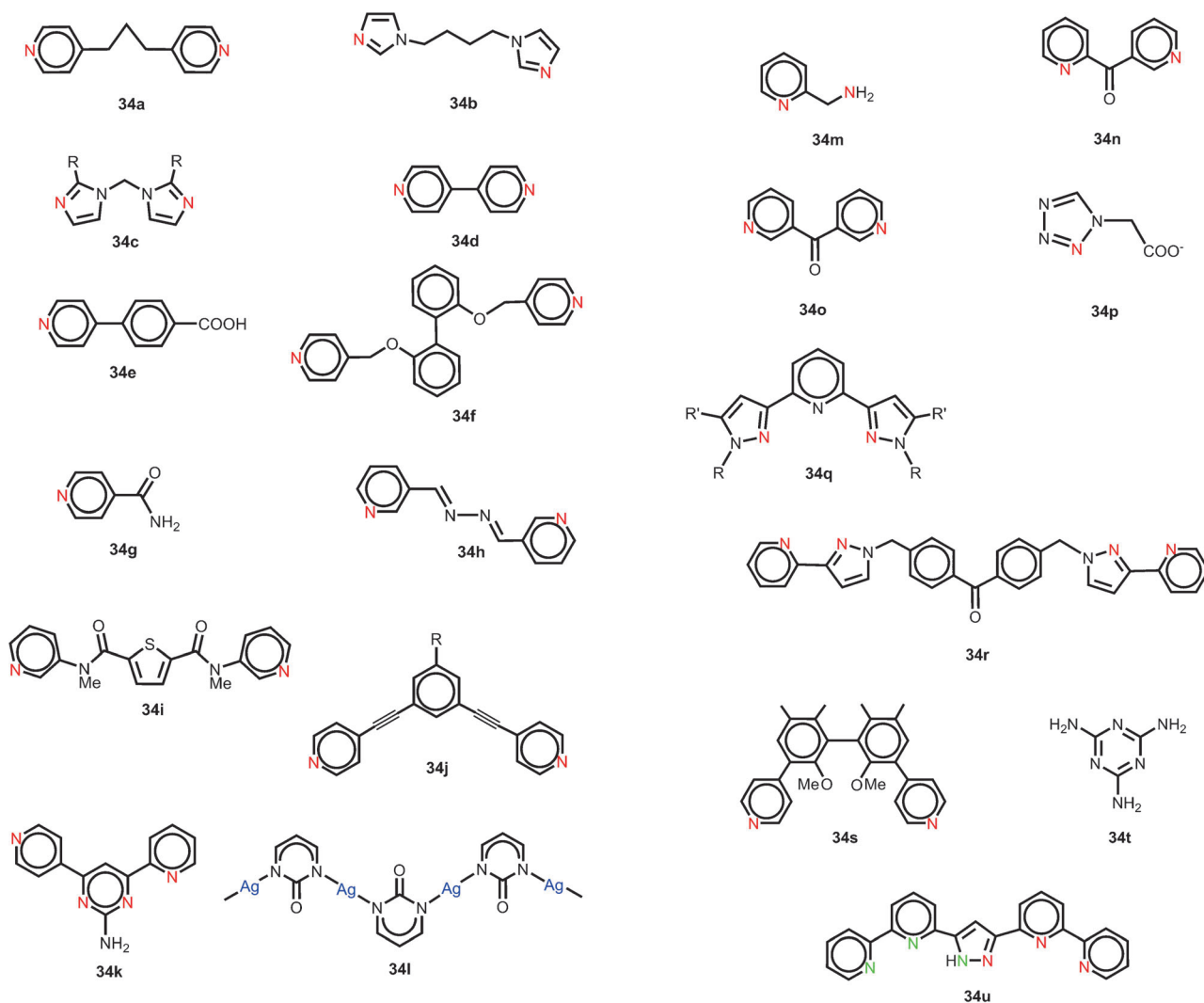
gewunden, mit Ag...Ag-Kontakten, die abwechselnd zu unterschiedlichen Nachbarketten gebildet werden (**33c**; ohne Kationenladung und Anionen).^[126]

Diese Organisationsprinzipien sind für eine große Gruppe von Verbindungen ungefähr gleich. Deshalb sind in den Formeln **34a–o** nur die Liganden gezeigt und die Donoratome farbig markiert. Diese Auswahl zeigt die enorme strukturelle Vielfalt dieser Systeme, die immer zumindest zu einem großen Teil auf argentophilen Kontakten basiert.

1,3-Bis(4-pyridyl)propan (**34a**) reagiert mit Silbersalzen zu Produkten mit schlangenähnlichen kationischen Ketten. Diese Ketten lagern sich über Ag...Ag-Kontakte (3.06 Å) zu gewellten Schichten zusammen, aber in Abhängigkeit von der Natur der Anionen und der Gegenwart von Solvatmolekülen können benachbarte N-Ag-N-Einheiten auch gegeneinander verschoben sein, wodurch die Ag-Atome näher an die Stickstoffatome rücken, und die Ag...Ag-Abstände aufgeweitet werden (auf 3.5 Å). Die Verbindungen sind im festen Zustand stark lumineszierend ($\lambda_{\text{exc}} = 230 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 382 \text{ nm}$).^[127] Experimente zur wechselseitigen Umwandlung von Perchlorat und Hexafluorophosphat, von denen ersteres weniger Ag...Ag-Kontakte zeigt, wurden als Beleg für den

starken Einfluss dieser Kontakte auf die intermolekulare Anordnung gewertet.^[128] Analoge Phänomene wurden für Liganden, in denen zwei Imidazole über eine Butandiyllkette verbunden sind, beobachtet (**34b**). Mit AgClO₄ bilden sich helikale Ketten mit alternierenden Ligand-Metall-Einheiten, und diese Ketten treten über kurze Ag...Ag-Kontakte von 2.966(1) Å paarweise zusammen.^[129] Mit dem weniger flexiblen Di(2-methylimidazol-1-yl)methanliganden (**34c**; R = Me) und Silbernitrit bilden sich Zickzack-Ketten mit kurzen Ag...Ag-Kontakten zwischen den Ketten (2.9187(9) Å), die sich weiter zu gewellten Schichten zusammenlagern. Die entsprechende Verbindung mit dem unsubstituierten Di(imidazol-1-yl)methanliganden (**34c**; R = H) und Triflat-anionen zeigt ähnliche Zickzack-Ketten, aber diese sind „eine-oben/eine-unten“ miteinander verwoben (Typ **33b**), und an den Kreuzungspunkten betragen die Ag...Ag-Kontakte 3.121(1) Å. Beide Verbindungen sind nur schwach lumineszierend.^[130]

Die mit 4,4'-Bipyridyl (**34d**) und Silberkationen in Gegenwart von Carboxylat- und Sulfonatanionen gebildeten Ketten sind leiterförmig (**33a**) oder sogar als doppelte Leitern angeordnet, in denen die Ag...Ag-Kontakte von 3.299(1) Å



die Sprossen bilden.^[131] Die Anordnung der kürzeren Ketten, die bei Verwendung von sowohl 4,4'-Bipyridyl (**34d**) als auch von 4-(4-Pyridyl)benzoesäure (**34e**) im Verhältnis 1:2 gebildet werden, ist ähnlich, mit Ag...Ag-Kontakten von 3.376(2) Å.^[132] Bis-terminale Pyridinliganden wurden weiter zu flexiblen Beispielen wie 2,2'-Bis(4-pyridylmethylenoxy)-1,1'-biphenyl (**34f**) ausgebaut. Die resultierenden polykationischen Zickzack-Ketten zeigen ähnliche argentophile Wechselwirkungen zwischen den Strängen.^[133] Über Wasserstoffbrücken zwischen den terminalen Carboxamidgruppen von Isonicotinamidmolekülen (**34g**) gebildete Dimere können auch als *N,N'*-difunktionale Liganden fungieren, und es werden entsprechend Ketten gebildet. Die Ag...Ag-Kontakte zwischen diesen Ketten sind 3.47(1) Å lang, müssen aber als durch die Sulfonatgruppen der 2,6-Naphthalindisulfonat-Anionen beeinflusst angesehen werden.^[134]

1,4-Di-3-pyridyl-2,3-diazabuta-1,3-dien (**34h**) wurde als rigiderer α,ω -Linker für Silberkationen mit Methylsulfonat- oder Hexafluorophosphatanionen eingesetzt. Die polykationischen Zickzack-Ketten sind periodisch durch Ag...Ag-Kontakte von 3.1402(8) und 3.259(1) Å fusioniert.^[135,136]

Das eindimensionale, multikationische, doppelsträngige Koordinationspolymer, das aus AgPF₆ und dem Thiophenliganden **34i** gebildet wird, hat Ag...Ag-Kontakte zwischen den Ketten von 3.176(2) Å. Im Unterschied dazu liefert die Reaktion des gleichen Liganden mit 4-Pyridyl- anstelle von 3-Pyridylendgruppen mit AgNO₃ dikationische Dimetallamakrocyclen mit transannularen Ag...Ag-Kontakten von 3.140(1)/3.038(1) Å (zwei unabhängige Heterocyclen im Kristall). Diese Makrocyclen sind über Ag...Ag-Kontakte weiter zu Ketten aggregiert mit Ag-Ag-Abständen von 3.48 Å. In den entsprechenden Trifluoracetat- und Triflatverbindungen haben die Anionen Ag...O-Kontakte, welche die transannularen Ag...Ag-Abstände auf 3.3265(6) bzw. sogar 3.42/3.60 Å (zwei unabhängige Moleküle) vergrößern.^[137]

Ketten, die aus dem starren, V-förmigen Liganden **34j** (mit R = Ome) und AgOSO₂CF₃ gebildet werden, sind ebenfalls durch kurze Ag...Ag-Kontakte von 3.1500(8) Å verbunden, aber mit anderen Anionen (BF₄, PF₆, NO₃) unterscheidet sich die Organisation der Ketten, und nicht immer werden kurze Kontakte gebildet.^[138] Ag...Ag-Abstände von 3.084(3) Å wurden auch an den Kreuzungspunkten mehrkerniger Ketten in den Komplexen von AgNO₃ mit dem multifunktionalen 4-(2-Pyridyl)-6-(4-pyridyl)-2-aminopyrimidin (**34k**) beobachtet.^[139]

Silber(I)-2-pyrimidinolat (**34l**) bildet Bänder mit weit voneinander entfernten Silberatomen. Diese Bänder sind im Kristall jedoch so gestapelt, dass sich nach oben und nach unten Ag...Ag-Kontakte von 3.302(1) Å bilden. Die Stapel sind zusätzlich über Wasserstoffbrücken unter Beteiligung von Hydratwassermolekülen verbunden.^[140] Eine ähnliche Stapelung wurde auch in Kristallen des Komplexes von 3-Aminomethylpyridin (**34m**) mit Silber(I)-triflat sowie zwei Bipyridinhilfsliganden gefunden (zwei Ag...Ag-Kontakte von 3.0846(3) Å).^[141]

Kettenartige Koordinationspolymere können durch Ag...Ag-Wechselwirkungen zwischen den Ketten eine helikale Struktur bilden, welche die Silberzentren eng zusammen

bringt. Ein Beispiel wurde in Kristallen von [(L)Ag]O-SO₂CF₃, mit L = 2-Pyridyl-3-pyridylmethanon (**34n**), gefunden. In zwei polymorphen Formen sind die Kationen zu *P*- und *M*-helikalen Ketten mit Ag...Ag-Abständen innerhalb der Helices von 2.998 Å zwischen jedem zweiten Silberatom der Kette assoziiert. Die Anionen sind zwischen den Helices eingebaut.^[142] Mit L = Di(3-pyridyl)methanon (**34o**) als Ligand für AgNO₃ zeigen die Kristalle dagegen statt intrahelikaler Ag...Ag-Kontakte solche zwischen den Helices (3.201 Å).^[143] In Fortführung dieser Untersuchungen wurde gezeigt, dass die Reaktionen von **34o** mit Silberperfluorcarboxylaten AgOC(O)C_nF_{2n+1} (*n* = 1, 2, 3) zu kationischen Metallamakrocyclen [Ag(L)]₆⁶⁺ mit hexagonaler Symmetrie führen. Diese Makrocyclen lagern sich über Ag...Ag-Kontakte (3.07–3.31 Å) zu Röhren zusammen, die mit den Anionen und den Lösungsmittelmolekülen gefüllt sind.^[144] Interhelikale Ag...Ag-Wechselwirkungen (2.9996(8) und 3.3595(8) Å, bei denen jedes zweite Silberatom einer Kette mit einer anderen Nachbarkette unter Bildung einer Schichtstruktur in Wechselwirkung tritt, wurden in Kristallen von Silbertetrazol-1-yl-acetat (Ligand: **34p**) gefunden, die eine starke grüne Lumineszenz zeigen (λ_{exc} = 372 nm, λ_{em} = 540 nm).^[145] Helikale Strukturen mit Ag...Ag-Kontakten innerhalb der Kette (2.889(1) und 3.040(1) Å) wurden auch für Silberkomplexe mit dem 2,6-Bis(5-pyrazolyl)pyridinliganden **34q**, mit R = *i*Pr und R' = Me, gefunden. Das Pyridin-Stickstoffatom ist nicht an Silber koordiniert.^[146]

Ein faszinierendes „Tripelhelix-Doppelhelikat“ wurde in einer Untersuchung mit dem Liganden **34r** (L) gefunden. In einer sich wiederholenden [(L)₂Ag₂]²⁺-Einheit sind die beiden Silberatome an den Enden der beiden Liganden *N,N'*-chelatisiert und werden in einer Doppelhelikatstruktur vierfach koordiniert. Diese Einheiten sind an beiden Enden über Ag...Ag-Kontakte (2.99 Å; Typ **1c** oder **17**) unter Bildung einer helikalen Kette verbunden. Schließlich winden sich drei dieser Ketten um ein zentrales Gerüst aus Anionen unter Bildung eines dreifach helikalen Zopfs. Strenggenommen kann diese Anordnung auch als ein Vertreter des Typs **35b** mit vierfach koordinierten Silberatomen bezeichnet werden.^[147] Komplexe helikale Anordnungen mit verschiedenen Verdrehungen der zentralen Bindungen des Bipyridylgrundgerüsts wurden auch für den 3,3'-Di(4-pyridyl)-1,1'-biphenylliganden **34s** gefunden. Dessen 1:1-Kombination mit AgNO₃, AgClO₄ oder AgPF₆ führt zu homochiralen Koordinationspolymeren, die sich zu zwei-, drei- bzw. vierfachen Helices zusammenfalten. Die zweifachen Helices sind über zwei verschiedene Arten von Ag...Ag-Kontakten (3.211(1) und 3.488(1) Å) zu sechsfachen Helices in einem chiralen dreidimensionalen Netzwerk vernetzt, während die drei- und vierfachen Helices paarweise unter Bildung einer Röhrenarchitektur assoziiert sind, die ebenfalls über argentophile Vernetzung zustande kommt. Für Einzelheiten sei der Leser wegen der Komplexität des Systems auf die Originalliteratur verwiesen.^[148]

Argentophile Wechselwirkungen zwischen schichtförmigen Koordinationspolymeren gibt es in Silber(I)-Komplexen mit Melamin (ma, **34t**) als trifunktionalem Abstandhalter. Diese Schichten findet man in Kristallen des Komplexes [NH₄Ag₃(ma)₂(suc)₂] mit Succinat (suc) als Gegenion

(Ag...Ag 3.184(1) Å).^[149] Ein ähnlicher Abstand (3.28 Å) wurde zwischen Schichten der Verbindung [Ag₂(tr₂ad)] [ClO₄]₂, mit tr₂ad = 1,3-Bis(1,2,4-triazol-4-yl)adamantan, gefunden. Das rautenförmige Gitter mit (4,4)-Topologie ist zur Schaffung dieser Kontakte dicht gepackt.^[150]

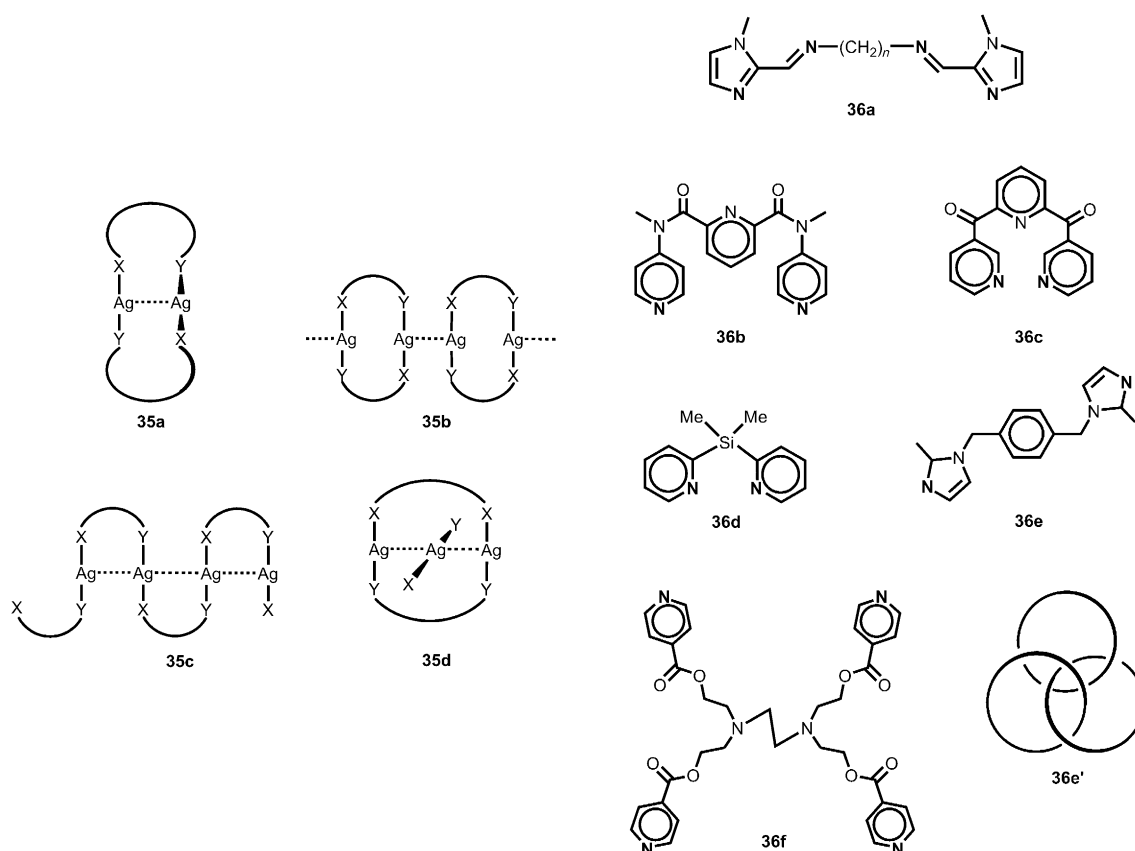
Ein Fall von nur „fernunterstützten“, aber besonders engen argentophilen Kontakten (2.88 und 2.93 Å) wurde mit dem Liganden 3,5-Bis(2-bipyridyl)pyrazol (LH, **34u**) gefunden. In einer gemischtmetallischen Verbindung der Zusammensetzung [Fe₂Ag₄(L)₄][BF₄]₆ werden die Eisen(III)-Kationen von zwei Bipyridylgruppen zweier unterschiedlicher Liganden chelatisiert (grüne N-Atome), während die andere Bipyridylgruppe jedes Liganden ein Silber(I)-Kation chelatisiert (rote N-Atome).^[151]

3.2. Nichtunterstützte Ag...Ag-Kontakte zwischen makrocyclischen Einheiten

In Makrocyclen mit mehr als zwei Silberatomen können die Metallatome transannulare Wechselwirkungen eingehen, vorausgesetzt der Ring ist klein genug, oder aber groß und flexibel. Die X-Ag-X-Achsen können dabei parallel oder verdreht mit verschiedenen Diederwinkeln X-Ag...Ag-X ausgerichtet sein (**35a**). Alternativ können sich rigidiere Metallacyklen über Ag...Ag-Kontakte zwischen den Ringen zusammenlagern (**35b**).^[152] (Es gibt auch noch die isomere Alternative **35c**, die Ag...Ag-Kontakte innerhalb der Ketten ermöglicht, aber hier sind diese Kontakte ligandunterstützt.) In diesem Abschnitt werden Beispiele für die Typen **35a,b**

gegeben, die als Isomere oder Polymorphe auftreten können. Es gibt auch Beispiele, in denen ein zusätzliches Silberatom zwischen die beiden Ring-Silberatome eingeschoben wird, sodass eine dreiatomige transannulare Brücke resultiert (**35d**). In den Formeln **36a–f** sind wieder nur die Liganden gezeigt, die die Metallacyklen bilden (Donoratome sind fettgedruckt).

Schiff-Base-Liganden vom Typ **36a** ($n = 2, 3$) bieten zwei terminale Koordinationsstellen, die bei Umsetzung mit AgClO₄ oder AgOSO₂CF₃ Silberkationen aufnehmen. Die 2:2-Komplexe haben makrocyclische Strukturen, die transannulare Ag...Ag-Kontakte (3.0680(2)–3.3348(5) Å für drei verschiedene Solvate; Typ **35a**) ermöglichen, da sowohl die inneren als auch die äußeren Donoratome die Metallatome in Richtung des Zentrums des großen Rings ziehen. Ein 2:3-Komplex hat mit Ag...Ag-Abständen von 2.7842(2) und 3.1100(7) Å drei Silberatome zwischen zwei Liganden eingebaut. Das dritte Silberatom befindet sich im Zentrum (**35d**).^[152,153] Zwischen den Silberatomen im dikationischen 2:2-Komplex mit dem ausladenden Bisamid **36b** liegt der Ag...Ag-Abstand bei 3.3629(8) Å (in Kristallen des Dintrats) und ist damit recht groß, vermutlich beeinflusst durch die Gegenionen.^[154] Im Fall der Komplexe des kleineren und folglich weniger flexiblen Liganden **36c** ist die Situation eine andere. In Kristallen des Perchlorats zeigen die makrocyclischen Dikationen keine transannularen Ag...Ag-Kontakte, sind aber über externe Kontakte (3.344(5) Å; Typ **35b**) zu Ketten zusammengelagert. Dieses Aggregationsmuster variiert nur sehr geringfügig im Falle anderer Anionen (Nitrat oder C₂F₅CO₂).^[155] Im Nitrit befinden sich zwei Silberatome



in einem 28-gliedrigen Ring. Anstelle einer direkten transannularen argentophilen Wechselwirkung bildet ein zusätzliches Silberatom (mit zwei Nitritliganden) das Zentrum für eine $\text{Ag}\cdots\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Brücke mit Abständen von 3.014(1) und 3.043(1) Å (Typ **35d**).^[156] Im 2:2-Komplex von Di(2-pyridyl)dimethylsilan (**36d**) mit AgClO_4 sind zwei kationische 16-gliedrige Ringe zu Dimeren zusammengelagert, mit nur einem $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakt zwischen den Ringen (3.145(1) Å; **35b**, aber ein Dimer anstelle einer Kette). Es wurde hervorgehoben, dass die N-Ag-N-Achse der betreffenden Ag-Atome nach außen gebogen ist, um diesen Kontakt zu ermöglichen (168.9(2)°), während die Achse der nicht an der argentophilen Bindung beteiligten Ag-Atome nahezu linear ist (178.0(2)°).^[157]

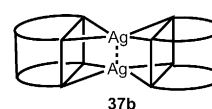
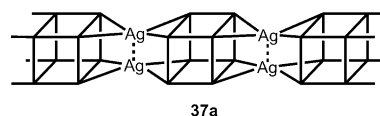
Eine besonders faszinierende Struktur wurde schließlich in Kristallen einer Verbindung gefunden, die aus 1,4-Bis(2-methylimidazol-1-yl)benzol (L, **36e**) und AgBF_4 hergestellt wurde: $[\text{Ag}_2(\text{L})_3][\text{BF}_4]_2$ enthält Schichten mit hexagonal angeordneten $[(\text{L})\text{Ag}]_6^{6+}$ -Einheiten, und die trigonal-planar koordinierten Silberatome fungieren als dreifach verknüpfende Knoten. Diese Einheiten sind so miteinander verwoben, dass eine Schicht aus Borromäischen Ringen resultiert (**36e'**). An den Kreuzungspunkten der Ringe kommt es zu $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakten von 3.0619(4) Å, die offenbar die Selbstorganisation der Struktur dirigieren.^[158]

In den Silberkomplexen des multifunktionalen Liganden **36f** mit ihren kettenartigen Organisationen gibt es mannigfaltige Koordinationswechselwirkungen einschließlich $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakten, die von der Natur des Anions mitbestimmt werden. Die individuellen Beiträge zur Organisation und Stabilität der parallelen oder verwobenen Ketten sind schwer abschätzbar.^[159] In Reaktionen mit Calixaren-ähnlichem Tris(isonicotinoyl-*N*-oxid)cyclotriguaiacyclen fungieren die Pyridinoxidfunktionen als Donorstellen für die Koordination von AgClO_4 . In Komplexen mit *N*-Methylpyrrolidon als Hilfsliganden agieren die Silberatome als Knoten für die NO-Funktionen des Liganden und bilden in einer äußerst komplexen Struktur lineare dreiatomige Einheiten mit zwei äquivalenten Abständen von 3.2753(9) Å.^[160]

3.3. Nichtunterstützte und unterstützte $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte zwischen Polyoxometallatclustern

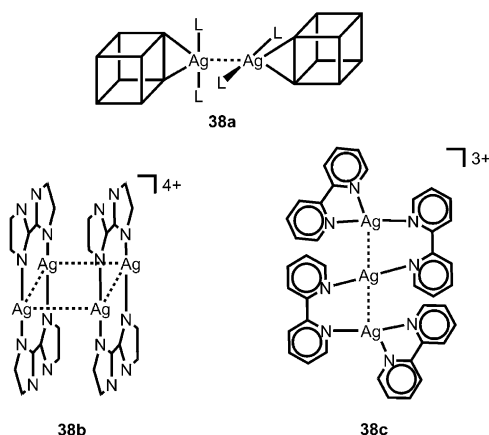
Polyoxometallatanionen (POMs) zeigen eine ausgeprägte Präferenz für Silberkationen als Bindeglieder für die Zusammenlagerung zu größeren Aggregaten. Neben anderen peripheren Flächen weisen die Octamolybdatanionen $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ zwei *trans*-ständige Quadrate aus terminalen Sauerstoffatomen auf, und zwischen diesen Flächen benachbarter Cluster können zwei Ag^+ -Kationen aufgenommen werden, welche die POMs unter Bildung von $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakten zu Ketten verbinden (**37a**; POMs zur Demonstration der quadratischen Flächen als Würfel gezeichnet). Diese Säulen sind in den entsprechenden Salzen von den flexiblen $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ -Kationen eingehüllt. Die Kristalle können verschiedene Solvensmoleküle enthalten (DMF, DMSO, MeCN). In den solvensfreien Kristallen der Zusammensetzung $(n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ag}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ beträgt der $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstand 2.870(1)/

2.853(4) Å (zwei verschiedene Untersuchungen),^[161,162] während er in den Solvaten zwischen 2.853(4) und 3.4543(6) Å variiert. Die Ergebnisse von DFT-Rechnungen zeigen eine deutlich bindende Wechselwirkung an.^[161] Die Reaktion des Nitrosylpolyoxomolybdates $(n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OCH}_3)_4(\text{NO})\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})]$ mit AgNO_3 in Methanol lieferte eine Verbindung der Zusammensetzung $(n\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Ag}_2\{\text{Mo}_5\text{O}_{13}(\text{OCH}_3)_4(\text{NO})\}_2]$. Im Kristall sind zwei Polyoxomolybdatcluster über ein Paar aus Silberatomen mit einem $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstand von nur 2.873(2) Å miteinander verbunden (**37b**; die einzelne quadratische Fläche jedes POM ist als Kontaktbereich gezeigt).^[163]



Ähnliche Ergebnisse wurden für die Kombination von $[\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ -Anionen mit $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)_2]^+$ - und $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)_4]^+$ -Kationen im Verhältnis 1:4:1 erhalten. Zwei $[(\text{MeCN})\text{Ag}(\text{NCMe})]^+$ -Einheiten bilden über einen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakt von 2.9075(2) Å ein Paar, das die POMs verbindet. Jedes der beiden Silberatome befindet sich über einer Kante eines POM. Die Konnektivität über vier Kanten jedes Anions führt zu einem porösen Gerüst (**38a**; die POMs sind als Würfel gezeigt, L = MeCN; nur eine Verknüpfung ist angegeben). Das tetraedrische Kation $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)_4]^+$ füllt die Hohlräume des Netzwerks. Die an einer Modellzusammensetzung durchgeführten DFT-Rechnungen zeigen signifikante bindende $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Wechselwirkungen.^[164] Die Keggin-Polyoxometallat-Clustereinheiten $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ und $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ vereinigen sich mit Silberkationen und 2,2'-Diimidazol (diim) in verschiedenen Kombinationen, darunter vierkernige $[\text{Ag}_4(\text{diim})_4]^{4+}$ -Kationen (schematisch dargestellt in **38b**) und größere fünfkernige Silberaggregate, die als „Polster“ zwischen den POM-Einheiten fungieren. Die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte (2.864(3)–3.247(4) Å) in den beiden Aggregaten scheinen für die flexiblen Strukturen, die sich leicht strukturellen Präferenzen anpassen können, essenziell zu sein. Die Verbindungen sind stark lumineszierend ($\lambda_{\text{exc}} = 336/370$, $\lambda_{\text{em}} = 415/493$ nm für die Kristalle bei Raumtemperatur).^[165]

Dreikernige $[\text{Ag}_3(\text{bipy})_4]^{3+}$ -Einheiten (bipy = 2,2'-Bipyridin) mit einer linearen Anordnung der drei Silberatome ($\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 2.929(1) Å) wurden als Verbindungseinheiten zwischen den Keggin-Anionen $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ in den Kristallen eines Dihydrats gefunden. Die beiden endständigen Silberatome sind von einem bipy-Liganden chelatisiert, während die beiden übrigen bipy-Liganden das zentrale Silberatom mit den beiden terminalen verbrücken (**38c**). Eine ähnliche Kette aus Silberatomen liegt in den vierfach geladenen Kationen $[\text{Ag}_4(\text{bipy})_6]^{4+}$ vor, mit $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abständen von 2.9363(3) (außen) und 3.131(2) Å (innen), welche die $[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]^{4-}$ -Anionen verbinden. In beiden Fällen erfolgt die Verknüpfung



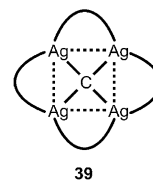
über die Ecken der POMs. Die Ergebnisse von an Modellverbindungen durchgeführten DFT-Berechnungen der Bindung in halbverbrückten Ag...Ag-Kontakten stützen die Annahme signifikanter argentophiler Wechselwirkungen. Die Verbindungen zeigen starke Lumineszenz ($\lambda_{\text{exc}} = 302$, $\lambda_{\text{em}} = 415$ bzw. 406 nm). Siehe hierzu auch Abschnitt 3.6.2 (94).^[166]

3.4. „Mehrfachversilberung“ von Atomen

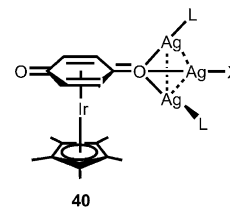
Eines der faszinierendsten Phänomene in Verbindung mit aurophilen Wechselwirkungen ist die „Mehrfachverguldung“ von Hauptgruppenelementen unter Bildung von Spezies des Typs $[E\{Au(L)\}_n]^{m+}$, mit $E = B, C, N, P, As, O, S, Se, Te, Cl$ und Br , mit n zwischen 2 und 6, mit der Ladung m in Abhängigkeit von der Natur von E und mit L als einem unterstützenden Donorliganden.^[15–18] Die Zusammensetzung und Struktur z. B. von Molekülen oder Kationen der Zusammensetzung $[C\{Au(PR_3)\}_n]^{n-4}$ ($n = 4–6$) wurden mehrfach bestätigt, und ihre Bindungszustände waren Gegenstand verschiedener detaillierter theoretischer Analysen.^[13–18] Überraschenderweise gibt es bisher keine analogen molekularen Verbindungen mit mehr als zwei Silberatomen an einem einzelnen verbrückenden Kohlenstoffatom. Es ist unklar, ob es erfolglose Anläufe zur „Mehrfachversilberung“ gibt oder ob sie bisher nicht ernsthaft versucht wurde. Dasselbe gilt auch für die N- und O-zentrierten Analoga. Wie in der Einleitung erwähnt gibt es in der Festkörperchemie viele Beispiele, in denen die Kombinationen von Silberkationen und Oxo- oder Aminoanionen zu Mustern mit vielen Ag-Ag-Kontakten führen, aber die Rolle von argentophilen Wechselwirkungen in diesen Systemen ist noch unklar. Jüngste Beispiele schließen auch Sulfonylamid-, Cyanoximat- oder Triazinkomplexe mit ein, in denen Ag...Ag-Kontakte durch Ag-O- oder Ag-N-Mehrfachkoordination unterstützt werden.^[167–169] Während diese Aspekte in früheren Arbeiten gar nicht in Betracht gezogen wurden, wird in der aktuellen Literatur bei der Diskussion der Bindungseigenschaften jede derartige Anordnung deutlich hervorgehoben.

Es gibt etliche rechnerische Ansätze für Spezies mit zwei- oder mehrfach versilberten Atomen. Eine DFT-Untersuchung befasste sich mit Modellverbindungen mit zentralen CAg_4 -Einheiten, die von zweizähligen Hilfsliganden umgeben sind, unter anderem auf der Suche nach einem quadra-

tisch-planar konfigurierten Kohlenstoffatom (39). Man fand, dass eine argentophile Bindung diese Anordnung unterstützen sollte, aber es gibt diesbezüglich bisher keine bekräftigenden experimentellen Hinweise.^[170]



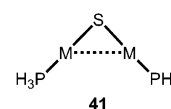
Moleküle des Typs $[E\{AgPR_3\}_2]$ und die entsprechenden Kationen $[E(AgPR_3)_3]^+$, mit $E = O, S, Se, Te$, sind noch nicht bekannt, während die meisten Goldanaloga längst hergestellt und strukturell charakterisiert wurden.^[15–18] In Anbetracht der großen Bedeutung der Trigoldoxoniumsalze $[(L)Au_3O]^+X^-$ in der präparativen Goldchemie ist es bemerkenswert, dass die Silberanaloga bisher nicht eingeführt oder in Betracht gezogen wurden. Die Reaktion zwischen Silbertriflat und einem $[(Cp^*)Ir(\text{benzochinon})]$ -Komplex ($Cp^* = C_5Me_5$) ergab jedoch ein Produkt, in dem ein Chinon-Sauerstoffatom ein Dreieck aus Silberatomen abdeckt, dessen Kantenlänge von 3.37 Å auf signifikante argentophile Wechselwirkungen schließen lässt (40; $L = MeCN$, $X = \text{Triflat}$).^[171] Sauerstoffverbrückung zwischen Silberatomen tritt auch in der komplexen Anordnung der Silbercyanoximat- (2-Cyan-2-isonitrosamid-) Einheiten $[[Ag\{NC-C(N=O)-C(O)NH_2\}_n]]$ auf, mit Ag...Ag-Abständen von 3.1934(8) Å zwischen sechsfach koordinierten Silberatomen, was in diesem Zusammenhang ein Extremfall in Bezug auf die Konnektivität der Silberatome ist.^[168]



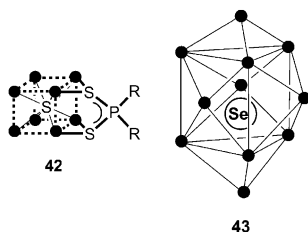
3.4.1. Bildung von Silberclustern an Schwefel- und Selenatomen

Als Modellverbindung für die Schwefelserie war jüngst $[S(AgPH_3)_2]$ Gegenstand theoretischer Untersuchungen.^[172,173] In verschiedenen MP2- und DFT-Rechnungen wurden seine Struktur sowie die der Cu- und Au-Homologen optimiert, und man fand für alle drei Vertreter enge M-S-M-Winkel mit Werten im Bereich 76.4–80.0°. Die M...M-Abstände im „A-Frame“ (41; $M = Cu, Ag, Au$) sind klein für Cu (ca. 2.63 Å), aber vergleichbar für Ag und Au (ca. 2.9 bzw. 3.0 Å), mit Abweichungen von ± 0.1 Å in Abhängigkeit vom Theorieniveau. Der Versuch einer Trennung der für die Anziehung zwischen den Metallatomen verantwortlichen Dispersions- und ionischen Beiträge zeigte, dass im Falle von Cu die ionischen Beiträge außerordentlich hoch sind, während für Ag und Au die Dispersion die dominierende Rolle spielt.^[172] Bei Verwendung der Single- und Multi-Referenz-Range-separated-DF-Störungstheorie bestätigten sich dieser Trend und auch die Ausnahmestellung von Cu.^[173] Man sollte erwähnen, dass für $[S(MPH_3)_2]$ -Moleküle auch eine Zusammenlagerung zu Dimeren über intermolekulare metallophile Wechselwirkungen zu erwarten ist, was man von der Goldchemie sehr gut kennt.

Während deshalb Beispiele für an ein Chalkogenatom gebundene Cluster mit einer kleinen Zahl von Silberatomen (3a, 3b, 41) noch fehlen, gelang eine umgrei-

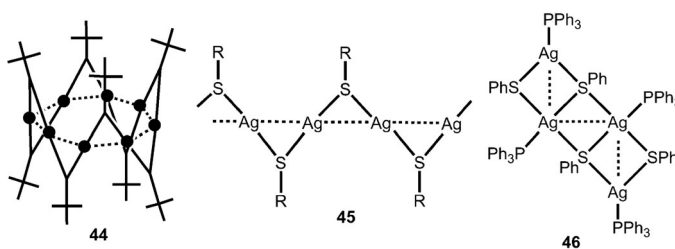


fende Clusterbildung von Silberkationen an Sulfid- und Selenidanionen durch Einführung von Dithio- und Diselenophosphatanionen als mehrzählige periphere Liganden. In Molekülen der Zusammensetzung $[\text{Ag}_8(\text{S/Se})\{\text{S/Se}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_6]$ befinden sich die zentralen Schwefel- oder Selenatome in einem Würfel aus Silberatomen mit kurzen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kanten von durchschnittlich 3.05 Å. $[(\text{RO})_2\text{PS}_2]^-$ -Anionen sind an alle sechs Flächen des Würfels gebunden, wobei jedes Schwefelatome zwei Silberatome überbrückt (**42**); nur eine mit dem Dithiophosphonatliganden bedeckte Fläche ist gezeigt).^[174–176] In der Reihe $[\text{Ag}_{11}(\text{S/Se})\{(\text{S/Se})_2\text{P}(\text{OR})_2\}_6\text{X}_3]$ mit $\text{X} = \text{Halogen}$ und $\text{R} = \text{Alkyl}$ befindet sich das neunfach koordinierte Chalkogenidanion in einer dreifach überdachten trigonal-prismatischen Umgebung, und die Kanten dieses Polyeders zeigen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände im Bereich um 3.0 Å. Die beiden Silberatome über den Dreiecksflächen befinden sich nicht in der Nähe des Schwefel-/Selenzentrums (**43**). Diese Form der Clusterbildung wurde auch mit Halogenidanionen als Koordinationszentren gefunden.^[177]

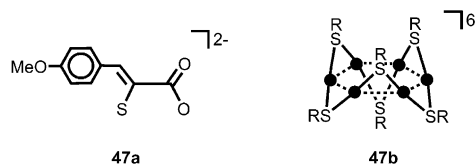


Thiolat- anstelle von Sulfidverbrückung von Silberatomen wird häufiger beobachtet, und es gibt Beispiele für eine große Auswahl an Thiolvorstufen. In frühen Arbeiten wurde gezeigt, dass die allgemeine Formel $[\{\text{RSAg}\}_n]$ sowohl für Ring- als auch für Kettenstrukturen gilt. Für primäre Alkylgruppen R sind Polymere mit $n = \infty$ häufig, aber mit sekundären und tertiären Alkylgruppen werden cyclische Strukturen gebildet: z. B. $n = 12$ für Cyclohexyl und $n = 8$ für *t*Bu (**44**). Das 3-Methyl-3-pentanthiolat hat jedoch auch eine Kettenstruktur.^[178–180] Die Konnektivitäten in den Zickzack-Ketten (**45**) sind fast linear an den Silberatomen und gewinkelt an den Schwefelatomen, mit Ag-S-Ag -Winkeln zwischen 88 und 100°. Dies führt zu $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakten innerhalb der Ketten von 3.10–3.30 Å. Zwischen benachbarten Ketten wurden kleinere Abstände bis hinunter zu 2.886(4) Å gefunden. Diese Kontakte wurden ursprünglich als Grenzwert für die Repulsion interpretiert,^[179] aber inzwischen – wie in Abschnitt 2.1.1 gezeigt – ist man eher überzeugt, dass diese $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte einen Bindungsbeitrag leisten. Strukturen von Silber(I)-thiophenolaten wurden für die Anionen $[\text{Ag}_6(\text{SPh})_8]^{2-}$ beschrieben, die sich über enge Ag-S- und $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Wechselwirkungen (die kürzeste beträgt 2.959(1) Å) zu einem röhrenförmigen Gerüst zusammenlagern, in dem Schwefelatome zwei oder drei Silberatome verbrücken.^[181] In Gegenwart von Hilfsliganden, wie in $[\text{Ag}_4(\text{SPh})_4(\text{PPh}_3)_4]$, sind die Silberatome ebenfalls von zwei Thiolatgruppen überbrückt; die Ag-S-Ag -Winkel sind klein, und die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte liegen bei 3.13 Å (**46**).^[182]

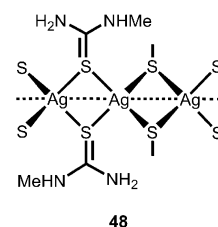
Ein ähnlicher Fall von Thiolatverbrückung wurde kürzlich im sechskernigen Anion des Typs $[\text{Ag}_6(\text{L})_6]^{6-}$ mit $\text{L} = 3\text{-(4-}$



Methoxyphenyl)-2-sulfanylpropenoat (**47a**) entdeckt und auch sehr detailliert mit Rechnungen an einem Modellsystem untersucht.^[183] Die Silberatome bilden ein planares Sechseck, dessen Kanten abwechselnd ober- und unterhalb der Ringebene von den Thiolat-Schwefelatomen überbrückt werden. Jedes Silberatom ist außerdem unter Bildung eines Chelat-rings an ein Carboxylat-Sauerstoffatom gebunden (**47b**; die Chelatisierung der Silberatome durch die Carboxylatgruppen ist nicht gezeigt). Die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände sind mit 2.8036(6) Å sehr klein. Rechnungen am Modellsystem $[\text{Ag}_6(\text{SH})_6]$ (**47b**; $\text{R} = \text{H}$) auf HF- und MP2-Niveau haben gezeigt, dass die Berücksichtigung von Korrelationseffekten für die Reproduktion der Molekülstruktur unerlässlich ist. Dies gibt einen Hinweis, dass die argentophile Bindung in der Tat signifikant zur Bindung in und zwischen den HSAg_2 -Einheiten beiträgt. Die Energiedifferenzen zwischen den HF- und MP2-Resultaten betragen bis zu 300 kJ mol⁻¹.^[183]



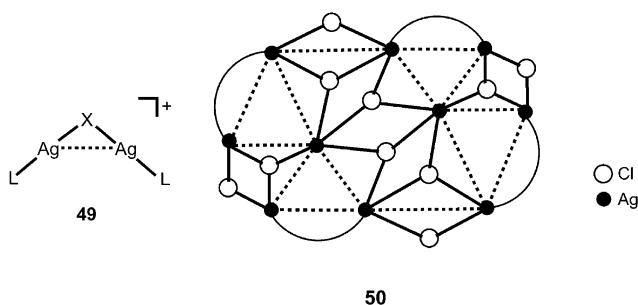
Methylthioharnstoff (mtu) bildet mit AgNO_3 einen 2:1-Komplex mit von vier verbrückenden Schwefelatomen vierfach koordinierten, in Ketten angeordneten Silberatomen. Die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände betragen 3.105(3) Å (**48**; ohne die +1-Ladung der $[\text{Ag}(\text{mtu})_2]^+$ -Einheiten).^[184] Die Schwefelverbrückung durch die Thiolatgruppen von 2-Mercaptonicotinsäure führt zur Bildung von sechskernigen Einheiten, in denen alle Silberatome auch noch von Pyridin-N-Atomen koordiniert sind (Typ **47b**; RS für Mercaptonicotinat, aber ohne Pyridinkoordination). Die Carboxylatgruppen sind nicht an der Ag -Koordination beteiligt, können aber mit anderen Metallkomplexen beladen werden, sodass Heterometallaggregate entstehen, die thermochrome Lumineszenz zeigen.^[185] In einem Addukt aus Ph_3PS und sechskernigem Silber(I)-trifluoracetat wurde auch eine „Dreifachversilberung“ eines Schwefelatoms beobachtet (siehe Abschnitt 3.6.1).^[186]



3.4.2. Die Bildung von Silberclustern an Halogenen

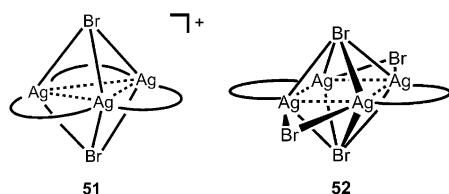
Es gibt kein Beispiel, in dem ein einzelnes Halogenatom zwei Silberatome zu einem Komplex $[(\text{L})\text{AgXAg}(\text{L})]^+$ (**49**)

verbrückt, aber es existieren doppelt verbrückte Moleküle (AgCl_2) und Anionen $[\{\text{AgX}_2\}_2]^{2-}$. Diese Einheiten tragen zwei oder vier Donorliganden und haben drei- oder vierfach koordinierte Silberatome (**12a**, **14d**, **14f**).^[72,187] Da hier die transannularen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände (ca. 3.266 und 3.133 Å für Cl bzw. I)^[72] hauptsächlich von den Halogenbrücken bestimmt werden, kann die Rolle der argentophilen Bindung nicht zuverlässig abgeschätzt werden. Tetramere der Silberhalogenide AgX sind in den Cubanstrukturen der klassischen, bereits in Abschnitt 2.1.3 eingeführten Tetramere $[\{(\text{Ph}_3\text{P})\text{AgX}\}_4]$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ (**12b**) enthalten. Es gibt in der Literatur inzwischen eine große Zahl derartiger Cuban- oder Sessel-artiger Strukturen mit doppelt oder dreifach versilberten Halogenatomen, mit $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abständen von ca. 3.00 Å.^[110,188,189] Aus dieser Datenfülle wurde geschlossen, dass die Beibehaltung der $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Wechselwirkung bei gleichzeitiger Minimierung der Halogenid-Halogenid-Abstoßungen die Bildung dieser Cluster mitbestimmt (Cuban-anordnungen oder verzerrte „Quadrangulärer-Stern“-Anordnungen).^[110] Interessanterweise wurde kürzlich in einem Clusterkomplex der Zusammensetzung $[(\text{NHC})_4\text{Ag}_{10}\text{Cl}_{10}]$ mit $\text{NHC} = 1\text{-Methyl-3-(2-dimethylaminoethyl)imidazol-2-yliden}$ auch ein Decamer gefunden. Der große Komplex mit seinen vielen Ag-Cl - und $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakten wird durch die NHC-Liganden vor weiterer Aggregation geschützt (**50**; Carbenbrücken durch Bögen dargestellt).^[71]

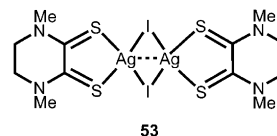


Die Überdachung eines Dreiecks aus Silberatomen durch Bromatome ober- und unterhalb der Metall-Dreiecksfläche findet man in der Struktur des kationischen Komplexes $[(\text{Ag}_3(\text{dppm})_3\text{Br}_2)^+\text{Br}^-]$ (**51**), mit $\text{dppm} = \text{Bis(diphenylphosphanyl)methan}$. Wegen des großen Radius des Bromatoms betragen die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände durchschnittlich 3.30 Å, was auf eine nur schwache Bindung schließen lässt.^[190] μ_2 - und μ_4 -Verbrückung von Silberatomen durch Bromatome wurden mit Bis(diphenylphosphanyl)amin(dppa)-Liganden beobachtet, z. B. in $[\text{Ag}_4(\text{dppa})_2\text{Br}_4]$. Die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände betragen hier 2.964(3) und 3.081(2) Å (**52**).^[191]

Durch Iodatome überbrückte Silberatome wurden im 1:2-Komplex von *N,N'*-Dimethylpiperazin-2,3-dithion (L) mit AgI gefunden. In Kristallen von $[\text{Ag}_2(\text{L})\text{I}_2]$ befinden sich

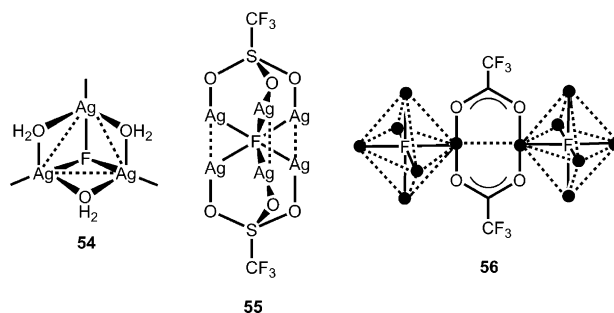


doppelt von Iodid überbrückte Paare aus Silberatomen mit kleinen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abständen von nur 2.8139(9) und 3.1460(9) Å (zwei verschiedene Struktureinheiten) und spitzen Ag-I-Ag -Winkeln von nur 58.27(1)° (**53**). Die Bindung in den darin befindlichen Ag_2I_2 -Ringen wurde mithilfe von DFT-, MP2- und Atoms-in-Molecules-Rechnungen analysiert, und die bindings- und ringkritischen Punkte sprechen für eine signifikante $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Bindung. Argentophile Wechselwirkungen gewinnen offenbar dann schnell an Bedeutung, wenn der Abstand auf < 3.2 Å sinkt.^[192]

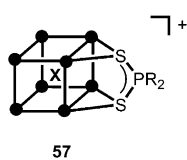


In einem Doppelsalz $(\text{AgCN})(\text{AgF})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ wurde eine μ_3 -Fluoridbrücke gefunden, die zusätzlich durch ein Wassermolekül unterstützt wird. Diese Struktureinheit ist in der Goldchemie nicht bekannt. Die Sauerstoffatome des Wassers, ein Fluoridanion und drei Silberkationen bilden einen Pseudowürfel (dem eine Ecke fehlt; **54**).^[193] Bei einem anderen Verhältnis der Komponenten, in $(\text{AgCN})_3(\text{AgF})(\text{H}_2\text{O})_3$, ist hingegen eines der Cyanidanionen sowohl an C als auch an N doppelt versilbert, während die anderen beiden doppelt versilberte N- und einfach versilberte C-Atome haben, aber das Fluoridanion befindet sich in endständiger Position Ag-F und ist nur in Wasserstoffbrücken involviert.^[193] In einem ternären System der Zusammensetzung $4\text{CF}_3\text{COOAg}\cdot\text{Ag}_2\text{C}_2\cdot\text{AgF}\cdot 2\text{RCN}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) befindet sich das Fluoridanion in einem „laternenartigen“ (quasi-trigonal-prismatischen) Hohlraum, der aus sechs Silberatomen und zwei dreizähligen Triflat-Sauerstoffatomen gebildet wird (**55**). Die seitlichen Kanten des Prismas ($\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ durchschnittlich 2.95 Å) sind auch Teil von Silberkäfigen um das Acetyliddianion.^[194] In einer Verbindung $\text{AgCN}\cdot\text{AgF}\cdot 4\text{AgO-C}(\text{O})\text{CF}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ schließlich ist das einzelne Fluoridanion oktaedrisch von sechs Silberkationen koordiniert (**56**). Diese Umgebung entspricht der in der Kochsalzstruktur von AgF , mit $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abständen von 3.463–3.562 Å; diese liegen damit im oberen Bereich der argentophilen Bindung. Die Silberatome sind jedoch auch Teil von doppelt verbrückten achtgliedrigen Ringen $[\{\text{CF}_3\text{COOAg}\}_2]$ mit typischen kurzen transannularen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakten von 2.8835(8) Å (siehe Abschnitt 3.6.1).^[195]

In durch Dithiophosphatliganden stabilisierten, Halogenid-zentrierten Silberclustern ist die Situation ganz anders. In



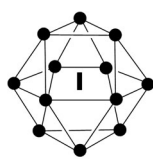
$[\text{Ag}_8(\text{F})\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_6]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}$) befindet sich das Fluoridanion im Zentrum eines Würfels aus Silberkationen mit $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kanten im Bereich 3.04(1)–3.26(1) Å (**57**; $\text{X} = \text{F}$; die Bindung der Liganden ist nur für eine der sechs Flächen gezeigt), ähnlich der Struktur der entsprechenden Schwefel- und Selen-zentrierten Cluster (**42**). Wichtig ist, dass die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kanten des F-zentrierten Würfels kürzer sind als die der F-zentrierten Oktaeder (in **56**). Die Bindungssituation in diesen Clustern wurde in DFT-Rechnungen analysiert, die einen hohen elektrostatischen Charakter, aber auch signifikante $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Wechselwirkungen nahelegen.^[175,196] Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit Dithiophosphinitliganden $(\text{PhCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PS}_2^-$ erhalten.^[197]



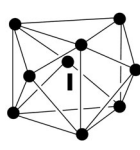
57

Diese Chemie wurde auch auf interstitielle Chlorid- und Bromidanionen ausgeweitet. In Verbindungen derselben Stöchiometrie befinden sich die beiden größeren Anionen ebenfalls in kubischer Umgebung (**57**; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), aber die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kanten in diesen größeren Polyedern liegen bei 3.22–3.42 bzw. 3.32–3.41 Å, was auf deutlich schwächere Wechselwirkungen schließen lässt.^[197] Die Befunde für Cl- und Br-zentrierte Würfel mit den entsprechenden Diselenophosphatliganden sind ähnlich.^[198]

Mit Iodid hingegen ist die achtfache Koordination nicht mehr stabil, und das Polyeder vergrößert sich zu einer kuboktaedrischen Struktur mit zwölfach koordiniertem Anion: $[\text{Ag}_{12}\text{I}(\text{S}_2\text{PR}_2)_6]\text{I}_4$. Dieses Polyeder hat sechs quadratische Flächen für die Dithiophosphatliganden, und seine $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kanten sind wieder kürzer, mit einem Durchschnittswert von 3.11 Å (**58**). Die Verbindung zeigt sowohl im Festkörper als auch in Lösung starke gelbe Lumineszenz ($\lambda_{\text{exc}} = 444$, $\lambda_{\text{em}} = 560$ nm für den Festkörper bei 77 K). Dieser Effekt wurde mit rechnerischen Methoden untersucht, die zeigten, dass das HOMO des Clusters hauptsächlich aus 4d(Ag)-Orbitalen besteht.^[197] Mit leicht veränderter Stöchiometrie der Reaktanten ($[\text{Ag}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ und Bu_4NI mit Ammoniumdialkyldithio- und -diselenophosphaten) werden Produkte erhalten, in denen sich das Iodidanion im Zentrum eines fünffach überdachten trigonalen Prismas aus Silberatomen befindet. Ohne die beiden Silberatome, die die Dreiecksflächen des Prismas überdecken und weiter entfernt sind, befindet sich das Iodid neunfach koordiniert in einem trigonalen Prisma, dessen quadratische Flächen überdacht sind (**59**). Die Längen der $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kanten decken einen weiten Bereich ab, liegen aber alle innerhalb der für argentophile Wechselwirkungen gültigen Grenzen. Die Verbindungen sind in Lösung wie auch im Festkörper stark lumineszierend ($\lambda_{\text{exc}} = 379$, $\lambda_{\text{em}} = 598$ nm bei 77 K für Kristalle des Diisopropyldithiophosphats).^[199]



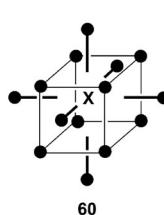
58



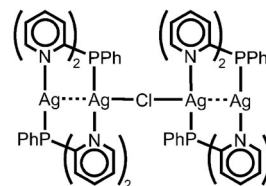
59

In Verbindungen des Typs $[\text{Ag}_{14}(\text{C}\equiv\text{CtBu})_{12}(\text{X})]\text{BF}_4$, mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$, befinden sich die Halogenide in noch größeren Clustern aus Silberkationen. Der hier gefundene rhomboedrische Käfig lässt sich am besten mit sich durchdringenden Würfel- und Oktaederanteilen oder als ein Würfel aus Silberatomen beschreiben, dessen sechs quadratische Flächen von einem Silberatom überdacht sind (**60**). An jedes der apikalen Silberatome sind linear zwei Alkynylliganden gebunden. Die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kanten liegen bei 2.90–2.92 Å (F), 2.95–2.99 Å (Cl) und 2.97–3.01 Å (Br) und zeigen metallophile Wechselwirkungen an.^[200]

Eine fast lineare $\text{Ag}\cdots\text{Cl}\cdots\text{Ag}$ -Brücke wurde in Ketten aus zweikernigen Komplexen mit Di(2-pyridyl)phenylphosphanliganden (**61**) entdeckt. Kurze $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte werden nur innerhalb der Dimetallacyclen gefunden (siehe Abschnitt 3.7.1).^[201]



60



61

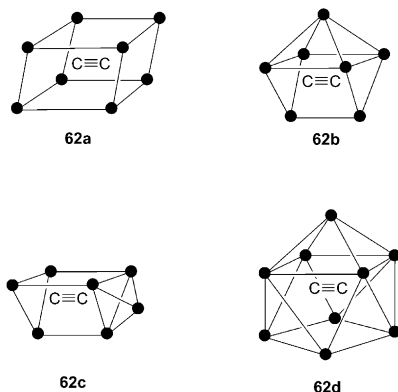
3.4.3. Bildung von Silberclustern am Acetylidanion

Die Strukturchemie von Silber(I)-acetylen („Carbiden“, „Acetylenid“, „Ethinid“, „Ethiniden“) wurde kürzlich von der Gruppe von Mak zusammengefasst, die dieses Feld in den letzten beiden Jahrzehnten sehr intensiv und erfolgreich erforscht hat.^[202] Aus diesem Grund wird diese Übersicht hier nicht dupliziert, sondern es werden nur die relevanten Aspekte herausgestellt.

Man weiß seit fast zwei Jahrhunderten, dass Silbersalze dunkle, explosive Niederschläge von „Silbercarbid“, Ag_2C_2 , bilden, wenn Acetylen gas durch ihre wässrigen Lösungen geleitet wird. Die Struktur ist nicht bekannt, aber man nimmt an, dass es sich um ein Koordinationspolymer mit einer Abfolge von $-\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-$ Einheiten handelt. Darüber hinaus sind die Ketten wohl über eine Side-on- π -Koordination der Acetyleneinheiten an Metallatome und über argentophile Wechselwirkungen verknüpft. 1946 wurde beobachtet,^[203] dass der Niederschlag in einer wässrigen Lösung, die einen Überschuss an AgNO_3 enthält, unter Bildung eines „Doppelsalzes“ $(\text{Ag}_2\text{C}_2)(\text{AgNO}_3)_6$ leicht löslich ist, und in der Folge wurden verschiedene andere Produkte dieses Typs mit Silbersalzen mit anderen Anionen als Nitrat gefunden. Diese Befunde belegen, dass das $[\text{C}\equiv\text{C}]^{2-}$ -Dianion eine starke Affinität zu Silberkationen hat, und in späteren Untersuchungen wurde gezeigt, dass seine mehrfache Versilberung zu einer faszinierenden Vielfalt an C_2 -zentrierten Silberclustern führt, die mit Formeln wie $[\text{C}_2@Ag_n]^{(n-2)+}$ ($n = 6-10$) beschrieben werden.

Schon in frühen Strukturuntersuchungen wurde gezeigt, dass die C_2 -Hantel in Kristallen des klassischen Beispiels $(\text{Ag}_2\text{C}_2)(\text{AgNO}_3)_6$ von einem rhomboedrischen Ag_8 -Käfig $[\text{C}_2@Ag_8]^{6+}$, **62a**) umgeben ist.^[203] In $(\text{Ag}_2\text{C}_2)(\text{AgNO}_3)_5$, iso-

liert aus derselben Kristallcharge, befindet sich die C_2 -Einheit in einem trigonalen Prisma, dessen quadratische Flächen oder dessen Dreiecksflächen überdacht sind ($[C_2@Ag_7]^{5+}$, **62b** bzw. **62c**).^[194,204] Beim Lösen von Ag_2C_2 in einer konzentrierten wässrigen Lösung von AgF bildet sich ein Komplex der Zusammensetzung $Ag_2C_2 \cdot 8AgF$, in dem die C_2 -Hanteln im Zentrum eines überdachten quadratischen Antiprismas (**62d**) liegen, und ein externes Silberatom befindet sich auf der vierfachen Drehachse (beschrieben als $[C_2@Ag_9]Ag^{8+}$).^[205] Das gemischte Produkt $(Ag_2C_2)(AgF)(CF_3COOAg)_4 \cdot (CH_3CN)$ enthält ebenfalls $[C_2@Ag_7]^{5+}$ -Cluster, wobei ein Silberatom eine Dreiecksfläche eines trigonalen Prismas überdacht (**62c**).^[206]

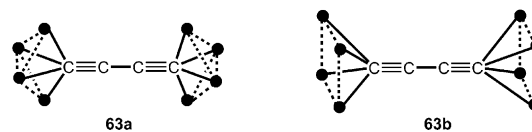


Diese Reihe an repräsentativen Beispielen hat enorm zugenommen und schließt eine Zahl größerer C_2 -zentrierter Polyeder ein, die dann Kanten oder Flächen unter Bildung noch größerer Strukturen teilen. Alle Untersuchungen bis zum Jahr 2006 sind in einem Übersichtsartikel zusammengefasst.^[202] Spätere Arbeiten lieferten weitere Systeme, die demselben Muster der Zusammenlagerung von Silberatomen um das Acetyliddianion folgen. Umfassende jüngere Arbeiten widmen sich Verbindungen mit Silberphenyl- und -benzylphosphonaten, die nur über Hydrothermalsynthesen zugänglich sind. In den Produkten befinden sich die C_2 -Einheiten in verschiedenen diskreten Silberclustern des Typs $C_2@Ag_9$, $(C_2)_2@Ag_{14}$ und $C_2@Ag_{18}$, aber auch in Ketten derartiger Cluster in schichtförmigen Aggregaten.^[207] Ähnliche Konstruktionen wurden bereits in Fluorocarboxylaten wie $(Ag_2C_2)_2(CF_3COOAg)_{12}(H_2O)_5$ gefunden.^[208]

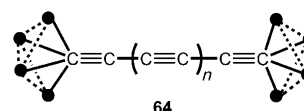
Den argentophilen Wechselwirkungen werden signifikante Beiträge zur Bindung entlang der Kanten der Silberpolyeder (2.7–3.4 Å) zugeschrieben. Sicherlich werden Stöchiometrie und Struktur der $C_2@Ag_n$ -Einheiten auch von der Natur der Gegenionen bestimmt, und sie können darüber hinaus von Hilfsliganden beeinflusst werden. Es ist jedoch bemerkenswert, dass in praktisch allen Variationen $Ag \cdots Ag$ -Kontakte unterhalten werden, was eine essenzielle Stabilisierung der Cluster um eine oder mehrere C_2 -Einheiten nahelegt.^[202] Vor diesem Hintergrund ist es noch bemerkenswerter, dass bisher keine entsprechenden Phänomene für Methanide, $C@Ag_n$, mit einem einzelnen Kohlenstoffatom, das in eine molekulare Silbermatrix eingebettet ist, beobachtet worden sind.

3.4.4. Bildung von Silberclustern an Alkinylianionen $[(C \equiv C)_n]^{2-}$, $[R-C \equiv C]^-$ und $[C \equiv C-X-C \equiv C]^{2-}$

In Untersuchungen mit dem explosiven „Silberdiacetylid“ (Butadiinid), Ag_2C_4 , als einer stabförmigen Einheit für die Aggregation von Silberkationen an beiden Enden ist eine ähnliche Strukturchemie zu Tage getreten. Die bis 2007 veröffentlichten Arbeiten wurden ebenfalls in einem Übersichtsartikel von Mak und Zhao zusammengefasst.^[209] In Standardfällen befindet sich die lineare $[C \equiv C-C \equiv C]^{2-}$ -Einheit zwischen den mit bis zu vier oder sogar fünf Silberatomen in quadratischer oder schmetterlingsförmiger Anordnung umgebenen, endständigen Kohlenstoffatomen. Repräsentative Verbindungen wie $Ag_2C_4 \cdot 16C_2F_5COOAg \cdot 6CH_3CN \cdot 8H_2O$ (**63a**) und $Ag_2C_4 \cdot 6CF_3COOAg$ (**63b**) sollen diese geringfügige Strukturvariation an den CAg_4 -Enden illustrieren.

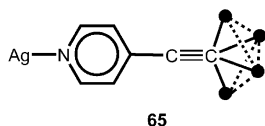


Erst kürzlich^[210] wurden diese Untersuchungen unter Einbeziehung der Tri- und Tetraacetylde (Hexatriinide und Octatetrainide) erweitert. Die hochexplosiven Verbindungen Ag_2C_6 und Ag_2C_8 können durch Addition von Silber(I)-triflat, $AgOSO_2CF_3$, geschützt werden, wobei Verbindungen der Zusammensetzung $Ag_2C_6 \cdot 8AgOSO_2CF_3$ entstehen, die als Hexahydrat oder als DMSO-Solvat, $5Ag_2C_8 \cdot 20AgOSO_2CF_3$, kristallisieren. Die stabförmigen Carbideinheiten sind in unterschiedlichen Konnektivitätsmustern parallel ausgerichtet, und die beiden Enden dieser Einheiten sind von Gruppen aus drei oder vier Silberkationen eingeschlossen (**64**; $n = 1, 2$), die über $Ag \cdots Ag$ -Kontakte im Bereich 2.75–3.57 Å miteinander verbunden und außerdem von den Gegenionen und den Solvatmolekülen (nicht gezeigt) umgeben sind.

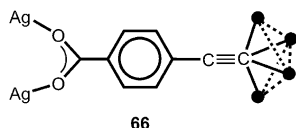


Ähnliche Anordnungen findet man mit endständigen Alkinen wie $R-C \equiv CH$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$) und Dialkinylen wie $HC \equiv C-A-C \equiv CH$ ($A = \text{difunktionaler Linker}$). Durch Ecken-, Kanten- oder Flächenverknüpfung der um die terminalen Alkinylianionen gebildeten Cluster entstehen mehrdimensionale Anordnungen, wobei, wie kürzlich gezeigt wurde,^[209,211–213] diese Mehrdimensionalität auch durch multifunktionale terminale Alkine erreicht werden kann. Die Vielfalt der Bindungstypen wurde in verschiedenen Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[214–217] Es muss darauf hingewiesen werden, dass Alkene und nichtendständige Alkineinheiten auch eine η^2 -Side-on-Komplexierung mit Silberatomen eingehen können.^[214] Steht außer den terminalen Alkinygruppen nur eine Areneinheit für die Silberkoordination zur Verfügung und gibt es ein Defizit bei der Koordination der Anionen, bilden die Silberatome zur Vervollständigung ihrer Koordinationssphäre auch η^2 -Bindungen mit den Kanten von Phenylringen.^[203]

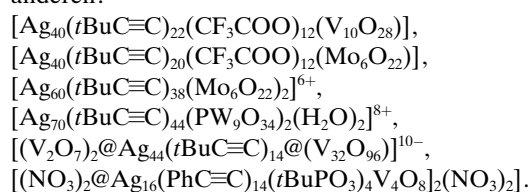
Schmetterlingsartige Ag_4 -Einheiten wurden auch in den supramolekularen Anordnungen gefunden, die aus 4-Pyridylethin und CF_3COOAg (1:6) oder AgNO_3 (2:4) entstehen, deren Strukturmuster in **65** gezeigt ist. Die Verbindungen sind im festen Zustand stark lumineszierend ($\lambda_{\text{exc}} = 362/380 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 564, 610/556$ und 620).^[218] 3,5-Diethinylpyridin führt zu einem ausgedehnten Gerüst, aber jede der beiden Ethinylfunktionen bildet ebenfalls schmetterlingsartige $\text{C}_2@ \text{Ag}_4$ -Einheiten.^[219]



Die Reaktion von 4-Ethynylbenzoesäure und ihren Estern mit AgNO_3 führt zu Produkten, in denen C_2 -Einheiten in Polysilberaggregaten, z. B. der Zusammensetzung $(\text{AgC}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOAg})_3\text{AgNO}_3$, unter Bildung von $\text{C}_2@ \text{Ag}_4$ -Gruppen verankert sind (**66**). Die Verbindungen sind im festen Zustand bei Raumtemperatur lumineszierend mit $\lambda_{\text{em}} = 527 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 370 \text{ nm}$, Lebensdauer 0.20 ms) für das angegebene Beispiel.^[220]



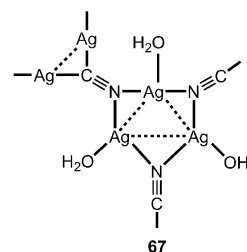
Mit einfachen, durch raumerfüllende Substituenten abgeschirmten Alkinen, z. B. $t\text{Bu-C}\equiv\text{CH}$, bleiben in den Kristallen kleinere Einheiten erhalten, z. B. $t\text{Bu-C}\equiv\text{C-Ag-3CF}_3\text{COOAg}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände liegen wieder im Bereich $2.873(1)\text{--}3.351(3) \text{ \AA}$.^[209] $t\text{Bu-C}\equiv\text{CH}$ wurde kürzlich auch zur Bedeckung von Polyoxometallatanionen mit einer Lage aus Silberkationen verwendet, die sich um die Acetylidanionen als peripher integrierte Einheiten gebildet hatten. Die Zusammensetzungen der kristallographisch untersuchten Vanadate, Molydate und Wolframate sind unter anderem:



Wie durch die Verwendung von „@“ in den beiden letztgenannten Formeln angedeutet, können die Anionen in multizentrierten Silberalkinylid- oder -arylinidgerüsten eingelagert sein, die ihrerseits von einer äußeren Hülle umgeben sind. Ein ausgedehntes Netzwerk argentophiler Wechselwirkungen und der sterische Schutz durch die *tert*-Butylgruppen stabilisieren diese Anordnungen.^[221–224] Die zentrale Einheit kann auch, wie in $[\text{Ag}_{42}(\text{tBuC}\equiv\text{C})_{28}\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2\text{Cl}_4(\text{OH})]$,^[225] ein Einzelmolekülmagnet sein. POMs wurden ebenfalls um Polysilberacetylidcluster, $\text{C}_2@ \text{Ag}_n$, mit $n = 6$ und 7 , herum organisiert gefunden. Für Details sei der Leser wegen der Komplexität der Strukturen auf die Originalliteratur verwiesen.^[226, 227]

3.5. Supramolekulare Aggregate auf Basis von Cyanoargentat(I)-Anionen, $[\text{Ag}_m(\text{CN})_n]^{(n-m)-}$

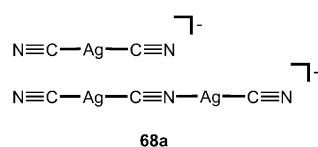
Die mehrfache Versilberung von Cyanidanionen ist nicht so häufig wie die der Acetylidanionen. Repräsentative Beispiele sind die quaternären Verbindungen $2\text{Ag}_2\text{C}_2\cdot 3\text{AgCN}\cdot 15\text{CF}_3\text{COOAg}\cdot 2\text{AgBF}_4\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, in denen die Cyanidanionen drei- und vierfach versilbert sind (**67**),^[228] und das bereits in Abschnitt 3.4.2 erwähnte ternäre System $\text{AgCN}\cdot \text{AgF}\cdot 4\text{AgOC}(\text{O})\text{CF}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.^[195] Abgesehen von diesen seltenen Fällen wird die Silber(I)-cyanid-Chemie von Zusammensetzungen dominiert, in denen die Cyanidanionen entweder an einem oder an beiden Enden von einem Silberatom koordiniert werden, wie in der Festkörperstruktur von Silbercyanid: $-\text{Ag-C}\equiv\text{N-Ag-C}\equiv\text{N}-$.



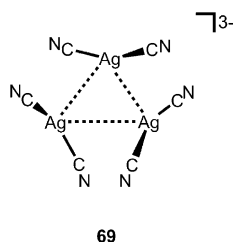
Umfangreiche Untersuchungen in der Goldchemie haben belegt, dass Dicyanoaurate(I) mit dem Anion $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ eine reichhaltige supramolekulare Chemie zeigen.^[229] Die Strukturen vieler kristalliner Systeme werden durch aurophile Wechselwirkungen (mit)bestimmt. Ähnliche Fortschritte wurden kürzlich auch in der Silberchemie erzielt, wo die Anionen $[(\text{N}\equiv\text{C})\text{Ag}(\text{C}\equiv\text{N})]^-$ auch als Teile ebenfalls linearer zweikerniger Einheiten $[(\text{N}\equiv\text{C})\text{Ag}(\text{C}\equiv\text{N})\text{Ag}(\text{C}\equiv\text{N})]^-$ auftreten, die in der Goldchemie weniger häufig sind. Kurz gesagt können die beiden Anionen (**68a**) als lineare fünf- und siebenatomige Linker zwischen Metallatomen fungieren, aber wegen ihrer argentophilen Eigenschaften können die resultierenden Strukturen auch höherdimensional vernetzt sein.

Die große Annäherung der $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen in den Gittern einfacher Salze wie $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ oder $\text{Ca}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2\cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ unter Bildung kurzer $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte wurde bereits in der ganz frühen Literatur dokumentiert.^[230] Diese Arbeiten wurden später unter Einbeziehung der schweren Hauptgruppenmetalle wie des in Abschnitt 2.2 erwähnten $\text{Tl}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ^[80, 231] weitergeführt, das wegen der vorhandenen $[[\text{Ag}(\text{CN})_2]_n]^{n-}$ -Ketten ($\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände $3.110(3)$ und $3.528(3) \text{ \AA}$) mit wiederkehrenden dreikernigen Einheiten (**17**) starke Lumineszenz zeigt. Eine ähnliche Aggregation wurde in organischen Onium-Dicyanoargentaten(I) (Lit. [105]; siehe Abschnitt 2.5.2) gefunden.

Ein besonderes Aggregat aus Anionen, in dem linear-zweifach und trigonal-dreifach koordinierte Silberatome über argentophile Wechselwirkungen verknüpft sind ($\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ $3.0731(5)$ und $3.1495(5) \text{ \AA}$), wurde in $(\text{NMe}_4)[\text{Ag}_3(\text{CN})_4]$ gefunden. Die Struktur besteht aus dreifach sich durchdringenden dreifach verbundenen $(10,3)$ -g-Netzen. Das Netzwerk jeder einzelnen Schicht setzt sich aus Sechsecken mit Sil-



beratomen an den Ecken sowie zwei langen (NCAgC-NAgCN)- und vier kurzen (NCAgCN)-Kanten zusammen (**68b**), und diese Netze bilden untereinander Ag...Ag-Kontakte. Die Verbindung emittiert bei Anregung mit $\lambda_{\text{ex}} = 398$ nm eine grüne Lumineszenz ($\lambda_{\text{em}} = 510$ nm, Lebensdauer 1.36 ns).^[232] Im Unterschied dazu sind die Silberatome in einer Verbindung der Zusammensetzung $(\text{NMe}_4)_2[\text{KAg}_3(\text{CN})_6]$ zu dreieckigen Einheiten mit C_3 -Symmetrie zusammengelagert (**69**). Die C-Ag-C-Achsen sind für das Zustandekommen von Ag...Ag-Kontakten von 3.2008(9) Å auf 166.8° abgewinkelt. Der Komplex zeigt im festen Zustand eine grüne Lumineszenz ($\lambda_{\text{exc}} = 267$, $\lambda_{\text{em}} = 490$ nm), die auf der Basis von DFT-Rechnungen „ligand-to-metal charge transfer“- (LMMCT)-Prozessen zugeordnet wurde.^[233]

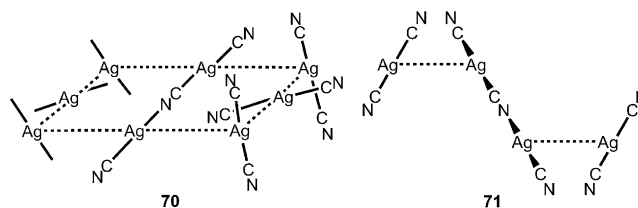


Wenn anstelle von quartären Ammoniumkationen koordinativ gesättigte Metallkationen zugegen sind, bilden die Dicyanoargentat(I)-Anionen auch separierte Aggregate. In den drei isostrukturellen Co^{III} -, Cr^{III} - und Ru^{III} -Komplexen des Typs $[\text{M}(\text{NH}_3)_6[\text{Ag}(\text{CN})_2](\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ru}$) organisieren sich die Anionen zu zentrosymmetrischen Dreiergruppen (**24b**) mit einer gestaffelten Konformation und Ag...Ag-Abständen von ca. 3.15 Å.^[234]

Jüngste Untersuchungen richteten sich auf Verbindungen mit koordinativ ungesättigten Übergangsmetallkomplexkationen, in denen die Cyanogruppen wegen der Acceptorwirkung der Kationen unter Bildung von Ag-C≡N-M-Einheiten ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ru}, \text{Pt}, \text{Cd}$ usw.) als Konnektoren oder als Abstandhalter fungieren. Die Reaktion von Cu^{II} -, Ni^{II} -, Zn^{II} - und Cd^{II} -Salzen mit je zwei Äquivalenten Ethylendiamin und $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ergaben folglich die Komplexe $[\text{M}(\text{en})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2]$ ($\text{en} = \text{Ethylendiamin}$), die alle Ag...Ag-Kontakte in Ketten aus Anionen (**17**) bilden.^[235] Der Austausch von „en“ gegen 1,2-Diaminopropan (pn) führt zu ähnlichen Ergebnissen: $[\text{Cu}(\text{pn})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2]$.^[236]

Ein repräsentatives Beispiel für die strukturelle Vielfalt ist der Cu^{II} -Komplex mit Diethylentriaminliganden (dien) der Zusammensetzung $[\text{Cu}_2(\text{dien})_2\text{Ag}_5(\text{CN})_9]$, der die Anionen

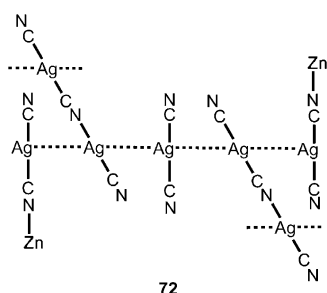
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ und $[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]^-$ im Verhältnis 3:1 enthält. Beide Anionen verknüpfen die Cu-Zentren über ihre endständigen Stickstoffatome und bilden, wie in **70** schematisch dargestellt, argentophile Kontakte.^[237] In parallelen Untersuchungen wurde in $[\text{Cu}(\text{en})_2\text{Ag}_3(\text{CN})_5]$ ein anderes Verhältnis der ein- und zweikernigen Anionen (1:1) gefunden. In den Ketten aus Silberatomen wechseln sich die beiden Anionen ab und bilden Ag...Ag-Kontakte von 3.102(1) Å (**71**). Mit dem dien-Liganden kann die Stöchiometrie zu $[\text{Cu}(\text{dien})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2\{\text{Ag}_2(\text{CN})_3\}]$ wechseln, in dem das zweikernige Anion nur Ag...Ag-Kontakte bildet, während die einkernigen Anionen als Liganden an fünffach koordinierten Kupferatomen fungieren.^[238]



Im Komplex $[\text{Cu}(\text{Mepyr})_2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_2]$ bilden unabhängige 4-Methylpyridin(Mepyr)-Liganden ebenfalls fünffach koordinierte Kupfer(II)-Komplexe mit end-on koordinierenden $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen. Die Anionen stapeln sich zur Bildung von Ag...Ag-Kontakten (3.232(1) Å).^[239] Mit einem weiteren Äquivalent Mepyr wird eines der beiden Silberatome dreifach koordiniert, aber seine Ag...Ag-Kontakte sind sogar kürzer (2.9264(5) Å) als die zwischen den zweifach koordinierten Silberatomen (3.2463(6) Å). Die Verbindungen könnten Spuren an Kupfer(I) enthalten.^[240] Mit Kupfer(II), das sowohl von Phenanthrolin als auch von Acetylacetonat (acac) komplexiert ist, $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{acac})]^+$, sind die $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen paarweise mit senkrecht aufeinander stehenden C-Ag-C-Achsen und einem Ag...Ag-Kontakt von 3.2144(7) Å angeordnet (**24a**).^[241]

Durch Stapelung von Schichten, die in Kristallen eines Komplexes von Kupfer(II)-3-aminopropanolatkationen und $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -Anionen (**17**) vorliegen, ordnen sich die Silberatome in einer fast geraden Linie senkrecht zur Schichtstruktur an (Ag...Ag 3.015(1) Å). Die entsprechende Gold(I)-Verbindung ist isomorph.^[242] Der Kupfer(II)-Komplex mit einem Schiff-Base-Liganden am Kupfer(II)-Zentrum, $[(\text{L})\text{Cu}]\text{Ag}(\text{CN})_2]$ mit $\text{L} = 3-(E)-[(2\text{-Aminoethyl}]\text{imino}]$ methylphenolat, bildet ein Koordinationspolymer mit Zickzackketten -Cu(L)-NC-Ag-CN-Cu(L)-NC-, die über argentophile Wechselwirkungen (Ag...Ag 3.015(1) Å), wiederum unter Bildung einer geraden Linie aus äquidistanten Silberatomen (**17**), verbunden sind. Im Fall einer verzweigten Seitenkette im Liganden ($\text{L}' = 2\text{-Aminopropanolat}$) liegt der Komplex $[(\text{L}')\text{Cu}]\text{Ag}(\text{CN})_2]$ monomer vor, aber es gibt intermolekulare Ag...Ag-Kontakte von 3.0563(6) Å zwischen Molekülpaares.^[243]

Die Strukturchemie der analogen Zink(II)-dicyanoargentate(I) folgt ähnlichen Mustern. Mit dem Tris(2-amino-methyl)amin(tren)-Liganden wurde eine Verbindung der Zusammensetzung $[(\text{tren})\text{Zn}[\text{Ag}_5(\text{CN})_9]]$ kristallisiert. Sie enthält eine ausschließlich durch argentophile Kontakte gebildete, kettenförmige Sequenz aus $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ und



$[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]^-$ -Anionen und $(\text{tren})\text{Zn-NCaAgCN}$ -Einheiten (**72**).^[244,245]

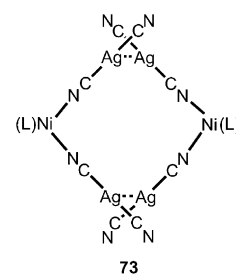
Der weiter oben in diesem Abschnitt erwähnte Komplex $[\text{Ni}(\text{en})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ enthält Anionketten in einer gestaffelten Konformation mit in einer geraden Linie angeordneten Silberatomen und $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abständen von 3.221(2) Å (**17**). Im Unterschied dazu sind die Anionen in Gegenwart eines zusätzlichen en-Liganden und damit koordinativ gesättigten Nickelatomen paarweise angeordnet (**24b**), wobei sich der $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstand jedoch nicht sehr unterscheidet (3.293(2) Å).^[235]

Die Struktur von $[\text{Ni}(\text{en})_2\{\text{Ag}_3(\text{CN})_5\}]$ wurde von zwei Arbeitsgruppen bestimmt.^[238,246] Die Verbindung enthält wieder über $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstände von 3.2627(3) Å assoziierte $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ - und $[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]^-$ -Anionen. Überraschenderweise sind die $(\text{tren})\text{Ni}$ -Einheiten im Komplex $[(\text{tren})\text{-Ni}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ über eine Hälfte der Anionen zu Zickzack-Ketten verbunden, während die andere Hälfte die Hohlräume zwischen diesen Ketten füllt. Die kürzesten $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte sind mit 3.5607(6) Å sehr lang und leisten daher keine signifikanten Bindungsbeiträge. Für dieses ungewöhnliche Fehlen von metallophilen Kontakten kann keine Erklärung angeboten werden.

Die Einführung von chiralen makrocyclischen Liganden am Nickelatom führt zu sehr komplizierten Dicyanoargentat(I)-Komplexen. Bei dem in den Untersuchungen verwendeten Liganden handelt es sich um 5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan, der sowohl als Racemat als auch enantiomerenrein eingesetzt wurde. Man fand helikale Ketten der Komplexe $[(\text{L})\text{Ni}\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$ mit definierter rechts- und linkshändischer Helizität, die strukturell charakterisiert wurden. Die Nickelatome sind vom multifunktionalen Liganden L umgeben und tragen die beiden endständig N-gebundenen $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Einheiten in *cis*-Anordnung. Die komplexen Moleküle sind über argentophile Kontakte mit $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abständen von 2.9956(7)–3.353(3) Å je nach Konfiguration der $(\text{L})\text{Ni}$ -Komponenten zu Dimeren (**73**) oder zu eindimensionalen Polymeren verknüpft. Die Chiralität wurde mit Circular dichroismus-Messungen an zwei Stereoisomeren untersucht. Die Verbindungen sind mit Emissionsmaxima bei etwa $\lambda_{\text{em}} = 425$ nm ($\lambda_{\text{exc}} = 310$ nm) im festen Zustand stark lumineszierend. Der Effekt wird LMCT-Prozessen zugeschrieben (siehe Abschnitt 2.5.2).^[247]

Es wurden auch Eisen(II)-dicyanoargentate(I) mit substituierten Pyridinen als Hilfsliganden hergestellt. Verbindungen des Typs $[\text{Fe}(\text{3-Xpyr})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2]$, mit 3-Xpyr = 3-Halogenpyridin (X = F, Cl, Br, I), bilden gewellte Schichtstrukturen, in denen das Eisenzentrum oktaedrisch unter

Mitwirkung von vier $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Konnektoren koordiniert ist. Diese Schichten bilden Paare (Doppelschichten) über $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte (3.0–3.3 Å, abhängig von X).^[248] Mit 3,5-Dimethylpyridin (dmp) wurde $[\text{Fe}(\text{dmp})\{\text{Ag}_3(\text{CN})_5\}]$ erhalten, in dem ebenfalls sechsfach koordinierte Eisen(II)-Zentren sowohl von $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ - als auch von $[\text{Ag}_2(\text{CN})_3]$ -



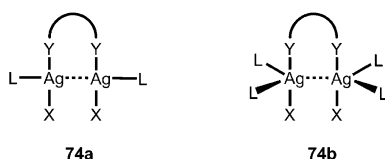
Abstandhalten in *trans*-Stellung miteinander verbunden sind. Es bilden sich gewellte Netze, die über argentophile Kontakte weiter zu Doppelschichten zusammengelagert sind. Magnetische Messungen haben gezeigt, dass bei 235 K ein Spin-Übergang (von high spin (HS) nach low spin (LS)) stattfindet. Dieser wird begleitet von einem Phasenübergang (von *C2/c* nach *Cc*), aber die Strukturen sind sehr ähnlich. Der $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakt verkürzt sich jedoch von 3.224 (293 K) auf 3.073 Å (bei 80 K). Es ist zu beachten, dass diese Abnahme deutlich stärker ist als bei einer normalen thermischen Kontraktion.^[249] Die Kristallstruktur von $[\text{Fe}(\text{3cp})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2(\text{H}_2\text{O})_{2/3}]$, mit 3cp = 3-Cyanpyridin, wurde ebenfalls bei 240 und 145 K bestimmt. In diesem Bereich findet kein Phasenübergang, aber ein HS→LS-Übergang statt. In der Kristallstruktur bilden die Komponenten dreidimensionale Netze des NbO-Typs. Die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte zwischen den sich durchdringenden Netzen schrumpfen von 3.256(2) auf 3.1593(6) Å, was wiederum deutlich von den Daten für normale thermische Ausdehnung/Kontraktion abweicht.^[250] In früheren Arbeiten haben Pyrazin- und Pyrimidinliganden ähnliche Strukturergebnisse geliefert.^[251]

Mangan(II) ist das Koordinationszentrum in $[\text{Mn}(\text{bipy})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2\text{H}_2\text{O}]$ mit bipy = 2,2'-Bipyridin. In den Kristallen des Komplexes fungiert nur eine der beiden $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Einheiten als einzähniger Ligand am hexakoordinierten Manganatom, das noch zwei bipy-Liganden und ein Wassermolekül trägt. Die zweite $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ -Einheit liegt als freies Anion vor, das nur einen argentophilen Kontakt zum ersten unterhält ($\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ 3.253 Å).^[252] Mit 2-Aminopyrazin (ampyz) und Benzimidazol (benzim) als Liganden für Mangan(II) wurden die Komplexe $[\text{Mn}(\text{ampyz})\{\text{Ag}_3(\text{CN})_5\}(\text{H}_2\text{O})\text{(ampyz)}]$ bzw. $[\text{Mn}(\text{benzim})_2\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}_2(\text{benzim})]$ kristallisiert. Im ampyz-Komplex sind die Manganatome durch $[\text{NCAgCN}]$ - und $[\text{NCAgNCAgCN}]$ -Einheiten unter Bildung eines gewellten Netzwerks aus Rechtecken mit 10.5 und 15.6 Å langen Kanten (Mn zu Mn) verbunden. Benachbarte Schichten bilden $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte von 3.0530(3), 3.0320(3) und 3.3420(4) Å. Der benzim-Komplex bildet ebenfalls gewellte Schichten, aber mit rautenförmigen Einheiten, die gleichlange (3.2551(1) Å) Kanten haben (Abstand Mn-Mn 10.7 Å). Zwischen den Schichten sind (benzim) AgCN -Moleküle eingelagert, die einen $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakt von 3.1225(5) Å zu den Silberatomen der Schichten unterhalten.^[253]

3.6. Einfach verbrückte (halbverbrückte) $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte

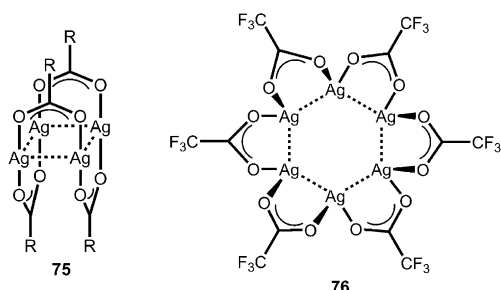
Es gibt eine Vielzahl an Silber(I)-Komplexen mit halbverbrückten $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakten. Im Allgemeinen liegt dort

ein neutraler oder anorganischer Ligand mit zwei – durch ein, zwei oder mehr Atome getrennten – Donorfunktionen vor, an die auf beiden Seiten Silberkationen gebunden sind. Ist der Ligand flexibel, oder hat er eine fixierte Haarnadelstruktur, können sich die beiden Silberatome auf den gewohnten $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Gleichgewichtsabstand von ca. 3.0 Å annähern. Die Umgebung der Silberatome kann streng zweifach koordiniert sein (**2a** und **2b**) oder zusätzliche Liganden oder Gegenionen enthalten (**74a** und **74b**). Mit nur einem Liganden pro Silberkation können die Komplexationen $[(\text{L})\text{Ag}]^+$ makrocyclische Aggregate $[(\text{L})\text{Ag}]_n^{n+}$ oder $[(\text{L})\text{Ag}]_\infty^{\infty+}$ -Ketten bilden (**35c**).^[186] Beispiele für diese Organisationsarten wurden mit vielen verschiedenen Ligandtypen beobachtet. In der Folge werden nur ausgewählte Fälle beschrieben, darunter auch einige Untersuchungen aus der jüngsten Zeit.



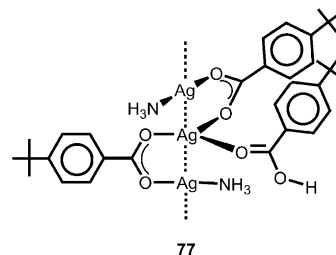
3.6.1. O,O-Einfachverbrückung durch Carboxylat

Die häufigsten einfach verbrückenden Liganden sind Carboxylate, RCOO^- . Ein klassisches Beispiel ist die Struktur von Disilbersuccinat. Vier Silberatome bilden ein Quadrat mit $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakten von 2.938(1) Å. Jede Kante ist abwechselnd ober- und unterhalb der Ebene aus Silberatomen von einer Carboxylatgruppe überbrückt (**75**; $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$). Diese Einheiten sind in gleicher Weise durch die terminalen Carboxylatgruppen an den Substituenten R unter Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks weiter verknüpft.^[167,254] Ein anderer illustrativer Fall ist der sechskernige Komplex $[\{\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})\}_6] \cdot 6\text{Ph}_3\text{PS}$. Die CF_3COO -Gruppen befinden sich abwechselnd ober- und unterhalb des Rings aus Silberatomen, und die sechs $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte sind durchschnittlich 3.20 Å lang. Drei aufeinanderfolgende Silberatome sind jeweils von den Triphenylphosphansulfidliganden über Ag-S -Koordination (in **76** nicht gezeigt) überdacht.^[186] Bei Beteiligung von N-Donorfunktionen an den Carbonsäuren, wie in Silberpyrazincarboxylat,^[255] beträgt der Abstand zwischen den mehrfach N/O-koordinierten Silberatomen 3.0686(7) Å.



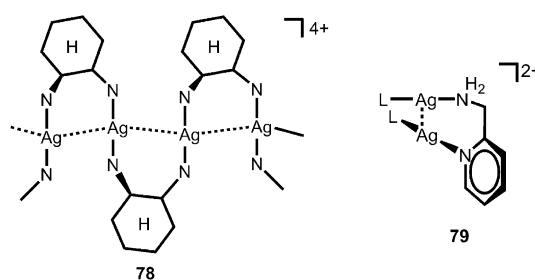
In den dreikernigen Untereinheiten der Zusammensetzung $[\text{Ag}_3(\text{tbb})_3(\text{NH}_3)_2]$ verbrücken zwei 4-*tert*-Butylbenzoat-(tbb)-Gruppen die drei Silberatome, während zwei NH_3 -

Moleküle und die dritte tbbH-Gruppe als endständige Liganden fungieren (**77**). Diese Untereinheiten bilden über weitere $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte (3.028(1)–3.091(1) Å) Ketten. Die Kristalle sind stark lumineszierend ($\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 430 \text{ nm}$).^[117]



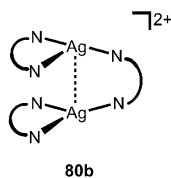
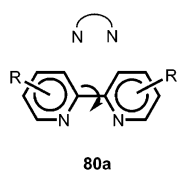
3.6.2. Einfachverbrückung mit N,N-Donorliganden

Einfachverbrückung durch N,N-Donorliganden entlang von Ketten lässt sich am einfachsten anhand der Phänomene demonstrieren, die mit *trans*-Diaminocyclohexan beobachtet wurden (**78**). Die durch den chiralen Liganden (C_2 -Symmetrie) hervorgerufene Faltung bringt alle Atome entlang der Kette in Kontakt, wobei die Abstände leicht alternieren (3.126(1) und 3.274(1) Å). Alternativ können die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte auch zwischen den Ketten mit Abständen von 3.111(1) Å hergestellt werden.^[256] Im Nitrat gibt es keine $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte innerhalb der Ketten, aber die Ketten sind untereinander verbunden (3.2327(6) Å; Typ **33a**).^[257] 2-Aminomethylpyridin (L) bildet im Produkt mit 3:2-Stöchiometrie (mit Triflatgegenionen) ebenfalls einfache Brücken zwischen Silberatomen (2.9137(3) Å; **79**). Bei einer Stöchiometrie von 2:1 wurden lediglich nichtunterstützte Kontakte (durchschnittlich 3.02 Å) zwischen den Komplexkationen beobachtet.^[258] Ähnliche Kontakte (2.9749(5) Å) liegen in einem Komplex aus einem makrocyclischen Hexaazaliganden mit vier hängenden 2-Pyridylmethylgruppen und Silbernitrat vor, ansonsten ist die Struktur aber außerordentlich kompliziert.^[259]



Mit 2,2'-Bipyridinen (**80a**) werden häufig einfach unterstützte $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte gefunden. Beispielsweise führt die Komplexierung von Silberkationen mit 5-(Thien-2-yl)-2,2'-bipyridin und Silberhexafluorophosphat zu zweikernigen Einheiten mit einem $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Abstand von 3.087(1) Å (**80b**).^[260] Disubstituierte 2,2'-Bipyridine (**80a**; $\text{R} = \text{H}$, Me, $\text{C}(\text{O})\text{OEt}$ oder $\text{C}(\text{O})\text{OC}_{10}\text{H}_{33}$ in 5,5'-Position) reagieren mit Silbersalzen zu Produkten, deren Strukturen stark von der

Natur der Substituenten und der Gegenionen abhängen. Wegen der promesogenen Natur der Bipyridine, die von einer Drehung der die beiden Pyridylringe verbindenden C-C-Bindung herrührt (**80a**), und des Einflusses langer Kohlenwasserstoffketten in den Esterfunktionen werden komplexe helikale Anordnungen gebildet, die durch die engen Ag...Ag-Kontakte mitdirigiert werden.^[261]

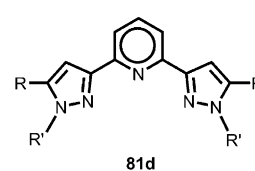
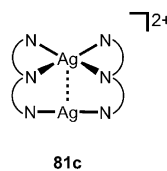
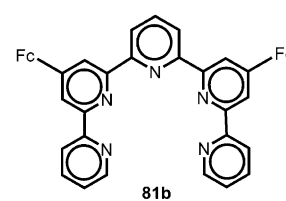
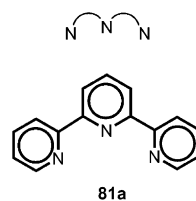


Wie vielleicht erwartet, entstehen mit Terpyridinen (**81a**) oder einem Quinquopyridin (**81b**) ähnliche Komplexe.^[262–264] Eine besonders enge Aggregation über halbunterstützte Ag...Ag-Kontakte wurde im 1:1-Komplex aus AgPF₆ und dem in Position 4 phenylierten Terpyridin (tpy) **81a** gefunden. Paare aus Silberatomen werden durch zwei tpy-Liganden verbunden, wobei ein Silberatom zweifach und das andere vierfach von Stickstoffdonoren koordiniert ist (**81c**). In diesen zweikernigen Dikationen mit einer aus zwei Schaufeln bestehenden Propellerkonfiguration liegen sehr kleine Ag...Ag-Abstände von 2.8441(7) und 2.8955(6) Å vor (zwei kristallographisch unabhängige Dikationen). Diese Einheiten sind in alternierender Sequenz gestapelt und durch externe Ag...Ag-Kontakte von 2.879(7) und 3.2148(7) Å miteinander verbunden. Die Ag...Ag...Ag-Winkel sind symmetriebedingt streng linear, wodurch alle Silberatome einer gegebenen Kette in einer Linie gehalten werden. Die Verbindung ist bei Raumtemperatur lumineszierend ($\lambda_{\text{exc}} = 335 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 420\text{--}500 \text{ nm}$).^[265] Die Ag...Ag-Kontakte zwischen Ketten, die durch Verbrückung von Silberkationen mit dem Liganden 4,4'-Bis(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)biphenyl gebildet werden, sind je nach Molverhältnis der Komponenten 3.1332(5) und 3.2745(6) Å lang (mit Azid als Gegenion).^[262]

Zangenähnliche („Pincer“-)Liganden H₂L wie 2,6-Bis(5-methyl-1-H-pyrazol-3-yl)pyridin (**81d**) agieren entweder in Ketten $[[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]_n]$ oder in sechskernigen Aggregaten $[[\text{Ag}_6(\text{HL})_4(\text{NO}_3)_2]]$ als Brückeneinheiten für Silberatome, wobei ein oder zwei Pyrazolringe protoniert sind ($\text{R}' = \text{H}$). Die Ag...Ag-Kontakte sind kurz und betragen 2.889(1) und 2.893(1) Å in der Kette sowie 2.874(1), 2.905(1) und 2.908(1) Å zwischen und innerhalb von zwei dreiatomigen Einheiten.^[266]

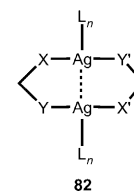
3.7. Doppelt verbrückte Ag...Ag-Kontakte

Die Installation von zwei Ligandbrücken an einem Paar aus linear zweifach-, T-förmig dreifach oder pseudotetraedrisch vierfach koordinierten Silberatomen ist eine der am häufigsten angetroffenen Strukturvarianten, die zu argentophilen Kontakten führt (**2c**, **2d**, **2e**). In der Literatur gibt es viele Beispiele, einige davon aus Zeiten, in denen metallophile Phänomene noch nicht im Interesse von Strukturuntersuchungen lagen.^[267,268] In diesem Abschnitt wird eine Reihe jüngerer Untersuchungen präsentiert, wobei angesichts



der bloßen Zahl an Beispielen kein Anspruch auf Vollständigkeit bestehen kann.

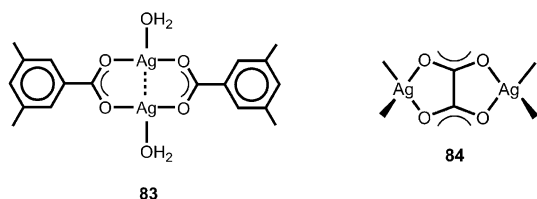
Die allgemeine Formel **82** zeigt einen Prototyp der Komplexe, in denen zwei verbrückende Liganden einen achteckrigen Dimetallacyclus bilden, der einen transannularen Ag...Ag-Kontakt ermöglicht. In den meisten Fällen ist es nicht leicht zu entscheiden, ob die Ag...Ag-Wechselwirkung einen wesentlichen Einfluss auf die Konformation und Geometrie der Moleküle hat, die vorwiegend durch die Ligandmatrix aufgezwungen sein können. Man sollte beachten, dass es eine Vielzahl von Kombinationen von X und Y gibt, die entweder zu homo- ($\text{X} = \text{Y}$) oder zu heteroleptisch ($\text{X} \neq \text{Y}$) koordinierten Ag-Atomen führen. Es gibt anscheinend keinen Fall, in dem mehr als zwei verschiedene Donoratome vorhanden sind (Atome Z usw. müssen also nicht hinzugefügt werden). Die Verbindungen können ohne Hilfsliganden L auftreten ($n = 0$), aber Beispiele mit $n = 1, 2$ sind sehr viel häufiger mit Silber als mit Gold.



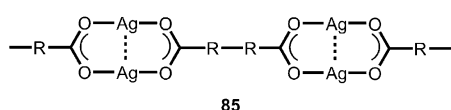
3.7.1. Doppelte Unterstützung durch Carboxylat-O,O-Verbrückung

In einer kürzlich erschienenen repräsentativen Veröffentlichung über die Kristallstruktur von Silber(I)-3,5-dimethylbenzoat (**83**; Typ **2d**) diskutieren die Autoren ihren Befund – einen Ag...Ag-Kontakt von nur 2.7719(5) Å – im Rahmen von in der CSD-Datenbank enthaltenen Daten, die aus ungefähr 100 bereits publizierten Beispielen einen Durchschnittswert von 2.962 Å liefern.^[269] Der kleinste bisher bekannte Abstand beträgt 2.746(1) Å in einem Silberbenzoatdimer, eingebettet in ein komplexes Netzwerk mit Hexamethylentetramin als tetrafunktionalem Coliganden, das auch mit Acetat- (Ag...Ag (2.9144(8) Å) und Maleatanionen (2.8115(1) Å) hergestellt wurde. Interessanterweise erfolgt die Chelatisierung der Silberatome mit Oxalat (**84**) dagegen in Fünfringen.^[270] In $[[\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})_2]_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ist der Kontakt mit 2.853/2.893 Å (für zwei unabhängige Moleküle) ebenfalls kurz.^[268] In einem 1:2-Addukt aus Trimethylen-diamin mit Silber(I)-4-fluorbenzoat beträgt der Kontakt zwischen den beiden N,O,O-dreifach koordinierten Silberatomen 2.798(2) Å.^[126] Silber(I)-4-methyl- und -4-nitrobenzoat wurden mit Di(2-pyridyl)amin kristallisiert. Der Abstand

zwischen den beiden N-koordinierten Silberatomen beträgt im letzten Fall 2.855(3) Å, ergänzt durch Ag...Ag-Kontakte zwischen den Dimeren (3.158(2) Å).^[271]



Der achtegliedrige Ring der dimeren $[\text{Ag}_2(\text{RCOO})_2]$ -Einheit (als ein Beispiel gezeigt in **83**) kann in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster der Carboxylatgruppe oder der Hilfsliganden vollständig planar, in Richtung einer Sesselkonformation leicht gefaltet oder aber verdreht („skew-skew“) sein. Die dimeren Einheiten können in Gegenwart einer R-R-Konnektivität, wie in Malein-, Bernstein-, Kork- oder Terephthalsäure (**85**; -R-R- = CH_2CH_2 , $(\text{CH}_2)_6$, 1,4- C_6H_4)^[272–274] oder wie in der Naphthalin-1,4-dicarbonsäure,^[275] zu Ketten verbunden sein. Dicarbonsäuren mit einer rigideren Struktur (Phthal- und 3-Nitrophthalsäure, 1,1'-Biphenyl-2,2'-dicarbon-^[276,277] und Naphthalin-2,3-dicarbonsäure^[278] usw.) liefern komplexere Konnektivitäten, aber das Motiv des achtegliedrigen Rings ist immer noch vorherrschend.^[55] 1,3,5-Benzoltricarbonsäure in Verbindung mit Pyrazin liefert ein hexagonales dreidimensionales Gerüst aus stabförmig angeordneten Silberatomen, die über viele Ag...Ag-Kontakte assoziiert und über die Tricarboxylatanionen verbunden sind. Die Temperaturabhängigkeit der Emission dieser Verbindung wurde in Abbildung 3 gezeigt.^[113]

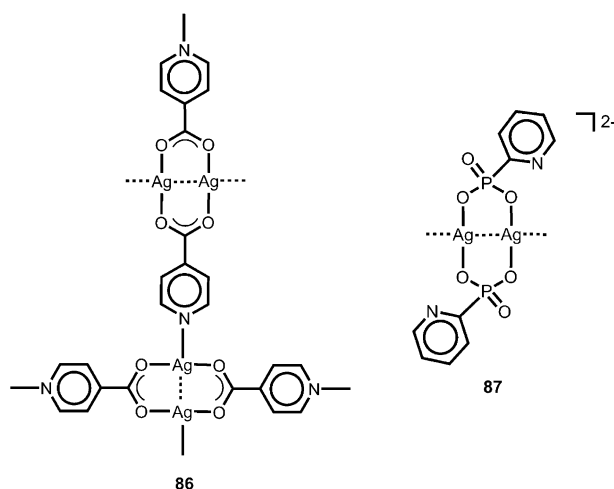


Die Silbersalze von Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäure (H_4btca) und -1,2,3,4,5-pentacarbonsäure (H_5bpca) bilden faszinierende Honigwabenschichten und Röhrenmotive, die durch die Templatwirkung der geometrischen Vorgaben der multifunktionalen Carboxylatliganden entstehen und durch ein ausgedehntes Netzwerk von argentophilen Wechselwirkungen stabilisiert werden. Erstgenannte Verbindung hat die Zusammensetzung $[\{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Ag}_3(\text{btca})\}_n] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ und Ag...Ag-Abstände im weiten Bereich von 2.988–3.384 Å, ähnlich denen in $[\{\text{Ag}_5(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_3\}_n]$ (2.904–3.184 Å); Einzelheiten siehe Lit. [279]. Wie erwartet zeigen die Strukturen mit 1,1'-Biphenyl-2,2',4,4'-tetra- und -2,2'-dicarbonsäure in Abhängigkeit von Gegenionen und Solvata-tion (in verschiedenen Hydraten) ebenfalls dreidimensionale Netzwerke mit Mehrfachverknüpfung unter Beteiligung von Ag...Ag-Kontakten.^[280,281] Extrem komplexe Strukturen wurden für Silber(I)-Salze mit all-*cis*-1,2,3,4,5,6-Cyclohexanhexacarbonsäure erhalten. Die Ag...Ag-Abstände in den mehrdimensionalen Gerüsten liegen bei 2.904(1)–3.329(2) Å, mit Abweichungen je nach Deprotonierungsgrad der Polycarbonsäure bei Gegenwart einer Base (Ammoniak).^[282]

Verzerrungen, aber keine grundlegenden Veränderungen der achtegliedrigen Ringe der Silbercarboxylatdimere treten

auch bei Einführung von Donor- oder von zur Bildung von Wasserstoffbrücken befähigten Funktionen an der Gruppe R der Carbonsäuren auf, was kürzlich für Indol-3-buttersäure gezeigt wurde.^[283] Silber(I)-pyrazin-2,3-dicarboxylat in Kombination mit difunktionalen Aminen bildet poröse dreidimensionale Gerüste, in denen Ag...Ag-Kontakte (3.10–3.30 Å) offenbar erhebliche Beiträge zur Gesamtstabilität liefern. Die Produkte könnten zur Speicherung von Gasen Anwendung finden.^[284] Der Einsatz von 2-Sulfobenzoat führt zu mehrdimensionalen Aggregaten durch Silberkoordination sowohl an der Thiolat- als auch der Carboxylatfunktion als Unterstützung für Ag...Ag-Kontakte.^[285] Ein ähnliches Strukturmuster findet man in den Doppelketten, die in Kristallen von Silber(I)-4-[(1-H-imidazol-4-yl)methylamino]benzoesäure (LH) gebildet werden. Die $[(\text{L})_2\text{Ag}_2]$ -Moleküle bestehen aus einem gewöhnlichen achtegliedrigen Disilbercarboxylatring (Ag...Ag 2.98 Å). Doppelketten entstehen durch eine Kopf-Schwanz-Koordination von N-Atomen des Imidazols an Silberatome benachbarter Ringe. Die Verbindung ist lumineszierend ($\lambda_{\text{exc}} = 347$, $\lambda_{\text{em}} = 381$ nm).^[286] Mit 4-(2-Pyrimidylthiomethyl)benzoesäure zeigt der achtegliedrige Ring des Typs **83** einen transannularen Ag...Ag-Abstand von 2.914(1) Å. Die Silberatome sind unter Bildung gewellter Schichten an terminale Pyrimidyl-Stickstoffatome benachbarter Moleküle koordiniert.^[287]

Zur Erzeugung ausgedehnter Ketten mit N-Ag-N-, C(O)O-Ag-N- und C(O)O-Ag(O)C-Einheiten wurde auch Isonicotinsäure (IsoH) eingesetzt. In einem Halbhydrat $\text{Ag}_2(\text{Iso})_2(\text{H}_2\text{O})$ betragen die Ag...Ag-Kontakte der letztgenannten Einheiten 2.8808(8) Å.^[288] Je nach Herstellung und verwendeten Lösungsmittelgemischen kann die Anordnung variieren. Ein Konnektivitätsmuster ist in **86** gezeigt.^[289] In den Komplexen mit der homologen 4-Pyridyllessigsäure hat die entsprechende Einheit einen Ag...Ag-Abstand von 2.983(3) Å.^[290] Achtegliedrige Metallacyklen wurden auch in den Silber(I)-2-pyridylphosphonaten gefunden. In den doppelt O-P-O-verbrückten Anordnungen beträgt der Ag...Ag-Abstand 3.0543(6) Å (**87**). Diese Einheiten sind mit externen Silberatomen (3.3627(5) Å) unter Bildung einer durch einfach und doppelt verbrückende Phosphonatliganden gestützten Zickzack-Kette verbunden.^[291] Die Struktur von Silber(I)-pyridin-3-sulfonat sieht ähnlich aus.^[292]

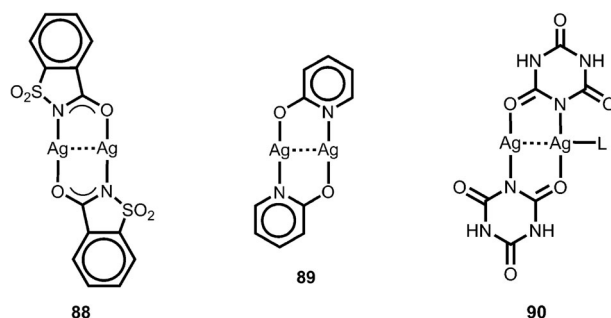


3.7.2. Doppelte Verbrückung durch N,O- und N,S-kordinierende Liganden

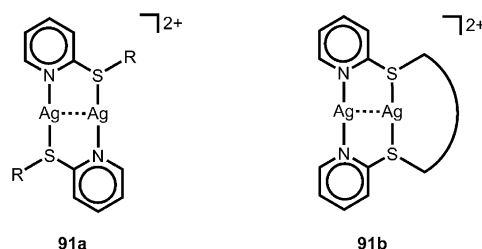
Achtgliedrige Ringe mit N,O- anstelle von O,O-Donorfunktionen in 1,2-Position des Liganden wurden in Silber-saccharinaten (**88**) gefunden, mit Ag···Ag-Abständen je nach Hilfsliganden (Acetonitril, Ethylendiamin, *N*-Methyl- und *N,N'*-Dimethylethylendiamin, 2-Pyridylethanol, 2-Methylpyrazin, Pyrazin-2-carboxamid) um 2.85 Å.^[293–297] Weitere Beispiele für eine N,O-Koordination wurden in 2,2'-Bipyridin-6-on- und Phenanthrolin-2-on-Komplexen untersucht. Die intramolekularen Ag···Ag-Kontakte über die achtgliedrigen Ringe sind mit 2.7903(4) und 2.7886(5)/2.7963(5) Å (zwei unabhängige Moleküle im letzten Fall) kurz und werden ergänzt durch längere intermolekulare Ag···Ag-Kontakte (ca. 3.15 Å), die zur Bildung dimerer oder trimerer Einheiten führen. Die Ag···Ag-Wechselwirkungen wurden mittels DFT-Rechnungen untersucht, die beachtliche Energiewerte für die Bindung von ca. 25 kcal mol^{−1} lieferten.^[298] N,O-Verbrückung wurde auch mit Tetracarboxydiimiden basierend auf einem Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-Linker (L) gefunden. Interessanterweise sind die Silberatome homoleptisch koordiniert (O,O und N,N), mit einem Ag···Ag-Kontakt von 2.993 Å. Die argentophile Bindung wurde an einem Modellsystem mit Maleinimidliganden (**5**) analysiert. Natural-Bond-Orbital-(NBO)-Rechnungen haben, basierend auf Wiberg-Bindungsindices, schwache Wechselwirkungen ergeben (Bindungsordnung 0.16). In Kristallen der Zusammensetzung [Ag₄(L)₂(4,4'-bipy)(H₂O)₈] sind die zweikernigen Einheiten durch nichtunterstützte Ag···Ag-Kontakte zu den übrigen drei Silberatomen (3.087 und 3.114 Å), die von zwei Iminostickstoffatomen oder zwei Wasser-Sauerstoffatomen koordiniert sind, verbunden. Die Bindungsordnung der Kontakte in Stapeln aus alternierenden [(H₂O)Ag(H₂O)]⁺-Modellkationen und [(maleinimid)₂Ag][−]-Anionen ist mit 0.12 etwas kleiner. Die Mutterverbindung ist stark lumineszierend (λ_{exc} = 246 nm, λ_{em} = 390 nm, bei Raumtemperatur).^[54]

Das Silbersalz von 2-Hydroxypyridin hat eine hochkonzensierte Säulenstruktur aus Dimetallacyclen mit transannularen Ag···Ag-Kontakten von 2.775(2) Å (**89**). Diese Einheiten sind zur Bildung intermolekularer Kontakte von 3.045(2) und 3.064(2) Å gestapelt. Die Verbindung zeigt blaue Emission (λ_{exc} = 439.0 nm, λ_{em} = 459.5 nm für Kristalle bei Raumtemperatur).^[299] Silberisocyanurat kristallisiert mit 4,4'-Bipyridin (L) unter Bildung eines achtgliedrigen Ringes mit N-Ag-O-Koordination und Anbindung des bipy-Liganden auf nur einer Seite (**90**; Ag···Ag 3.004(2) Å). Diese Einheiten sind zunächst über Wasserstoffbrücken zu Schichten mit bienenwabenartiger Anordnung und weiter über Ag-Ag-Kontakte von 3.069(3) Å zu Doppelschichten verknüpft. Die Kristalle sind lumineszierend (λ_{ex} = 350, λ_{em} = 450 nm).^[300]

Die mit den entsprechenden N,S-Donorfunktionen gebildeten Ringe findet man in verschiedenen Beispielen mit Pyridin-2-thiolaten (**89**; S anstelle von O) und mit größeren Ag···Ag-Abständen nahe 2.95 Å. Die entsprechenden Alkylsulfide bilden dikationische Ringe mit heteroleptischer Koordination (**91a**), aber mit zusammenhängenden Substituenten wird die homoleptische Alternative erzwungen (**91b**).^[301] Aus demselben Grund bildet 1,2-Bis[(imidazol-2-yl)thio]me-



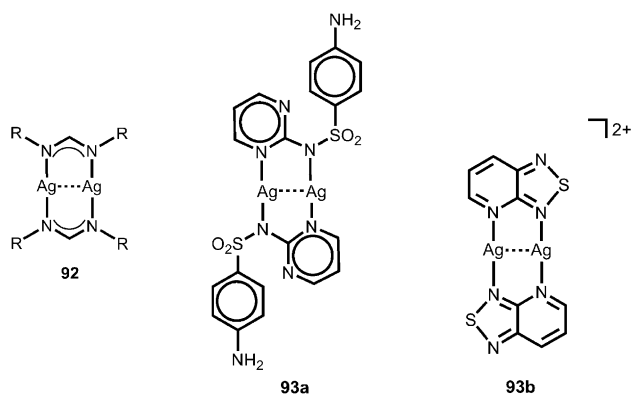
thyl]benzol auch Silberkomplexe mit homoleptischer N,N-/S,S-Koordination.^[302] Achtgliedrige Ringe mit zwei N,S-Liganden findet man auch in den Strukturen von Silberthio-saccharinaten (**88**; S anstatt O in der Brücke). Die N-Ag-S-koordinierten Silberatome liegen 2.9194(4) Å auseinander. Mit Pyridin oder Phenanthrolin als zweitem Liganden sind diese Einheiten verbrückt, aber strukturell weitgehend unverändert (Ag···Ag 2.9681(8) Å). Die Ergebnisse von DFT-Rechnungen an Modellsystemen belegen eine signifikante argentophile Bindung.^[303,304]



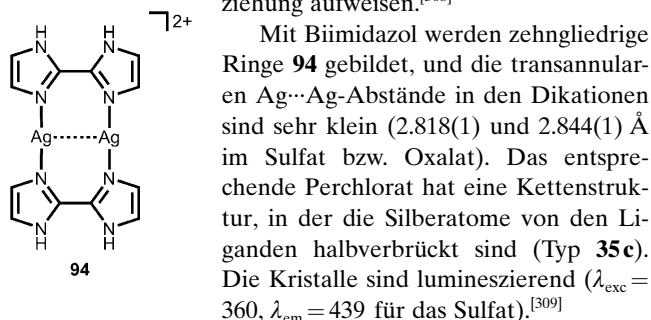
3.7.3. Doppelte Verbrückung durch N,N-, N,P- und P,P-kordinierende Liganden

Liganden mit zwei N-Donorstellen in 1,3-Position, die achtgliedrige Dimetallacyclen ergeben können, werden in der Koordinationschemie der Münzmetalle schon lange eingesetzt. Klassische Beispiele sind die zweikernigen Formamindiatokomplexe [[[RN(CH)NR]Ag]₂] und verwandte Verbindungen. Das Molekül mit R = *p*-Tolyl hat einen sehr kurzen transannularen Kontakt von 2.705 Å, der für diesen Ligandtyp charakteristisch ist (**92**).^[41] In einer sehr frühen Arbeit wurde die Kristallstruktur von Silbersulfadiazin (ein Medikament zur Behandlung von Verbrennungen) bestimmt. Überraschenderweise wird sein achtgliedriger Ring auch nur durch die N-Atome unter Ausschluss jeder O-Ag-Koordination gebildet (**93a**; Ag···Ag 2.916(1) Å).^[305,306] Ein ähnliches Strukturmuster erhält man mit 1,2,5-Sulfa- oder -selenadiazolopyridin, mit transannularen Abständen nahe 2.931 Å. Die Ag···Ag-Wechselwirkung wurde mit der Atoms-in-Molecules-Methode untersucht. Single-point-Rechnungen ergaben einen bindungskritischen Punkt zwischen den Silberatomen als Beleg für eine schwache Metall-Metall-Bindung (**93b**).^[307]

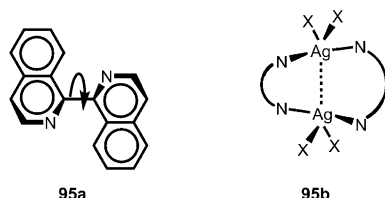
Mit *N*-Methyl-2,2'-dipicolylamin wurden interessanterweise makrocyclische Varianten beobachtet. Im Perchloratsalz zeigen die zentrosymmetrischen Kationen einen kleinen transannularen Ag···Ag-Abstand von 2.9152(3) Å und auf



161.78(5)° nach innen gebogene N-Ag-N-Winkel, die in Abwesenheit anderer Zwänge signifikante Metall-Metall-Anziehung aufweisen.^[308]

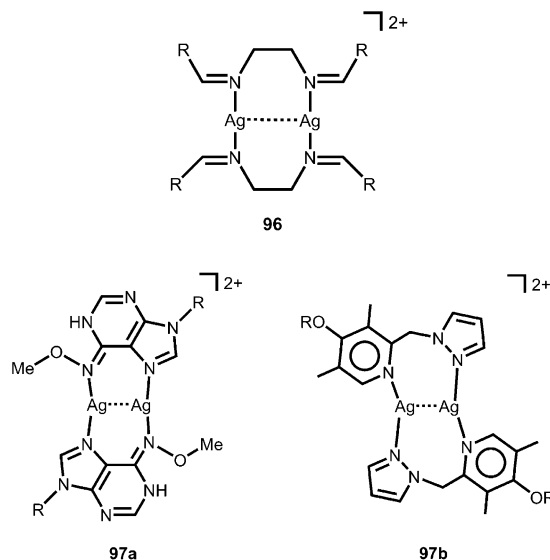


Selbst mit dem stark rotationseingeschränkten Liganden 1,1'-Bis(isochinolin) (**L**, **95a**; vergleiche **80a**) zeigt der resultierende Makrocyclus in $[(\text{L})_2\text{Ag}_2]\text{OSO}_2\text{CF}_3$ einen nur geringfügig längeren Kontakt (3.0737(6) Å) über den zehngliedrigen Ring, der durch eine Drehung der Liganden unter Bildung einer fast senkrechten Orientierung der beiden Isochinolinringe zueinander zustande kommt (**95b**; $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3$).^[310] Zehngliedrige Ringe entstehen auch in Silberkomplexen mit Tris(pyrazolyl)methanliganden. In Kristallen des Tetrafluoroborat-THF-Solvats ist eine der drei N-Donorstellen weniger fest gebunden, und es wird ein kurzer Ag...Ag-Kontakt von 2.8664(4) Å beobachtet.^[311] Selbst im zehngliedrigen Ring, der bei der 1:1-Komplexierung von AgBF_4 oder $\text{AgOSO}_2\text{CF}_3$ mit einem N-invertierten Bisporphyrin (mit einem statt nach innen nach außen gelagerten N-Atom in jeder carba-porphyrinoiden Einheit) gebildet wird, führt die senkrechte Anordnung der Bisporphyrine zu einem Ag...Ag-Kontakt von nur 3.107(2) Å.^[312]



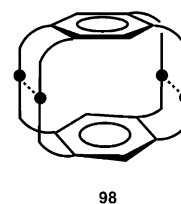
Zehngliedrige Ringe mit durch Faltung des Makrocyclus hervorgerufenen, kurzen transannularen Kontakten (durchschnittlich 3.0 Å) werden auch in Silberkomplexen mit von Ethylendiamin abgeleiteten Schiff-Basen beobachtet (**96**).^[313] Dimetallacyclen mit derselben Ringgröße wurden auch mit

dem Oximtautomer von N⁶-Methoxyadenin gefunden (**97a**). Die kurzen Ag...Ag-Kontakte über den Ring (2.803(1) und 2.919(1) Å für ClO_4^- bzw. NO_3^- -Gegenionen) kommen durch eine signifikante Biegung der beiden N-Ag-N-Achsen nach innen (165–170°) zustande.^[314] Liganden des Typs **28a** ergeben mit AgClO_4 oder AgPF_6 zweikernige Komplexe, in denen der Ag...Ag-Kontakt (2.9082(9) Å) von den zentralen N-Atomen der Triazinringe und den N-Atomen der terminalen Pyrazolringe doppelt verbrückt ist.^[169]



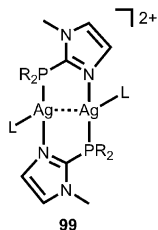
Mit Pyrazolylmethylpyridinen wurden zwölfgliedrige Ringe mit kleinen transannularen Ag...Ag-Abständen von 2.945(1) Å beobachtet (**97b**). Die Bedeutung der argentophilen Wechselwirkung wurde durch Atoms-in-Molecules-Analysen der Elektronendichte belegt. Die Verbindung kann als Ausgangsstoff für die Abscheidung von dünnen Silberfilmen auf Stahl verwendet werden.^[315]

Der tetrafunktionale Ligand 1,2,4,5-Tetrakis(benzimidazol-1-ylmethyl)benzol bildet mit AgNO_3 vierkernige Komplexe mit Paaren aus Silberatomen in 22-gliedrigen Ringen und transannularen Abständen von 3.3231(1) und 3.06(1) Å (zwei verschiedene Solvate, **98**; die Benzimidazole sind als Bögen dargestellt).^[316] In Kristallen der Komplexe von Silberperchlorat oder -triflat mit einer doppelten Schiff-Base des Typs **96** mit Di(4-aminophenyl)methan als dem Mutteramin wurden 24-gliedrige Ringe erhalten.^[313]



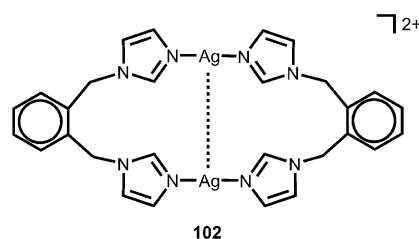
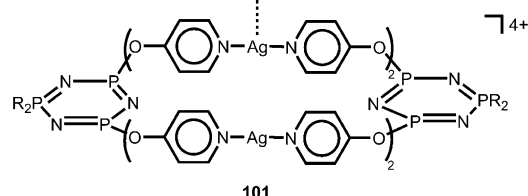
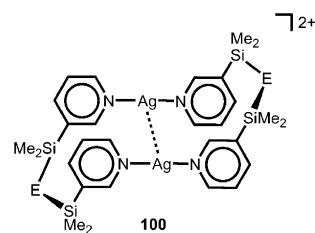
Liganden mit N und P in 1,3-Position, wie in 2-Pyridylphosphane, bilden ebenfalls zweikernige Dikationen mit Ag...Ag-Kontakten über den achtegliedrigen Ring von 3.094(1) Å. Die Silberatome können je nach Zahl der Pyridylsubstituenten am Phosphoratom zwei- oder dreifachkoordiniert sein (bereits gezeigt für Cl-verbrückte Einheiten in **61**).^[201,317] In Komplexen von AgSCN mit dem Liganden 2-(Diphenylphosphanyl)-1-methylimidazol ist die strukturelle Situation ähnlich. Der achtegliedrige Ring des Dikations (mit zwei Ag-koordinierten Acetonitrilcoliganden) hat einen

transannularen Ag...Ag-Kontakt von 2.993(1) Å, was deutlich länger ist als im entsprechenden Gold(I)-Komplex (2.826(1) Å), in dem die Acetonsolvatmoleküle nicht an das Au koordinieren. Interessanterweise sind die P-Ag-N-Achsen stark gewinkelt (157.5(1)°), während die P-Au-N-Achsen fast linear sind (178.0(4)°; **99**).^[318] Auch (Diphenylphosphanylmethyl)(2-pyridyl)alkylamine bilden dimetallacyclische Dikationen, in denen an jedes Silberatom alle drei Donorfunktionen (N,N,P) gebunden sind. Der transannuläre Abstand zwischen den dreifach koordinierten Silberatomen in den stark gefalteten Ringen beträgt 2.890(2) Å.^[319]



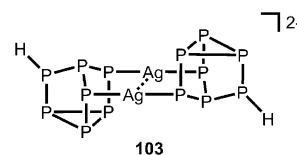
Jüngste Arbeiten haben eindrucksvolle Beispiele für transannuläre Ag...Ag-Kontakte in makrocyclischen Systemen mit flexiblen Disiloxan- und 1,2-Disilylethanlinkern mit endständigen N-Donorzentren geliefert. Die 24- und 26-gliedrigen Ringe (**100**; E = O oder CH₂CH₂) haben im ersten Fall Ag...Ag-Abstände von 3.231(4), 3.283(1) und 3.321(1) Å (abhängig von der Natur des Anions NO₃⁻, ClO₄⁻, CF₃SO₃⁻) und im zweiten Fall von 3.243(1) und 3.346(1) Å (zwei unabhängige Dimere des Perchlorats). Man sollte hervorheben, dass die Metalle in allen Fällen dichter beieinander liegen als die π - π -gestapelten Pyridinringe.^[320–322] In dem großem Dimetallacyclus, der durch Koordination von AgOSO₂CF₃ oder AgPF₆ an Pyridinoxy-substituiertes Cyclotetraphosphazen entsteht, hängt die Faltung des Rings von der Position der Pyridin-Stickstoffatome ab: Mit 3-Pyridinoxygruppen bilden sich Ag...Ag-Kontakte von 3.199(2) Å über zwei 20-gliedrige Ringe, während die beiden Silberatome mit 4-Pyridinoxygruppen wegen der Einschränkung durch den Liganden weiter voneinander entfernt gehalten werden. Deshalb bilden sich nur intermolekulare Kontakte von 3.408 Å (**101**).^[323,324] Auch in den Komplexen mit 1,2-Bi(1-imidazolylmethyl)benzolliganden bilden sich 24-gliedrige Ringe. Es kommt zu einer Konformation, die je nach Anion Ag...Ag-Kontakte von 3.27–3.35 Å ermöglicht. Die Silberatome werden durch eine Verdrehung der Makrocyclen („skew-skew“), durch die eine Kreuzung der N-Ag-N-Achsen erreicht wird (nicht gezeichnet in Formel **102**), eng zusammengebracht.^[325,326]

Wie bereits in Abschnitt 2.2 erwähnt, ist seit langem bekannt, dass eine 1,3-Diphosphorfunktion, wie in Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm), zur Erzeugung achtegliedriger Ringe mit den Münzmetallen herangezogen werden kann, z. B. [Ag₂(dppm)₂][NO₃]₂ (**19**). In diesem Beispiel sind die Ag-Atome 3.085(1) Å voneinander entfernt,^[327] und ähnliche Werte wurden auch für Diphosphane mit von Phenyl verschiedenen Substituenten und mit anderen nichtkoordinierenden („innocent“) Gegenionen gefunden.^[65,328] Mit stark koordinierenden Anionen wie Diisopropylthiophosphat, [(iPrO)₂PS₂]⁻, befinden sich die Silberatome wegen einer zusätzlichen SPS-Brücke in einer quasi-trigonal-planaren Umgebung (von **19** als Typ **2c** zu einer Variante vom Typ **2g**). Der Ag...Ag-Abstand liegt immer noch im üblichen Bereich (2.918(1) Å).^[329] Wie in einem Übersichtsartikel zusammengefasst, können Silberatome in achtegliedrigen Ringen des Typs **2c** (= **19**) von einer Reihe von Thiometallatanionen auch noch weiter verbrückt werden (Typ **2g**), wobei sich die



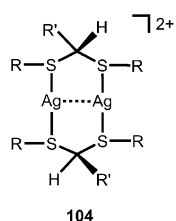
Ag...Ag-Abstände in den resultierenden tricyclischen zweikernigen Komplexen nur wenig ändern.^[330]

Die Reaktion von K₃P₇ mit AgCl in einer Ethylendiaminlösung eines Cryptanden für Kaliumionen führt zu einem zweikernigen Komplex [Ag₂(P₇H)₂]²⁺ (**103**). Die beiden Silberatome im Anion befinden sich in acht- und zehngliedrigen Ringen mit einem kurzen Ag...Ag-Kontakt von 2.947(1) Å. Die Molekülstruktur konnte in DFT-Rechnungen reproduziert werden.^[331]



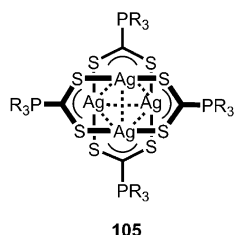
3.7.4. Doppelte Verbrückung durch S,S-koordinierte Liganden

Achtegliedrige Metallacyklen können auch leicht mit difunktionalen S,S-Donoren erhalten werden. Dikationische achtegliedrige Ringe mit S,S-Donoren wurden mit Dithioethern RS(CH₂)SR hergestellt. Mit R = Benzyl und Perchlorat als Gegenion beträgt der transannuläre Ag...Ag-Abstand in den Dikationen 3.0361(1) Å (**104**; R = Bz; R' = H).^[332] Jüngere Beispiele haben gezeigt, dass dikationische Dithioetherkomplexe auch mit elektroneutralen Bis(methylthio)methylsilanen erhalten werden können (**104**; R' = SiMe₃, R = Me). In Kristallen des Triflatsalzes hat das Dikation einen transannularen Ag...Ag-Abstand von 3.1133(7) Å, was den größeren Atomradius von Schwefel gegenüber dem von Sauerstoff widerspiegelt.^[333] Bei größerem Ligand-zu-Metall-Verhältnis entstehen auch tricyclische Komplexe mit einer



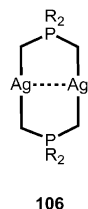
dreiblättrigen Schaufelradstruktur (Typ **2e**). Es bilden sich erstaunlich kurze Ag...Ag-Kontakte (2.866(3) Å).^[334]

Eine bemerkenswerte Struktur mit zwei achteckigen Ringen wurde im Produkt der Reaktion des CS₂-Addukts des Carbodiphosphorans (Ph₃P)₂C gefunden. Der prinzipielle Aufbau ist schematisch in **105** gezeigt. Die Ausgleichsebenen



der beiden Metallacyclen liegen parallel, aber in einer gestaffelten Anordnung (90° gegeneinander verdreht). Die transannularen Ag...Ag-Abstände betragen 2.9425(4) und 2.9872(4) Å, aber es gibt weitere Ag...Ag-Kontakte ähnlicher Länge (2.9958(4)–3.0702(4) Å) zwischen den Ringen, welche die übrigen vier Kanten des zentralen Ag₄-Tetraeders repräsentieren.^[335] Ähnliche Anordnungen hat man in Fluoren-9-yliden-methandithiolaten gefunden (**105**; Fluoren-9-yliden für PR₃).^[336] Diese Familie von Verbindungen wurde später mit DFT-Rechnungen untersucht.^[337]

Verbindungen des Typs **82**, in denen X und Y Kohlenstoffatome



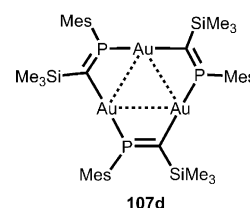
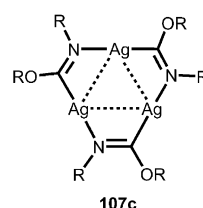
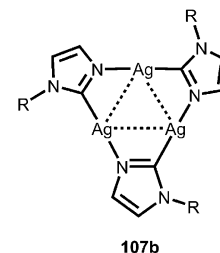
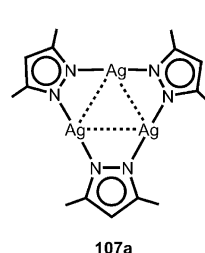
sind, kommen sehr selten vor, und es wurden noch keine Kristallstrukturen bestimmt. Die Existenz von Silberdialkylphosphoniumbis(methyliden) **106** wurde jedoch anhand von analytischen und spektroskopischen Daten gesichert; auch die analogen Gold(I)- und Kupfer(I)-Verbindungen wurden vollständig charakterisiert.^[338,339]

3.8. Komplexe mit dreieckigen Ag₃- und quadratischen Ag₄-Gerüsteinheiten

Für Verbindungen mit einem Ag₃-Kern, in denen die Silberatome bemerkenswert kleine Abstände haben, hat man schon lange auf signifikante Ag...Ag-Wechselwirkungen geschlossen. Die Kanten des Dreiecks können von jeweils nur einem Atom oder von einem difunktionalen Donor mit größerer Spannweite überbrückt sein. Ein Beispiel für eine Brücke aus einem Atom wurde, wie schon in Formel **21** gezeigt, mit zusätzlich Donor-substituierten NHC-Liganden gefunden (Ag...Ag 2.7725(1)–2.772(1) Å).^[75] Die Bindungssituation in Grund- und angeregten Zuständen wurde kürzlich mithilfe von DFT-Rechnungen an geeigneten Modellen Carben-stabilsierter Einheiten [Ag₃(NHC)₃]³⁺ analysiert. Die [Ag₃]³⁺-Einheit wird anscheinend von einem MO stabilisiert, das größtenteils aus 5s- und 5p-Atomorbitalen gebildet wird, ergänzt durch schwach bindende 4d¹⁰-Beiträge.^[340]

Die mit Pyrazolaten **107a** beobachtete Verbrückung über zwei Atome wurde wegen der faszinierenden photophysikalischen Eigenschaften dieser Systeme mit starren, neungliedrigen Triargentacyclen ausgiebig untersucht. Es gibt hierzu einen frühen Übersichtsartikel, der entsprechend an dieser Stelle nicht dupliziert wird.^[341] Die N-N-Brücken zwischen jedem Silberpaar führen zu größeren Ag...Ag-Abständen innerhalb der trimeren Einheiten im Bereich 2.95–3.35 Å.

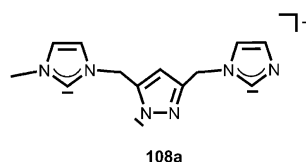
Meistens ist das Dreieck aus Silberatomen nicht gleichseitig, sondern hat ungleiche Kanten mit stark unterschiedlichen Ag...Ag-Abständen. Im trimeren Silber-3,5-diphenylpyrazolat betragen die Ag...Ag-Kontakte 3.36, 3.49 und 3.52 Å und sind alle länger als die intermolekularen Kontakte zwischen den gestapelten Molekülen (2.97 Å).^[342] Die verschiedenen Stapelvarianten dieser Verbindungen können zu nur einem intermolekularen Ag...Ag-Kontakt führen,^[342] aber zwei oder drei Kontakte sind ebenfalls üblich.^[343–345] Mit sperrigen Substituenten wird die Organisation der Kristalle durch andere Kontakte bestimmt, wenn vorhanden hauptsächlich durch Halogenatome.^[346] Die Anordnungen werden nicht nur durch das Substitutionsmuster der einzelnen Komponenten beeinflusst, sondern auch durch die Gegenwart von Solvatomolekülen,^[347] besonders durch aromatische Kohlenwasserstoffe.^[348] Letztere werden zwischen die gestapelten Metallacyclen eingelagert, was zu veränderten UV/Vis-Absorptions- und Emissionseigenschaften führt, beobachtet unter anderem im vapo chromen Verhalten lumineszierender Kristalle dieser Verbindungen.^[96,342–347,349–351] Die unterschiedlichen Befunde, die an Kristallen und an Lösungen dieser Verbindung erhalten wurden, lassen darauf schließen, dass diese photochromen Effekte in den meisten Fällen durch die Kontakte zwischen den trimeren Einheiten verursacht werden. Die Mehrzahl der einschlägigen Untersuchungen war lange auf die Goldverbindungen dieses Typs fokussiert, und die Silberanaloge ergänzen jetzt diese Beispiele.



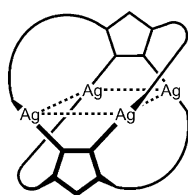
Ähnliche Strukturen und Eigenschaften werden für die beispielhaft in **107b** und **107c** gezeigten Carbeniate gefunden.^[350] Wie in der Pyrazolatchemie der Münzmetalle gibt es auch für diesen Typ von Carbeniatkomplexen eine Fülle von vorangehenden, vielzitierten Beispielen hauptsächlich in der Goldchemie, wo vor allem die Gruppen von Balch, Bonati, Bruni und Fackler Pionierarbeit geleistet haben.^[351–353] In einer kürzlich erschienenen Arbeit wurde auch ein P-Analogon des Typs **107d** hergestellt, allerdings mit Au anstelle von Ag. Die Silberverbindung gibt es noch nicht.^[354]

Eine quadratisch-planare Anordnung von vier Silberatomen findet man in einem vierkernigen Komplex mit Pyrazol-

liganden, die in 3,5-Position zwei Carbenfunktionen tragen (**108a**). Zwei einander gegenüber liegende Paare aus Silberatomen sind durch eine Pyrazoleinheit verbrückt, und jedes Silberatom bildet noch eine Bindung zum Carbensubstituenten der Pyrazolbrücke des gegenüber liegenden Paares (**108b**). Die Ag...Ag-Abstände betragen 3.295(2) (Pyrazol-überbrückt) und 3.208(2) Å. Der analoge Goldkomplex ist isostrukturell, mit fast identischen Au...Au-Abständen von 3.292(1) (Pyrazol-überbrückt) und 3.276(1) Å. Bei den beiden Komplexen handelt es sich also um ein weiteres Verbindungspaar, was zeigt, dass Silber- und Goldatome sehr ähnliche Kovalenzradien und vermutlich vergleichbare Kapazitäten für metallophile Bindungen haben.^[355] Deshalb wurde die Bindung kürzlich in DFT-Rechnungen etwas genauer analysiert. Es wurde gezeigt, dass die Ag...Ag- und Au...Au-Wechselwirkungen gegenüber denjenigen in Systemen mit kleineren M...M-Abständen in diesem Fall (**108b**) wegen der durch die Spannweite des Pyrazolliganden hervorgerufenen größeren Abstände (nahe 3.3 Å) deutlich schwächer sind.^[356]



108a



108b

Rautenförmige Anordnungen von Silberatomen, in denen die argentophilen Wechselwirkungen nicht nur durch NHC-Liganden, sondern auch durch Halogenatome mehrfach unterstützt sind, die Kanten oder Teile von Flächen (ober- und unterhalb) überdachen, wurden in Verbindungen des Typs $[\text{Ag}_4(\mu_3\text{-I})_2(\mu_2\text{-I})_2(\mu_2\text{-S,C}_{\text{NHC}})_2]$ gefunden. Die S-funktionalisierten Carbenliganden (S,C_{NHC}) sind vom Typ *N*-Mesityl-*N'*-(2-ethylthio)ethylimidazol-2-yliden.^[357] Dies ist nur ein weiteres Beispiel für die vielen Kombinationsmöglichkeiten von Liganden, die zur Unterstützung argentophiler Wechselwirkungen dienen können. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wird das Spektrum durch Einbeziehung anderer Metalle unter Bildung gemischtmetallischer Cluster zusätzlich erweitert.

4. Zusammenfassung und Schlussbemerkungen

Aufgrund einer zunehmenden Zahl von experimentellen Hinweisen und gestützt von Ergebnissen aus umfangreichen

theoretischen Untersuchungen hat das Konzept der argentophilen Wechselwirkungen von Silber(I)-Zentren zwischen und innerhalb von Molekülen in der anorganischen und Organometallchemie breite Akzeptanz erfahren. Dass diese Erkenntnis mit Verspätung kam, hat mit Sicherheit mit der einfachen Tatsache zu tun, dass diese anziehende Wechselwirkung kontraintuitiv ist, da sie gegen die Coulomb-Abstoßung zwischen Kationen mit abgeschlossenen Elektronenschalen wirkt. Angesichts der Fülle von molekularen und supramolekularen Strukturen ist es jedoch jetzt offensichtlich, dass Silber(I)-Zentren – in Abwesenheit jeglicher sterischer Behinderungen – auf Sub-van-der-Waals Abstände nahe 3.00 Å zusammengezogen werden. Dieser Durchschnittswert liegt etwa in der Mitte zwischen der Summe zweier Standard-van-der-Waals-Radien (3.44 Å) einerseits und der Länge einer Ag-Ag-Einfachbindung (z. B. 2.53 Å in Ag_2) andererseits, aber auch nahe dem Abstand zwischen den Silberatomen in den kubisch-dichtest gepackten Kristallen des metallischen Silbers (2.89 Å). Die für die Ag...Ag-Kontakte verantwortliche große Affinität zeigt sich unmissverständlich in dem allgegenwärtigen Phänomen, dass sich unabhängige Moleküle in einem organisierten Muster so ausrichten – oder anderweitig zusammenlagern – dass die Silberatome auch in Abwesenheit irgendwelcher anderer Zwänge möglichst nahe beieinander liegen.

Aus IR-, Raman- und UV/Vis-spektroskopischen Daten für die nichtunterstützte Aggregation, wie auch aus thermodynamischen Daten für Assoziationsgleichgewichte in Lösung, lässt sich die damit verbundene Ag...Ag-Bindungsenergie in Abhängigkeit von den Liganden und Gegenionen zu 5–15 kcal mol⁻¹ abschätzen. Diese Schätzungen haben sich in quantenchemischen Rechnungen auf verschiedenen Theorieniveaus bestätigt. Damit fallen die argentophilen Wechselwirkungen in den Bereich der „schwachen Kräfte“. Energetisch liegen sie am dichtesten an der Wasserstoffbrücke, mit der sie die Mehrfachaffinität und das Fehlen einer Richtungsabhängigkeit teilen: Silberatome können sich mit mehreren Silberatomen in verschiedenen Geometrien unter Bildung von Oligomeren, Ringen, Ketten und Schichten zusammenlagern.

Diese mit der Argentophilie zusammenhängenden strukturellen und dynamischen Merkmale von Silber(I)-Verbindungen sind in vielerlei Beziehung qualitativ und sogar quantitativ ähnlich denen, die für aurophile Wechselwirkungen aus der Gold(I)-Chemie bekannt sind. Ein wichtiger Unterschied resultiert aus der starken Neigung von Silber(I) zur Bildung von Koordinationszahlen größer als 2, sodass argentophile Wechselwirkungen auch zwischen Silberatomen mit drei, vier oder sogar mehr Liganden gebildet werden. Im Unterschied dazu zeigt Gold(I) eine klare Präferenz für die Koordinationszahl 2, was den stärkeren relativistischen Effekten beim Gold zugeschrieben wird. Wegen dieser relativistischen Aspekte hat man auch angenommen, dass die aurophile Bindung stärker sein sollte als die argentophile, aber selbst nach einer ganzen Reihe von darauf ausgerichteten experimentellen und theoretischen Untersuchungen bleibt dieser Punkt bisher noch ungeklärt. Die nichtunterstützten Ag...Ag- und Au...Au-Abstände in Paaren analoger Verbindungen liegen generell in demselben Bereich (2.9–3.1 Å), was

auf die sehr ähnlichen Atomradien der beiden Elemente zurückzuführen ist und durch die starke relativistische Kontraktion der Goldorbitale hervorgerufen wird. Dies schlägt sich nicht nur in den ähnlichen Gitterparametern von metallischem Gold und Silber nieder, sondern auch in den Strukturdaten in der gesamten Gold- und Silberchemie. In einem gegebenen Paar von Verbindungen mit metallophilen Kontakten kann der Ag...Ag-Abstand geringfügig größer oder kleiner sein als der Au...Au-Abstand, während der Cu...Cu-Abstand im entsprechenden Kupferanalogon dagegen immer viel geringer ist (ca. 2.6 Å). Nimmt man den Abstand als Kriterium, kann man schlussfolgern, dass die metallophile Bindung von Ag und Au sehr ähnlich ist.

Da abgesehen vom Ag...Ag-Abstandskriterium nur wenige Daten aus anderen Untersuchungsmethoden verfügbar sind, ist die Grundlage für Rückschlüsse bezüglich der Ag...Ag- und Au...Au-Bindungsenergien sehr schmal. Gleichwohl zeigen Silber(I)-Verbindungen einige spezifische thermische und spektroskopische Eigenschaften, die diesbezüglich unmittelbar relevant sind und daher besonders erwähnt werden sollten: Argentophile Wechselwirkungen in den Kagomé-Netzen von Silberatomen in den Kristallen verschiedener Metall(III)-dicyanoargentate führen zu überraschenden makroskopischen Eigenschaften wie der negativen thermischen Expansion oder Kompressibilität wegen einer ungewöhnlich veränderten thermischen Bewegung der Silberatome. Die photochemische Aktivierung von Silberatomen mit argentophilen Kontakten führt zur Bildung von angeregten Zuständen, in denen die Ag...Ag-Bindung stärker ist als im Grundzustand, mit außergewöhnlichen Konsequenzen für die Emissionseigenschaften. Beide Beobachtungen haben in den letzten Jahren erhebliche Beachtung gefunden und stehen derzeit im Fokus vieler Untersuchungen, die sich an frühere Studien in der Goldchemie anschließen. Das Emissionsverhalten kann durch die Schaffung von Ag...Ag-Kontakten stark verändert werden, und die Emission kann durch Einführen von Fremdmolekülen auch gelöscht werden, woraus Sensoreigenschaften für verschiedene Anwendungen resultieren. Für all dies bietet die Silberchemie wegen ihrer größeren Flexibilität in Bezug auf Koordinationszahlen und Geometrien und auch aus wirtschaftlicher Sicht mehr Möglichkeiten als die Goldchemie, selbst wenn die Effizienz von analogen Systemen nicht in gleichem Maße gegeben ist.

Eine andere wichtige Entwicklung zeichnet sich in der letzten Zeit in der Clusterbildung von Silberkationen um ein- oder zweiatomige Anionen als Keimbildungszentren ab. Auch nach den sehr erfolgreichen Arbeiten mit Halogenid- oder Chalkogenidanionen $[X]^{n-}$ – und besonders mit verschiedenen geradzahigen Carbidanionen $[(C\equiv C)_n]^{2-}$ sowie Alkinyldanionen $[R-(C\equiv C)_n]^-$ – dürfte dort und bei anderen Elementen als Kerneinheiten für das Silberclustering das Potenzial noch lange nicht ausgeschöpft sein.

Eingegangen am 13. Juni 2014

Online veröffentlicht am 12. November 2014

- [1] M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1098; *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1136.
- [2] P. Meyer, A. Rimsky, R. Chevalier, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 1457.
- [3] G. A. P. Dalgaard, A. C. Hazell, R. G. Hazell, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, 30, 2721.
- [4] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2187.
- [5] A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2074.
- [6] Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 749.
- [7] J. K. Burdett, *Prog. Solid State Chem.* **1984**, 15, 173.
- [8] B. Armer, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 101; *Angew. Chem.* **1970**, 82, 120.
- [9] L.-S. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 8694.
- [10] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, A. K. Burrell, W. T. Robinson, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3593.
- [11] M. C. Gimeno, A. Laguna, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 511.
- [12] P. G. Jones, *Gold Bull.* **1986**, 19, 46, zit. Lit.
- [13] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1544; *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1602.
- [14] F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 463; *Angew. Chem.* **1989**, 101, 464.
- [15] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 391.
- [16] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **2000**, 33, 3.
- [17] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1931.
- [18] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 370.
- [19] J. Vicente, M.-T. Chicote, M.-C. Lagunas, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3748.
- [20] P. Pyykkö, J. Li, N. Runeberg, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 218, 133.
- [21] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 597.
- [22] P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1451.
- [23] N. Runeberg, M. Schütz, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 7210.
- [24] H. L. Hermann, G. Boche, P. Schwerdtfeger, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5333.
- [25] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3573; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3723.
- [26] P. Schwerdtfeger, H. L. Hermann, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1334.
- [27] E. O'Grady, N. Kaltsoyannis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 680.
- [28] G. Hacker, J. Gu, *Gold and Silver Staining, Techniques in Molecular Morphology*, CRC, Boca Raton, **2010**.
- [29] A. de Lucca, W. A. Hadler, *Acta Histochem.* **1988**, 84, 15.
- [30] A. Hirano, N. R. Ghatak, A. B. Johnson, M. J. Partnow, A. J. Gomori, *Arch. Neurol.* **1972**, 26, 530.
- [31] A. Hirano, R. Tuazon, H. M. Zimmerman, *Acta Neuropathol.* **1968**, 11, 257.
- [32] R. B. Short, M. L. Catrett, *J. Parasitol.* **1973**, 59, 1041.
- [33] H. Ditrich, *Tissue Cell* **1986**, 18, 645.
- [34] R. C. Currau, J. Crocker, *Atlas der Histopathologie*, 5. Aufl., Springer, Berlin, **2003**.
- [35] L. Martinez-Pomares, M. Kosko-Vilbois, E. Darley, P. Tree, S. Herren, J. Y. Bonnefoy, S. Gordon, *J. Exp. Med.* **1996**, 184, 1927.
- [36] G. Harms, C. D. Dijkstra, M. J. Hardonk, *Cell Tissue Res.* **1990**, 262, 35.
- [37] S. Sculfort, P. Braunstein, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2741.
- [38] A. F. Wells in *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**, S. 1098.
- [39] P. W. R. Corfield, H. M. M. Shearer, *Acta Crystallogr.* **1966**, 20, 502.
- [40] T. Tsuda, S. Ohba, M. Takahashi, M. Ito, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, 45, 887.

- [41] F. A. Cotton, X. Feng, M. Matusz, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7077.
- [42] L. Magnko, M. Schweizer, G. Rauhut, M. Schuetz, H. Stoll, H.-J. Werner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1006.
- [43] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [44] B. Simard, P. A. Hackett, A. M. James, P. R. R. Langridge-Smith, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 415.
- [45] A. Bayler, A. Schier, G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7006.
- [46] P. Nockemann, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1636.
- [47] P. Woidy, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2643.
- [48] R. B. Corey, K. Z. Pestrecov, *Kristallografiya* **1934**, *89*, 528.
- [49] T. Yamaguchi, O. Lindquist, *Acta Chem. Scand. A* **1983**, *37*, 685.
- [50] U. Zachwieja, H. Jacobs, *Z. Kristallogr.* **1992**, *201*, 207.
- [51] I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 270.
- [52] A. J. Bridgeman, G. Cavigliasso, L. R. Ireland, J. Rothery, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2095.
- [53] S.-L. Zheng, C. L. Nygren, M. Messerschmidt, P. Coppens, *Chem. Commun.* **2006**, 3711.
- [54] X.-Z. Song, C. Qin, W. Guan, S.-Y. Song, H.-J. Zhang, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 877.
- [55] D. Sun, F.-J. Liu, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 1185.
- [56] W. Meng, F. Kraus, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3068.
- [57] T. Pretsch, H. Hartl, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1179.
- [58] J. Xu, S. Gao, S. W. Ng, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2012**, *68*, m639.
- [59] C. Y. Chen, J. Y. Zeng, H. M. Lee, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 21.
- [60] M. P. Carranza, B. R. Manzano, F. A. Jalon, A. M. Rodriguez, L. Santos, M. Moreno, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 3183.
- [61] P. D. Harvey, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 175.
- [62] J. Muñiz, C. Wang, P. Pykkö, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 368.
- [63] E. Kargiannis, C. A. Tsepis, *Organometallics* **2010**, *29*, 847.
- [64] B. Assadollahzadeh, P. Schwerdtfeger, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *462*, 222.
- [65] C.-M. Che, M.-C. Tse, M. C. W. Chan, K.-K. Cheung, D. L. Phillips, K.-H. Leung, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2464.
- [66] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Comments Inorg. Chem.* **2004**, *25*, 75.
- [67] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642.
- [68] J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978.
- [69] L. Ray, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 230.
- [70] P. De Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, T. Ramnial, O. C. Lightbody, C. L. B. Macdonald, J. A. C. Clyburne, C. D. Abernethy, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 6301.
- [71] C. Topf, C. Hirtenlehner, M. Zabel, M. List, M. Fleck, U. Monkowius, *Organometallics* **2011**, *30*, 2755.
- [72] X.-Y. Lu, F. Chen, W.-F. Xu, X.-T. Chen, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 5113.
- [73] B. Pinter, L. Broeckaert, J. Turek, A. Ruzicka, F. De Proft, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 734.
- [74] J. Muñiz, C. Wang, P. Pykkö, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 368.
- [75] V. J. Catalano, M. A. Malwitz, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5483.
- [76] P. Ai, A. A. Danopoulos, P. Braunstein, K. Y. Monakhov, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 103.
- [77] B. K. Najafabadi, J. F. Corrigan, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2104.
- [78] A. Ilie, C. I. Rat, S. Scheutzw, C. Kiske, K. Lux, T. M. Klapötke, C. Silvestru, K. Karaghiosoff, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2675.
- [79] X. Zhang, S. Gu, Q. Xia, W. Chen, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2359.
- [80] M. A. Omary, T. R. Webb, Z. Assefa, G. E. Shankle, H. H. Patterson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1380.
- [81] S. Dawn, S. S. Salpage, M. D. Smith, S. K. Sharma, L. S. Shimizu, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *15*, 88.
- [82] D. Perreault, M. Drouin, A. Michel, V. M. Viskowski, W. P. Schaefer, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 695.
- [83] K. H. Leung, D. L. Phillips, M.-C. Tse, C.-M. Che, V. M. Miskowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4799.
- [84] A. L. Goodwin, M. Calleja, M. J. Conterio, M. T. Dove, J. S. O. Evans, D. A. Keen, L. Peters, M. G. Tucker, *Science* **2008**, *319*, 794.
- [85] A. L. Goodwin, D. A. Keen, M. G. Tucker, M. T. Dove, L. Peters, J. S. O. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9660.
- [86] M. J. Conterio, A. L. Goodwin, M. G. Tucker, D. A. Keen, M. T. Dove, L. Peters, J. S. O. Evans, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 255225.
- [87] A. L. Goodwin, D. A. Keen, M. G. Tucker, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18708.
- [88] Z. Assefa, B. Noren, A. Oskarson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2187.
- [89] Z. Assefa, R. J. Staples, J.-P. Fackler Jr., H. H. Patterson, G. Shankle, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, *51*, 2527.
- [90] K. Kalachnikova, Z. Assefa, R. E. Sykora, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, *63*, i162.
- [91] J. C. F. Colis, R. Staples, C. Tripp, D. Labrecque, H. H. Patterson, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 102.
- [92] M. A. Rawashdeh-Omary, C. L. Larochelle, H. H. Patterson, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4527.
- [93] P. A. Tanner, X. Zhou, W.-T. Wong, C. Kratzer, H. Yersin, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13083.
- [94] L.-R. Guo, J.-W. Tong, X. Liang, J. Köhler, J. Nuss, Y.-Z. Li, L.-M. Zheng, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6392.
- [95] C. Yang, X. Wang, M. A. Omary, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2500; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2538.
- [96] C. Yang, O. Elbjerrami, C. S. P. Gamage, H. V. R. Dias, M. A. Omary, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7434.
- [97] G. Bowmaker in *Gold, Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Hrsg.: H. Schmidbaur), Wiley, Chichester, **1999**, S. 841.
- [98] G. W. Eastland, M. A. Mazid, D. R. Russell, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1682.
- [99] G. Blaise, P. Meyer, C. Legras, *J. Phys. Lett.* **1977**, *38*, 183.
- [100] M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, H. H. Patterson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10371.
- [101] W. R. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3573.
- [102] W. R. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5182.
- [103] K. M. Merz, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2120.
- [104] K. W. Klinkhammer, P. Pykkö, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2120.
- [105] Y. Yoshida, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1458.
- [106] M. A. Omary, H. H. Patterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7696.
- [107] V. W.-W. Yam, K. K. W. Lo, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 323.
- [108] A. Vogler, H. Kunkely, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *158*, 74.
- [109] P. C. Ford, A. Vogler, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 220.
- [110] G. J. S. Venter, A. Roodt, R. Meijboom, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2475.
- [111] M. Henary, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3111.
- [112] X. Liu, G.-C. Guo, M.-L. Fu, W.-T. Chen, Z.-J. Zhang, J.-S. Huang, *Dalton Trans.* **2006**, 884.
- [113] R.-W. Huang, Y. Zhu, S.-Q. Zang, M.-L. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *33*, 38.
- [114] A. Barbieri, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Commun.* **2008**, 2185.
- [115] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houka, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330.
- [116] J. Jin, W.-Y. Wang, Y.-H. Liu, H.-W. Hou, Y.-T. Fan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7461.
- [117] F.-J. Liu, D. Sun, H.-J. Hao, R. B. Huang, L.-Z. Zheng, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *15*, 136.
- [118] D. Sun, L. Zhang, H. Lu, S. Feng, D. Sun, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 528.

- [119] I. Tsyba, B. B. K. Mui, R. Bau, P. Noguchi, K. Nomiya, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8028.
- [120] K. Nomiya, S. Takahashi, R. Noguchi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2091.
- [121] Q. Chu, D. C. Swenson, L. R. MacGillivray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3569; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3635.
- [122] I. G. Georgiev, D.-K. Bucar, L. R. MacGillivray, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4956.
- [123] R. Santra, K. Biradha, *Cryst. Growth Des. CrystGrowth&Design* **2010**, 10, 3315.
- [124] G. K. Kole, G. K. Tan, J. J. Vittal, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 326.
- [125] J.-X. Dai, H.-L. Zhu, A. Rothenberger, Q.-F. Zhang, *Z. Naturforsch. B* **2007**, 62, 1112.
- [126] Y.-G. Li, Q.-B. Jiang, K. Cheng, H. Yan, H.-L. Zhu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 2572.
- [127] C.-C. Wang, H.-Y. Li, G.-L. Guo, *Transition Met. Chem.* **2013**, 38, 275.
- [128] L. Pan, E. B. Woodlock, X. Wang, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *Chem. Commun.* **2001**, 1762.
- [129] Y.-F. Li, Z.-H. Pan, T.-J. Lou, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2007**, 63, m516.
- [130] C.-M. Jin, Z.-F. Chen, H.-F. Mei, X.-K. Shi, *J. Mol. Struct.* **2009**, 921, 58.
- [131] D. Sun, R. Cao, Y. Sun, W. Bi, X. Li, Y. Wang, Q. Shi, X. Li, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7512.
- [132] G. Ou, J. Gu, T. Lu, R. D. Luck, *J. Mol. Struct.* **2005**, 740, 143.
- [133] Y.-Q. Gong, J.-T. Chen, D.-Q. Yuan, M.-Y. Wu, Y.-G. Huang, F.-L. Jiang, M.-C. Hong, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 2207.
- [134] Z.-X. Lian, J. Cai, C.-H. Chen, H.-B. Luo, *CrystEngComm* **2007**, 9, 319.
- [135] G. A. Broker, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, 63, m2467.
- [136] G. A. Broker, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, 63, m2485.
- [137] N. S. Yue, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Dalton Trans.* **2006**, 3886.
- [138] C. Desmarets, I. Azcarate, G. Gontard, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4558.
- [139] Y.-N. Chi, K.-L. Huang, F.-Y. Cui, Y.-Q. Xu, C.-W. Hu, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10605.
- [140] M. Quirós, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 1236.
- [141] R. P. Feazell, C. E. Carson, K. K. Klausmeyer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2635.
- [142] X.-D. Chen, M. Du, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **2005**, 4417.
- [143] X.-D. Chen, T. C. W. Mak, *J. Mol. Struct.* **2005**, 743, 1.
- [144] X.-D. Chen, C.-Q. Wan, H. H.-Y. Sung, I. D. Williams, T. C. W. Mak, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 6518.
- [145] W.-W. Dong, J. Zhao, L. Xu, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 1149.
- [146] Y. Zhou, W. Chen, D. Wang, *Dalton Trans.* **2008**, 1444.
- [147] A. Stephenson, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3605.
- [148] G. Yuan, C. Zhu, Y. Liu, W. Xuan, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10452.
- [149] Y.-H. Li, D. Sun, G.-G. Luo, F.-J. Liu, H.-J. Hao, Y.-M. Wen, Y. Zhao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *J. Mol. Struct.* **2011**, 1000, 85.
- [150] G. A. Senchyk, V. O. Bukhan'ko, A. R. Lysenko, H. Krautscheid, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, M. Karbowiak, K. V. Domasevitch, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 8025.
- [151] B. Schneider, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 4912.
- [152] D. Pogozhev, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 437.
- [153] L. Koskinen, S. Jääskeläinen, L. Oresma, M. Haukka, *Cryst-EngComm* **2012**, 14, 3509.
- [154] N. L. S. Yue, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1273.
- [155] C.-Q. Wan, S. A. Al-Thabaiti, X.-D. Chen, T. C. W. Mak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5265.
- [156] C.-Q. Wan, T. C. W. Mak, *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 832.
- [157] O.-S. Jung, Y.-A. Lee, Y. J. Kim, J. Hong, *Cryst. Growth Des.* **2002**, 2, 497.
- [158] L. Dobrzańska, H. G. Raubenheimer, L. J. Barbour, *Chem. Commun.* **2005**, 5050.
- [159] S. Lee, K. H. Oark, J. Ahn, Y.-A. Lee, O.-S. Jung, *J. Mol. Struct.* **2011**, 996, 115.
- [160] J. J. Henkelis, S. A. Barnett, L. P. Harding, M. J. Hardie, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 10657.
- [161] H. Abbas, A. L. Pickering, D.-L. Long, P. Kögerler, L. Cronin, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1071.
- [162] S.-M. Chen, C.-Z. Lu, Y.-Q. Yu, Q.-Z. Zhang, Y. He, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 1041.
- [163] R. Villanneau, A. Proust, F. Robert, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **1998**, 1491.
- [164] C. Streb, C. Ritchie, D.-L. Long, P. Kögerler, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7579; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7723.
- [165] Z.-Y. Shi, J. Peng, Y.-G. Li, Z.-Y. Zhang, X. Yu, K. Alimaje, X. Wang, *CrystEngComm* **2013**, 15, 7583.
- [166] L. Dai, W. You, E. Wang, S. Wu, Z. Su, Q. Du, Y. Zhao, Y. Fang, *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 2110.
- [167] E.-M. Zerbe, P. G. Jones, O. Moers, A. Blaschette, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2623.
- [168] N. Gerasimchuk, A. N. Esaulenko, K. N. Dalley, C. Moore, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 749.
- [169] M. P. Carranza, B. R. Manzano, F. A. Jalón, A. M. Rodríguez, L. Santos, M. Moreno, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3828.
- [170] M.-D. Su, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4829.
- [171] J. Moussa, K. Boubekeur, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3808.
- [172] S. Riedel, P. Pyykkö, R. A. Mata, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 405, 148.
- [173] M. M. Alam, E. Fromager, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 554, 37.
- [174] C. W. Liu, I.-J. Shang, J.-C. Wang, T.-C. Keng, *Chem. Commun.* **1999**, 995.
- [175] C. Latouche, S. Kahlal, E. Furet, P.-K. Liao, Y.-R. Lin, C.-S. Fang, J. Cuny, C. W. Liu, J.-Y. Saillard, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 7752.
- [176] C.-W. Liu, C.-S. Feng, R.-J. Fu, H.-W. Jang, J.-Y. Saillard, S. Kahlal, J.-C. Wang, I.-J. Chang, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4934.
- [177] C.-W. Liu, I.-J. Shang, R.-J. Fu, B.-J. Liaw, J.-C. Wang, I.-J. Chang, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2335.
- [178] I. G. Dance, *Inorg. Chem.* **1977**, 25, L17.
- [179] G. Dance, L. J. Fitzpatrick, A. D. Rae, M. L. Scudder, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3785.
- [180] S. Akerström, *Acta Chem. Scand.* **1964**, 18, 1308.
- [181] I. G. Dance, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1487.
- [182] L. S. Ahmed, J. R. Dilworth, J. R. Miller, N. Wheatley, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 278, 229.
- [183] E. Barreiro, J. S. Casas, M. D. Couce, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, A. Sanchez, J. Sordo, E. M. V. López, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 5916.
- [184] H. U. Rehmann, S. Ahmad, H. Ajaz, M. Hanif, M. Altaf, H. Stoeckli-Evans, *J. Struct. Chem.* **2011**, 52, 160.
- [185] Siehe Lit [118].
- [186] B. Djorjovic, O. Schuster, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 673.
- [187] M. Rubio, M. A. Siegler, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5432.
- [188] B. K. Teo, J. C. Calabrese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 185.
- [189] F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, *J. Chem. Soc.* **1960**, 5267.
- [190] A. M. Aly, D. Neugebauer, O. Orama, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 125; *Angew. Chem.* **1978**, 90, 125.

- [191] H. Schmidbaur, A. A. M. Ali, U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 846; *Angew. Chem.* **1978**, 90, 905.
- [192] A. Serpe, F. Artizzu, L. Marchiò, M. L. Mercuri, L. Pilia, P. Deplano, *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 1278.
- [193] G.-C. Guo, T. C. W. Mak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3183; *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3296.
- [194] Q.-M. Wang, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7608.
- [195] Q.-M. Wang, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **2000**, 1435.
- [196] C. W. Liu, H.-W. Chang, C.-S. Fang, B. Sarkar, J.-C. Wang, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4571.
- [197] J.-H. Liao, C. Latouche, B. Li, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, C. W. Liu, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 2260.
- [198] C. W. Liu, H.-C. Hala, C.-M. Hung, B. K. Santra, B.-J. Liaw, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4464.
- [199] Y.-J. Li, C. Latouche, S. Kahlal, J.-H. Liao, R. S. Dhayal, J.-Y. Saillard, C. W. Liu, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 7439.
- [200] D. Rais, D. M. P. Mingos, R. Vilar, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 652, 87.
- [201] T. Zhang, C. Ji, K. Wang, D. Fortin, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 11069.
- [202] T. C. W. Mak, X.-L. Zhao, Q.-M. Wang, G.-C. Guo, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2311.
- [203] J. A. Shaw, E. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2745.
- [204] G. C. Guo, G.-D. Zhou, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3136.
- [205] G.-C. Guo, G.-D. Zhou, Q.-G. Wang, T. C. W. Mak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 630; *Angew. Chem.* **1998**, 110, 652.
- [206] Q.-G. Wang, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7608.
- [207] T. Hu, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 9066.
- [208] Q.-M. Wang, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7594.
- [209] T. C. W. Mak, L. Zhao, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 456.
- [210] S. C. K. Hau, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 902.
- [211] B. Li, S.-Q. Zang, R. Liang, Y.-J. Wu, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2011**, 30, 1710.
- [212] B. Li, S.-Q. Zang, H.-Y. Li, Y.-J. Wu, T. C. W. Mak, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 708, 112.
- [213] S.-Q. Zang, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 7094.
- [214] S. C. K. Hau, T. C. W. Mak, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 5387.
- [215] P.-S. Cheng, S. Marivel, S.-Q. Zang, G.-G. Gao, T. C. W. Mak, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 4519.
- [216] B. Li, R.-W. Huang, S.-Q. Zang, T. C. W. Mak, *CrystEngComm* **2013**, 15, 4087.
- [217] L. Zhao, W.-Y. Wong, T. C. W. Mak, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4865.
- [218] T. Zhang, Y. Hu, J. Kong, X. Meng, X. Dai, H. Song, *CrystEngComm* **2010**, 12, 3027.
- [219] T. Zhang, J. Kong, Y. Hu, X. Meng, H. Yin, D. Hu, C. Ji, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3144.
- [220] Y. Zhao, P. Zhang, B. Li, X. Meng, T. Zhang, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9097.
- [221] Z.-G. Jiang, K. Shi, Y.-M. Lin, Q.-M. Wang, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2353.
- [222] Y.-P. Xie, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3760.
- [223] Y.-P. Xie, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1123.
- [224] J. Qiao, K. Shi, Q.-M. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1765; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 1809.
- [225] Y.-Y. Li, F. Gao, J. E. Beves, Y.-Z. Li, J.-L. Zuo, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 3658.
- [226] G.-G. Gao, P.-S. Cheng, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 18257.
- [227] X.-L. Zhao, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3676.
- [228] Q.-M. Wang, T. C. W. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1501.
- [229] M. J. Katz, K. Sakai, D. B. Leznoff, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1884.
- [230] K.-J. Range, M. Zabel, H. Meyer, H. Fischer, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 1618.
- [231] M. A. Omary, H. H. Patterson, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1060.
- [232] X. Liu, M.-L. Fu, X.-H. Liu, M.-S. Wang, J.-S. Huang, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3679.
- [233] X. Liu, L. Li, Y.-Z. Yang, K.-L. Huang, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 4086.
- [234] D. M. Pham, D. Rios, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 4261.
- [235] C. Kappenstein, A. Ouali, M. Guerin, J. Černák, J. Chomič, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 147, 189.
- [236] L. Trisčíková, J. Chomič, K. A. Abboud, J.-H. Park, M. W. Meisel, J. Černák, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2763.
- [237] J. Černák, J. Chomič, W. Massa, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2002**, 58, m490.
- [238] C. J. Shorrock, B.-Y. Xue, P. B. Kim, R. J. Batchelor, B. O. Patrick, D. B. Leznoff, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6743.
- [239] L. Trisčíková, I. Potočník, C. Wagner, *Acta Crystallogr., Sect. C* **2002**, 58, m246.
- [240] L. Trisčíková, I. Potočník, J. Chomič, *Trans. Met. Chem.* **2003**, 28, 808.
- [241] A. M. Madalan, N. Avarvari, M. Andruh, *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 1671.
- [242] C. Paraschiv, M. Andruh, S. Ferlay, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, J.-M. Planeix, N. Stanica, *Dalton Trans.* **2005**, 1195.
- [243] J.-P. Costes, C. Duhayon, L. Vendier, E. Colacio, A. A. J. Mota, V. J. Suarez, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1011.
- [244] H. Zhang, Y. Zhang, C. Wang, L. Cai, Y. Xie, G. Xue, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 555.
- [245] M. Monim-ul-Mehbob, M. Ramzan, T. Rüffer, H. Lang, S. Naddem, M. Akhtar, S. Ahmad, *Z. Naturforsch. B* **2013**, 68, 161.
- [246] H.-X. Zhang, Z.-N. Chen, C.-Y. Su, C. Ren, B.-S. Kang, *J. Chem. Crystallogr.* **1999**, 29, 1239.
- [247] X.-D. Zheng, L. Jiang, X.-L. Feng, T. B. Lu, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10858.
- [248] M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, A. Galet, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8182.
- [249] T. Kosone, Y. Suzuki, S. Ono, C. Kanadani, T. Saito, T. Kitazawa, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1786.
- [250] A. Galet, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14224.
- [251] V. Niel, A. L. Thompson, A. E. Goeta, C. Enachescu, A. Hauser, A. Galet, M. C. Munoz, J. A. Real, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 2047.
- [252] Y. Guo, Y. Ma, N. Zhou, Z.-Q. Liu, Q.-L. Wang, S. P. Yan, D.-Z. Liao, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 865.
- [253] N. Wannarit, V. Hahnvanawong, C. Pakawatchai, S. Youngme, *Trans. Met. Chem.* **2012**, 37, 79.
- [254] A. Michaelides, V. Kiritsis, S. Skoulia, A. Aubry, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1495; *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1525.
- [255] K. L. Seward, J. M. Ellsworth, Z. M. Khaliq, M. D. Smith, H.-C. zur Loye, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2007**, 63, m2333.
- [256] I. Kalf, M. Braun, Y. Wang, U. Englert, *CrystEngComm* **2006**, 8, 916.
- [257] H.-L. Zhu, X.-M. Zhang, G.-F. Liu, D.-Q. Wang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1059.
- [258] R. P. Feazell, C. E. Carson, K. K. Klausmeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3287.
- [259] L. Valencia, R. Bastida, A. Macías, M. Vicente, P. Pérez-Lourido, *New J. Chem.* **2005**, 29, 424.
- [260] E. C. Constable, C. E. Housecroft, P. Kopecky, M. Neuburger, J. A. Zampese, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, 27, 159.
- [261] A. Bellusci, M. Ghedini, L. Giorgini, F. Gozzo, E. I. Szerb, A. Crispini, D. Pucci, *Dalton Trans.* **2009**, 7381.
- [262] T. Ni, Y. Zhao, M. Shao, S. Zhu, F. Xing, M. Li, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 689.
- [263] S. B. Silong, J. D. Kildea, W. C. Patalinghug, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1994**, 47, 1545.

- [264] J. E. Aguado, M. J. Calhorda, P. J. Costa, O. Crespo, V. Félix, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3038.
- [265] L. Hou, D. Li, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 128.
- [266] Siehe Lit. [146].
- [267] C. B. Acland, H. C. Freeman, *Chem. Commun.* **1971**, 1016.
- [268] G. W. Hunt, T. C. Lee, E. L. Amma, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, 10, 909.
- [269] Y. Wang, U. Englert, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 2539.
- [270] M.-L. Tong, S.-L. Zheng, X.-M. Chen, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 3729.
- [271] M. Odoko, T. Ise, N. Okabe, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2007**, 63, m22.
- [272] H.-J. Hao, D. Sun, Y.-H. Li, F.-J. Liu, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 3564.
- [273] G.-G. Luo, D.-L. Wu, L. Liu, S.-H. Wu, D.-X. Li, Z.-J. Xiao, J.-C. Dai, *J. Mol. Struct.* **2012**, 1014, 92.
- [274] D. Sun, Q.-J. Xu, C.-Y. Ma, N. Zhang, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *CrystEngComm* **2010**, 12, 4161.
- [275] F.-J. Liu, D. Sun, H.-J. Hao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *J. Mol. Struct.* **2012**, 1014, 70.
- [276] P.-X. Yin, J. Zhang, Z.-J. Li, Y.-Y. Qin, J.-K. Jeng, L. Zhang, Q.-P. Lin, Y.-G. Yao, *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 4884.
- [277] X. Zhang, Y.-Y. Huang, Z.-S. Liu, Y.-G. Yao, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1042.
- [278] S.-M. Fang, M. Hu, Q. Zhang, M. Du, C.-S. Liu, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 4527.
- [279] B. Li, C. Ji, S.-Q. Zang, H.-W. Hou, T. C. W. Mak, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9151.
- [280] B. Li, S.-Q. Zang, C. Ji, H.-W. Hou, T. C. W. Mak, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 1443.
- [281] Siehe Lit. [276].
- [282] J. Wang, S. Hu, M.-L. Tong, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2069.
- [283] Y. Zorlu, H. Can, *J. Mol. Struct.* **2013**, 1037, 109.
- [284] O. Z. Yesilel, G. Günay, C. Dracan, M. S. Soylu, S. Keskin, S. W. Ng, *CrystEngComm* **2012**, 14, 2812.
- [285] X.-F. Zheng, L. G. Zhu, *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 4407.
- [286] J. Xu, Q. Yuan, Z.-S. Bai, Z. Su, W.-Y. Sun, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, 12, 58.
- [287] L. Han, D. Yuan, B. Wu, C. Liu, M. Hong, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 2232.
- [288] B. Liu, Q. Yuan, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 1022.
- [289] Z. Liu, P. Liu, Y. Chen, J. Wang, M. Huang, *New J. Chem.* **2005**, 29, 474.
- [290] M. Du, C.-P. Li, X.-J. Zhao, *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 335.
- [291] J. A. Fry, C. R. Samanamu, J. L. Montchamp, A. F. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 463.
- [292] Y.-B. Lu, F.-M. Jian, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2012**, 68, m101.
- [293] V. T. Yilmaz, S. Hamamci, W. T. A. Harrison, C. Thöne, *Polyhedron* **2005**, 24, 693.
- [294] I. Ilker, O. Z. Yesilel, G. Günay, O. Büyükgüngör, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 4178.
- [295] V. T. Yilmaz, E. Senel, E. Guney, C. Kazak, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 1330.
- [296] V. T. Yilmaz, S. Hamamci, C. Kazak, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3885.
- [297] V. T. Yilmaz, S. Hamamci, C. Kazak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1961.
- [298] J.-P. Zhang, Y.-B. Wang, X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, X.-M. Chen, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 552.
- [299] Z.-L. You, L. Zhang, D.-H. Shi, L.-L. Ni, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, 12, 1231.
- [300] J. Zhang, Y.-C. Shen, Y.-Y. Qin, Z.-J. Li, Y.-G. Yao, *CrystEngComm* **2007**, 9, 636.
- [301] Y. An, X. Li, H. Chen, W. Liu, S. Ng, Y. Zhang, J. Wang, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 376, 230.
- [302] L. Dobrzańska, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 945.
- [303] M. Dennehy, O. V. Quinzani, R. A. Burrow, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2007**, 63, m395.
- [304] M. Dennehy, R. M. Ferullo, O. V. Quinzani, S. D. Mandolesi, N. Castellani, M. Jennings, *Polyhedron* **2008**, 27, 2243.
- [305] N. C. Baenziger, A. W. Straus, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1807.
- [306] D. S. Cook, M. F. Turner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1975**, 1021.
- [307] G. Mukherjee, P. Singh, C. Ganguri, S. Sharma, H. B. Singh, N. Goel, U. P. Singh, R. J. Butcher, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 8128.
- [308] K. Seubert, D. Böhme, J. Kösters, W.-Z. Shen, E. Freisinger, J. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1761.
- [309] R.-L. Sang, L. Xu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1260.
- [310] M. Bardaji, A. B. Miguel-Coello, P. Espinet, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, 386, 93.
- [311] D. L. Reger, R. F. Sumeniuc, M. D. Smith, *Dalton Trans.* **2008**, 2253.
- [312] P. J. Chmielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6417; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6575.
- [313] R. H. Laye, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 439.
- [314] S. Khanna, S. Verma, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 3025.
- [315] I. Bassanetti, C. P. Twist, M.-G. Kim, A. M. Seyam, H. S. Bazzi, Q. J. Wang, Y.-W. Chung, L. Marchio, M. Delferro, T. J. Marks, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4629.
- [316] J.-Y. Wu, Y.-F. Lin, C.-H. Chuang, T.-W. Tseng, Y.-S. Wen, K.-L. Lu, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10349.
- [317] Y. Inoguchi, B. Milewski-Mahrle, D. Neugebauer, G. P. Jones, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 1487.
- [318] Siehe Lit. [307].
- [319] V. J. Catalano, S. J. Horner, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8430.
- [320] J. Ahn, C. W. Kim, T. H. Noh, O.-S. Jung, *Transition Met. Chem.* **2011**, 36, 145.
- [321] C. W. Kim, T. H. Noh, O.-S. Jung, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 365, 496.
- [322] O.-S. Jung, Y. J. Kim, Y.-A. Lee, S. W. Kang, S. N. Choi, *Cryst. Growth Des.* **2004**, 4, 23.
- [323] V. Chandrasekhar, R. S. Narayanan, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 6619.
- [324] E. W. Ainscough, A. M. Brodie, R. J. Davidson, G. B. Jameson, C. A. Otter, *CrystEngComm* **2013**, 15, 4379.
- [325] H.-Y. Tan, H.-X. Zhang, H.-D. Ou, B.-S. Kang, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 869.
- [326] C.-L. Chen, H.-Y. Tan, J.-H. Yao, Y.-Q. Wan, C.-Y. Su, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8510.
- [327] D. M. Ho, R. Bau, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 4073.
- [328] H. H. Karsch, U. Schubert, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 186.
- [329] C. W. Liu, B. Sarkar, B. J. Liaw, Y.-W. Lin, T. S. Lobana, J.-C. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2134.
- [330] Z.-N. Chen, N. Zhao, Y. Fan, J. Ni, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1.
- [331] C. M. Knapp, C. S. Jackson, J. S. Large, A. L. Thompson, J. M. Goicoechea, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 4021.
- [332] J.-R. Li, X.-H. Bu, J. Jiao, W.-P. Du, X.-H. Xu, R.-H. Zhang, *Dalton Trans.* **2005**, 464.
- [333] C. Rim, H. Zhang, D. Y. Son, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11993.
- [334] J. L. Hess, M. D. Young, C. A. Murillo, M. Y. Darensbourg, *J. Mol. Struct.* **2008**, 890, 70.
- [335] W. Petz, B. Neumüller, I. Krossing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 859.
- [336] J. Vicente, P. González-Herrero, Y. García-Sánchez, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2060.
- [337] J. Tan, S. Yu, Q. Zeng, M. Yang, *Comput. Theor. Chem.* **2011**, 965, 206.
- [338] H. Schmidbaur, J. Adlkofer, W. Buchner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 415; *Angew. Chem.* **1973**, 85, 448.
- [339] H. Schmidbaur, R. Franke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 416; *Angew. Chem.* **1973**, 85, 449.
- [340] A. Muñoz-Castro, *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 520.

- [341] G. La Monica, G. A. Ardizzioia, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *46*, 151.
- [342] A. A. Mohamed, L. M. Perez, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1657.
- [343] G. Yang, P. Baran, A. R. Martinez, R. G. Raptis, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 264.
- [344] K. Singh, J. R. Long, P. Stavropoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2942.
- [345] A. C. Jahnke, K. Pröpper, C. Bronner, J. Teichgräber, S. Dechert, M. John, O. S. Wenger, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2938.
- [346] C. V. Hettiarachchi, M. A. Rawashdeh-Omary, D. Korir, J. Kohistani, M. Yousufuddin, H. V. Rasika-Dias, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13576.
- [347] R. Galassi, S. Ricci, A. Burini, A. Macchioni, L. Rocchigiani, F. Marmottini, S. M. Tekarli, V. N. Nesterov, M. A. Omary, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 14124.
- [348] H. V. Rasika-Dias, C. S. P. Gamage, J. Keltner, H. V. K. Diya-balanage, I. Omari, Y. Eyobo, N. R. Dias, N. Roehr, L. McKinney, T. Poth, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2979, zit. Lit.
- [349] T. Grimes, M. A. Omary, H. V. Rasika-Dias, T. R. Cundari, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5823.
- [350] A. A. Mohamed, R. Galassi, F. Papa, A. Burini, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7770.
- [351] A. Burini, A. Mohamed, J. P. Fackler Jr., *Comments Inorg. Chem.* **2003**, *24*, 253.
- [352] M. A. Omary, A. A. Mohamed, M. A. Rawashdeh-Omary, J. P. Fackler Jr., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1372.
- [353] J. C. Vickery, M. M. Olmstead, E. Y. Fung, A. L. Balch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1179; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1227.
- [354] T.-G. Kocsor, G. Nemes, N. Saffon, S. Mallet-Ladeira, D. Madec, A. Castel, J. Escudié, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2718.
- [355] Y. Zhou, W. Chen, *Organometallics* **2007**, *26*, 2742.
- [356] R. G. Maturana, M. P. Vargas, A. Muñoz-Castro, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 8737.
- [357] C. Fliedel, P. Braunstein, *Organometallics* **2010**, *29*, 5614.