

Arsenliganden

DOI: 10.1002/ange.200600815

Zum Potenzial eines Komplexes mit *cyclo*-As<sub>3</sub>-Ligand in der supramolekularen Chemie\*\*

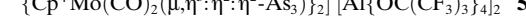
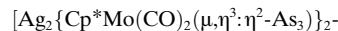
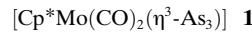
Laurence J. Gregoriades, Hannes Krauss,  
Joachim Wachter, Alexander V. Virovets, Marek Sierka  
und Manfred Scheer\*

Professor Hansgeorg Schnöckel zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Selbstorganisation diskreter Einheiten unter Bildung supramolekularer Aggregate und Netzwerke hat sich zu einem der führenden chemischen Forschungsfelder entwickelt.<sup>[1]</sup> Während bei etablierten Methoden auf diesem Gebiet N- und O-Donorliganden für die Verknüpfung verschiedener Metallzentren zum Einsatz kommen, konzentrierte sich unsere Strategie bisher auf Komplexe mit P<sub>n</sub>-Liganden als verbindende Einheiten. Wir konnten bereits zeigen, dass der Tetraederkomplex  $[(\text{CpMo}(\text{CO})_2)_2(\mu, \eta^2-\text{P}_2)]$  einen effizienten Baustein für Oligomere und Polymere darstellt,<sup>[2,3]</sup> wenn er mit Cu<sup>1</sup>- und Ag<sup>1</sup>-Salzen kombiniert wird. Die Pentaphosphaferrrocene  $[\text{Cp}^x\text{Fe}(\eta^3-\text{P}_5)]$  ( $\text{Cp}^x = \text{C}_5\text{Me}_5(\text{Cp}^*), \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ ) bilden mit Cu<sup>1</sup>-Halogeniden sowohl 1D- und 2D-Polymeren<sup>[4]</sup> als auch sphärische, fullerenartige Aggregate.<sup>[5,6]</sup> Die Florentiner Gruppen von Stoppioni und Peruzzini belegten, dass  $[(\text{triphos})\text{M}(\eta^3-\text{P}_3)]$  ( $\text{M} = \text{Co, Rh, Ir}$ ; triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphanyl methyl)ethan) an Cu<sup>1</sup>-, Ag<sup>1</sup>- oder Au<sup>1</sup>-Salzen unter Bildung monokationischer Komplexe koordiniert.<sup>[7]</sup> Für M = Co entsteht bei der Reaktion mit CuBr ein Multidecker-Komplex mit einem  $\{(\text{CuBr})_2\}$ -Mitteldeck.<sup>[8]</sup> Angesichts der Vielseitigkeit von P<sub>n</sub>-Komplexen als supramolekulare Liganden betrachteten wir auch As<sub>n</sub>-Komplexe.<sup>[9]</sup>

Die Reaktivität von Komplexen mit As<sub>n</sub>-Liganden wurde kaum untersucht,<sup>[10]</sup> und es sind bisher keine supramolekularen Aggregate bekannt. Wir berichten hier über die Ei-

genschaften von **1**<sup>[11]</sup> als Ligand in der Koordinationschemie. Die Reaktionen von **1** mit Cu<sup>1</sup>-Halogeniden führen zu den dimeren Cu<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-verbrückten Komplexen **2** (X = Cl), **3** (X = Br) und **4** (X = I), die die intermolekulare Koordinationsfähigkeit von Arsenliganden unter Bildung stapelförmiger Aggregate demonstrieren. Darüber hinaus wurde mit Ag<sup>1</sup>-Salzen der neue oligomere Komplex **5** erhalten, dessen *cyclo*-As<sub>3</sub>-Liganden im Festkörper in einer unerwarteten, verbrückenden Koordinationsform gebunden sind. In Lösung zeigt dieser Komplex ein ungewöhnliches dynamisches Verhalten.



Die Reaktion von **1** mit Cu<sup>1</sup>-Halogeniden führt zur Bildung der dimeren Cu<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-verbrückten Komplexe **2-4**. Ferner reagiert der Komplex **1** mit dem Ag<sup>1</sup>-Salz des schwach koordinierenden Anions  $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ <sup>[12]</sup> im Verhältnis 2:1 zum dikationischen Komplex **5**. Interessanterweise führt eine 1:1-Reaktion ebenso zu **5**. Dies belegt, dass das 1:2-Produkt ein thermodynamisches Minimum des Systems präsentiert. Die gelbe Verbindung **5** ist lichtempfindlich und löst sich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF und CH<sub>3</sub>CN. Orangefarbene Nadeln von **2-4** verändern sich dagegen unter Lichteinfluss nicht und sind in den meisten üblichen Lösungsmitteln unlöslich.

Alle Produkte wurden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.<sup>[13]</sup> Die Verbindungen **2-4** sind isostrukturell und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/c (Abbildung 1). Die Komplexe enthalten planare viergliedrige Cu<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Ringe, deren Cu-Atome seitlich an eine As-As-Kante

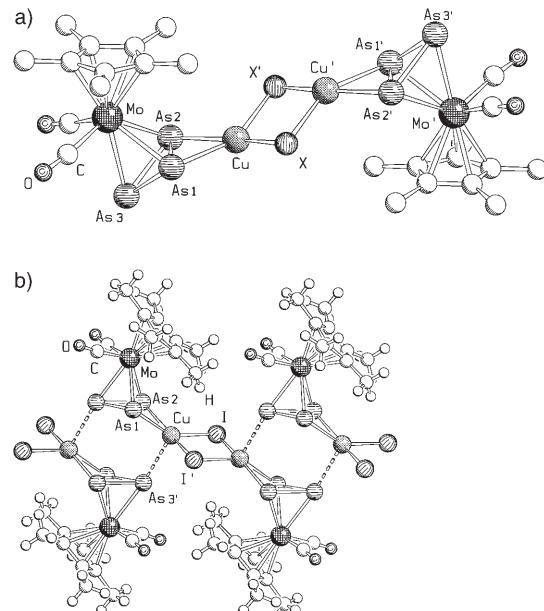


Abbildung 1. a) Molekülstruktur von **2-4** im Kristall (ohne H-Atome). b) Anordnung der Moleküle von **4** entlang der kristallographischen *b*-Achse.

[\*] Dr. L. J. Gregoriades, Dipl.-Chem. H. Krauss, Dr. J. Wachter, Prof. Dr. M. Scheer

Institut für Anorganische Chemie  
der Universität Regensburg  
93040 Regensburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 941-943-4439  
E-mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de

Dr. A. V. Virovets  
Nikolaev Institut für Anorganische Chemie  
Sibirische Abteilung der RAS  
Acad. Lavrentyev Str. 3  
Novosibirsk 630090 (Russland)

Dr. M. Sierka  
Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin  
Unter den Linden 6, 10099 Berlin (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. M. Sierka dankt Prof. Joachim Sauer und der Humboldt-Universität zu Berlin für die Bereitstellung von Rechnerkapazitäten.

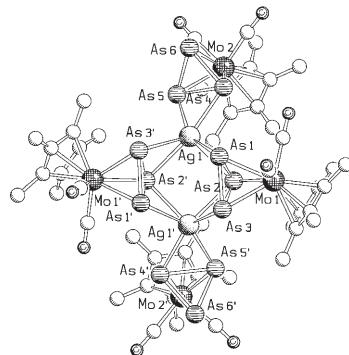
der *cyclo*-As<sub>3</sub>-Einheit eines Komplexes **1** binden (Side-on-Modus). Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** (2.377(2) Å)<sup>[11]</sup> sind die an die Cu-Atome gebundenen As-As-Kanten in **2–4** um 0.15–0.18 Å verlängert (Tabelle 1); alle anderen Bindungen bleiben im Wesentlichen unverändert.

**Tabelle 1:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **2–4**.

	<b>2</b> X = Cl	<b>3</b> X = Br	<b>4</b> X = I
As1-As2	2.543(1)	2.557(1)	2.532(1)
As1-As3	2.378(1)	2.387(1)	2.380(1)
As2-As3	2.385(1)	2.397(1)	2.390(1)
As1-Cu	2.449(1)	2.465(1)	2.479(1)
As2-Cu	2.436(1)	2.458(1)	2.469(1)
Cu-As3'	2.955(1)	2.878(1)	2.818(1)
Cu-X	2.330(1)	2.475(1)	2.630(1)
Cu-X'	2.357(1)	2.493(1)	2.642(1)
As1-As2-As3	57.58(1)	57.51(2)	57.74(2)
As1-As3-As2	64.56(2)	64.60(3)	64.12(2)
As1-As2-Cu	58.88(1)	58.86(2)	59.44(2)
As2-As1-Cu	58.36(1)	58.56(2)	59.02(2)
As1-Cu-As2	62.76(2)	62.58(3)	61.55(2)
As1-Cu-X	102.95(3)	100.74(3)	98.40(2)
As2-Cu-X'	99.77(3)	98.63(3)	98.57(2)
Cu-X-Cu'	88.21(3)	85.76(3)	83.44(2)
X-Cu-X'	91.79(3)	94.24(3)	96.56(2)

Die Cu-Atome der Produkte sind nahezu planar koordiniert (Winkelsumme 355.1–357.3°; die Abweichung des As1-Atoms von der X-Cu-X'-Ebene steigt in der Reihenfolge X = Cl < Br < I (0.93, 1.04, 1.13 Å)). Die größten Unterschiede in den Strukturen der Produkte bestehen im Ausmaß der intermolekularen Aggregation: Durch Koordination der As<sub>3</sub>-Atome an die Cu-Atome benachbarter Moleküle erfolgt eine Stapelung entlang der kristallographischen *b*-Achse. Der intermolekulare As<sub>3</sub>-Cu-Abstand nimmt in der Reihenfolge **2** > **3** > **4** ab (2.955(1), 2.878(1), 2.818(1) Å). Betrachtet man die Summe der Van-der-Waals-Radien von As und Cu (3.4 Å<sup>[14]</sup>), kann eine tetragonal-pyramidal Geometrie für die Cu-Atome abgeleitet werden.<sup>[15]</sup> Die Cu-As-Bindungslängen sind mit Werten für [Cu{As<sub>2</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]{As<sub>4</sub>(SiMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>} vergleichbar.<sup>[16]</sup>

Die Struktur des Dikations von **5** im Festkörper (Abbildung 2)<sup>[13]</sup> besteht aus zwei Ag<sup>+</sup>-Ionen, die durch zwei Komplexe **1** verbrückt sind, wobei die *cyclo*-As<sub>3</sub>-Liganden im unüblichen  $\eta^2:\eta^2$ -Modus gebunden sind. Diese Koordinationsform ist neu für As<sub>*n*</sub>-Komplexe<sup>[10]</sup> und zeigt die hohe Bereitschaft der As<sub>*n*</sub>-Liganden zur  $\pi$ -Koordination. In diesem Punkt unterscheiden sie sich von P<sub>*n*</sub>-Komplexen, die zur  $\sigma$ -Donation neigen. Pro Ag-Atom ist ein weiterer Komplex **1** durch  $\eta^2$ -Koordination der As<sub>3</sub>-Ringe koordiniert. Somit sind die Ag-Atome jeweils an sechs As-Atome gebunden, aufgrund der  $\pi$ -Koordination befinden sie sich jedoch in einer trigonalen Umgebung. Wie für eine  $\pi$ -Koordination erwartet, sind die Kanten As1-As2 (2.452(2) Å), As2-As3 (2.464(2) Å) und As4-As5 (2.528(2) Å) merklich länger als die As-As-

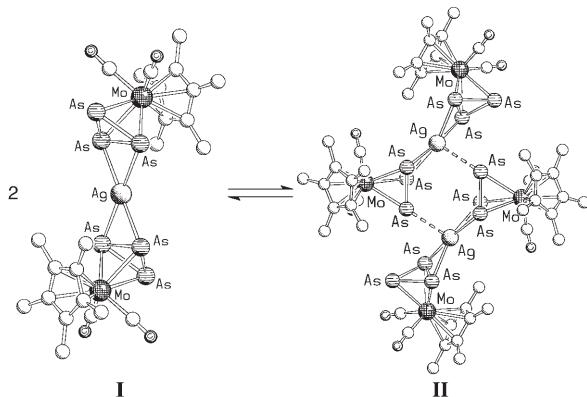


**Abbildung 2.** Struktur des Dikations **5** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1-As2 2.452(2), As1-As3 2.368(2), As2-As3 2.464(2), As4-As5 2.528(2), As4-As6 2.371(2), As5-As6 2.369(2), Ag1-As1 2.828(1), Ag1-As2 2.806(1), Ag1-As2' 2.823(1), Ag1-As3' 2.780(1), Ag1-As4 2.704(2), Ag1-As5 2.665(1); As1-Ag1-As2 51.59(4), As1-Ag1-As2' 105.02(4), As1-Ag1-As3' 82.26(4), As1-Ag1-As4 96.65(4), As1-Ag1-As5 151.49(5), As2-Ag1-As2' 90.09(4), As2'-Ag1-As3' 52.16(4), As2-Ag1-As3' 111.33(4), As2-Ag1-As4 101.54(4), As2'-Ag1-As4 158.17(5), As2-Ag1-As5 135.13(5), As2'-Ag1-As5 102.72(4), As3'-Ag1-As4 135.69(5), As3'-Ag1-As5 110.35(5), As4-Ag1-As5 56.17(4).

Bindungen in freiem **1** (2.377(2) Å);<sup>[11]</sup> die Längen der nicht koordinierten Kanten bleiben in **5** unverändert. Die Ag-As-Bindungen (2.665(1)–2.828(1) Å) sind im Durchschnitt länger als in einem [Ag(AsPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Salz (2.643(4)–2.700(5) Å).<sup>[17]</sup>

Im ESI-MS-Spektrum von **5** (Lösungsmittel: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ist das Monokation [Ag(Cp<sup>\*</sup>Mo(CO)<sub>2</sub>As<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**I**) das Fragment mit der höchsten relativen Häufigkeit. Dies belegt, dass **5** in Lösung in eine monomere Spezies dissoziiert. Für diese Spezies ergaben Dampfdruckosmometriemessungen (VPO) bei 28 °C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eine Molmasse von (2756 ± 138) g mol<sup>-1</sup>. Diese Ergebnisse sprechen für ein Gleichgewicht zwischen [Al{OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Salz von Monomer **I** (2099 g mol<sup>-1</sup>) und dem Dimer **5** (4198 g mol<sup>-1</sup>), in dem das Monomer überwiegt (Monomer/Dimer ≈ 3:1).

Um dieses vorgeschlagene Monomer-Dimer-Gleichgewicht zu stützen, wurden Dichtefunktionalrechnungen für das Monokation **I** und das Dikation **II** durchgeführt (Schema 1).

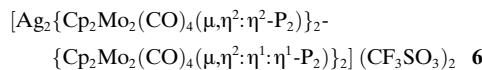


**Schema 1.** Vorgeschlagenes Gleichgewicht zwischen dem Monokation **I** und dem Dikation **II** (DFT-berechnete Strukturen) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur.

Die Energieminimierung von **I** in der Gasphase und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mit dem „Conductor-like Screening Model“ (COSMO)<sup>[18]</sup> ergab eine  $C_{2h}$ -symmetrische Struktur, in der das  $\text{Ag}^+$ -Atom durch zwei As-As-Kanten der *cyclo*- $\text{As}_3$ -Liganden von **1** linear koordiniert ist; die fünf beteiligten Atome sind hierbei coplanar angeordnet. Für **II** unterscheidet sich die berechnete Struktur in der Gasphase und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung erheblich von der im Festkörper beobachteten. In der  $C_2$ -symmetrischen Struktur sind beide  $\text{Ag}^+$ -Kationen an die As-As-Kanten zweier Komplexe **1** gebunden. Diese monokationischen Einheiten werden durch zwei recht lange  $\text{Ag}\cdots\text{As}$ -Kontakte (3.008 Å, COSMO-Resultat) verknüpft, die aber immer noch kürzer sind als die Summe der Van-der-Waals-Radien der beiden Elemente (3.7 Å).<sup>[14]</sup> Im Festkörper koordinieren die *cyclo*- $\text{As}_3$ -Einheiten von **1** ausschließlich über die As-As-Kanten an beide  $\text{Ag}^+$ -Atome. Folglich kann das Dikation in Lösung als zwei schwach gebundene Monokationen betrachtet werden – eine Struktur, die an die Produkte **2–4** mit schwachen intermolekularen  $\text{Cu}\cdots\text{As}$ -Wechselwirkungen erinnert.

In der Gasphase ist das Dikation **II** nicht stabil. Die berechnete Freie Bildungsenthalpie  $\Delta G$  des Dikations aus dem Monokation **I** bei 28°C beträgt 149 kJ mol<sup>-1</sup>. In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bei 28°C ist die Reaktion mit  $\Delta G = -19.7$  kJ mol<sup>-1</sup> schwach exergonisch. Die endergonische Bildung von **II** in der Gasphase sowie das Vorliegen der beiden langen  $\text{Ag}\cdots\text{As}$ -Kontakte sind die Gründe dafür, warum nur das Monokation durch ESI-MS detektiert wird, während die exergonische Bildung dieser Spezies in Lösung erklärt, warum das Dimer anstelle des Monomers kristallisiert.

Auf der Grundlage der Rechnungen und experimentellen Daten wird ein Gleichgewicht zwischen dem Monokation **I** und dem Dikation **II** für Lösungen des Dimers **5** postuliert (Schema 1). Diese Ergebnisse erklären auch, warum nur ein Signal im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des dikationischen Komplexes **6** auftritt, für das zudem keine Kopplung zu den <sup>107/109</sup>Ag-Kernen erkennbar ist.<sup>[2]</sup> **6** entsteht bei der Reaktion von  $[(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2)_2(\mu,\eta^2\text{-P}_2)]$  mit  $\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$ . Offensichtlich zeigen diese kationischen Ag-Komplexe in Lösung ein dynamisches Verhalten, das für den *cyclo*- $\text{As}_3$ -Komplex **5** aufgeklärt werden konnte.



Der *cyclo*- $\text{As}_3$ -Komplex **1** bildet mit dem  $\text{Ag}^+$ -Salz des schwach koordinierenden Anions  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  den dimeren Komplex **5**. In diesem beispiellosen homoleptischen Silberkomplex liegt der *cyclo*- $\text{As}_3$ -Komplex als Ligand in einer ungewöhnlichen flächenverbrückenden Koordinationsform vor. ESI-MS-Messungen belegen die Existenz eines Monokations in Lösung, während VPO-Untersuchungen auf ein Monokation-Dikation-Gleichgewicht hinweisen, das durch DFT-Rechnungen aufgeklärt wurde. Die Synthese von **5** und den  $\text{Cu}_2\text{X}_2$ -verbrückten Dimeren **2–4**, deren Moleküle sich durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen stapeln, demonstrieren das Potenzial des *cyclo*- $\text{As}_3$ -Komplexes **1** in der supramolekularen Chemie und eröffnen damit ein neues Forschungsgebiet für Komplexe mit  $\text{As}_n$ -Liganden.

## Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit Schlenk- und Handschuhboxtechnik durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt. Die Verbindungen **1**<sup>[11]</sup> und  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^{[12]}$  wurden nach Literaturangaben hergestellt. Die IR-Spektren wurden an einem Varian-FTS-800-Spektrometer, die NMR-Spektren an einem Bruker Avance 400-MHz-Spektrometer aufgenommen. Die ESI-MS-Spektren wurden an einem Finnigan-Thermoquest-TSQ-7000-Massenspektrometer gemessen, und die VPO-Messungen wurden an einem Knauer-K-7000-Dampfdruckosmometer durchgeführt.

**2–4:** Eine Lösung von **1** (für **2** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ): 98 mg, 0.19 mmol; für **3** ( $\text{X} = \text{Br}$ ): 83 mg, 0.16 mmol; für **4** ( $\text{X} = \text{I}$ ): 60 mg, 0.12 mmol) in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde vorsichtig mit einer Lösung von  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ : 57 mg, 0.57 mmol;  $\text{X} = \text{Br}$ : 70 mg, 0.49 mmol;  $\text{X} = \text{I}$ : 66 mg, 0.35 mmol) in 10 mL Acetonitril überschichtet. Nach drei Tagen konnten orangefarbene stäbchenförmige Kristalle von **2** und **3** isoliert werden. Kristalle von **4** wurden durch Lagerung der Lösung bei -30°C erhalten. Alle Produkte wurden mit 2 mL Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**2:** Ausbeute: 91 mg (78%). ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z$  (%): 1187 (11)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 1089 (100)  $[\text{M}-\text{CuCl}_2]^+$ , 618 (84)  $[\text{M}-\text{Cl}+\text{CH}_3\text{CN}]^+$ . IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1962, 1922 \text{ cm}^{-1}$ . C,H-Analyse (%) ber. für  $\text{As}_6\text{C}_{24}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{H}_{30}\text{Mo}_2\text{O}_4$  (1221.9): C 23.59, H 2.47; gef.: C 23.43, H 2.46. **3:** Ausbeute: 74 mg (70%). ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z$  (%): 1231 (20)  $[\text{M}-\text{Br}]^+$ , 1087 (100)  $[\text{M}-\text{CuBr}_2]^+$ , 618 (63)  $[\text{M}-\text{Br}+\text{CH}_3\text{CN}]^+$ . IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1963, 1924 \text{ cm}^{-1}$ . C,H-Analyse (%) ber. für  $\text{As}_6\text{C}_{24}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{H}_{30}\text{Mo}_2\text{O}_4$  (1310.8): C 21.99, H 2.31; gef.: C 21.89, H 2.07. **4:** Ausbeute: 45 mg (55%). ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z$  (%): 1278 (29)  $[\text{M}-\text{I}]^+$ , 1087 (100)  $[\text{M}-\text{CuI}_2]^+$ , 618 (61)  $[\text{M}-\text{I}+\text{CH}_3\text{CN}]^+$ . IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1965, 1924 \text{ cm}^{-1}$ . C,H-Analyse (%) ber. für  $\text{As}_6\text{C}_{24}\text{I}_2\text{Cu}_2\text{H}_{30}\text{Mo}_2\text{O}_4$  (1404.8): C 20.52, H 2.15; gef.: C 20.52, H 1.99.

**5:** Eine Lösung von **1** (100 mg, 0.20 mmol) und  $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (113 mg, 0.10 mmol) in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei Raumtemperatur 12 h unter Ausschluss von Licht gerührt. Die gelbe Lösung wurde über Kieselgur filtriert und anschließend mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 3$  mL) gewaschen. Die Filtrate und Waschlösungen wurden vereinigt und bei -28°C gelagert. Im Laufe einer Woche bildeten sich hellgelb-orangefarbene Nadeln von **5**·2.5 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , die bei -30°C filtriert, mit Pentan ( $2 \times 3$  mL) gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet wurden. Das im Kristallgitter eingeschlossene Lösungsmittel wurde während des Trocknungsprozesses vollständig entfernt. Ausbeute: 180 mg (88%). <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400.13 MHz, 27°C):  $\delta = 2.09 \text{ ppm}$  (s,  $\text{CH}_3$ ). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100.63 MHz, 27°C):  $\delta = 12.89$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 102.66 (s,  $\text{Cp}^*$ ), 121.68 (q,  $^1J_{\text{FC}} = 293 \text{ Hz}$ ;  $\text{CF}_3$ ), 220.79 ppm (s, CO). <sup>27</sup>Al-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 104.26 MHz, 27°C):  $\delta = 33.66 \text{ ppm}$  (s,  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ ). <sup>19</sup>F-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 376.47 MHz, 27°C):  $\delta = -75.58 \text{ ppm}$  (s,  $\text{CF}_3$ ). Positivionen-ESI-MS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT):  $m/z$  (%): 1644.7 (0.1)  $[\text{Ag}(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\text{As}_3)]^+$ , 1130.8 (100)  $[\text{Ag}(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\text{As}_3)_2]^+$ , 1102.7 (20)  $[\text{Ag}(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2\text{As}_3)_2]^+$ , 1076.7 (7)  $[\text{Ag}(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})\text{As}_3)_2]^+$ , 1046.6 (1)  $[\text{Ag}(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_0\text{As}_3)_2]^+$ , 1020.6 (2)  $[\text{Ag}(\text{Cp}^*\text{Mo}\text{As}_3)_2]^+$ . Negativionen-ESI-MS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT):  $m/z$  (%): 967.1 (100)  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ . IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2006 \text{ (m), } 1952 \text{ cm}^{-1} \text{ (m)}$ . IR (KBr):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2018 \text{ (s), } 2007 \text{ (s), } 1974 \text{ (s), } 1958 \text{ cm}^{-1} \text{ (s)}$ . Molekulmasse: ber. für  $\text{C}_{80}\text{H}_{60}\text{Ag}_2\text{Al}_2\text{As}_{12}\text{F}_{72}\text{Mo}_4\text{O}_{16}$ : 4197.75 g mol<sup>-1</sup>; gef. (osmometrisch,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 28°C): (2756 ± 138) g mol<sup>-1</sup>. C,H-Analyse (%) ber. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{AgAlAs}_6\text{F}_{36}\text{Mo}_2\text{O}_8$  (2098.88): C 22.89, H 1.44; gef.: C 22.99, H 1.49.

Energieminimierungen und Schwingungsanalysen mit der Dichtefunktionaltheorie wurden mit dem Programm paket Turbomole durchgeführt.<sup>[19]</sup> Das BP86-Austauschkorrelationsfunktional<sup>[20]</sup> wurde zusammen mit dem TZVP-Basisatz für alle Atome verwendet.<sup>[21]</sup> Um die Rechnungen zu beschleunigen, wurde der Coulomb-

Anteil mit der MARI-J-Methode zusammen mit dem TZVP-Hilfsbasissatz für alle Atome berechnet.<sup>[22]</sup>

Eingegangen am 2. März 2006  
Online veröffentlicht am 24. Mai 2006

**Stichwörter:** Arsen · Kupfer · Molybdän · Selbstorganisation · Silber

- [1] Aktuelle Übersichten: a) N. C. Gianneschi, M. S. Masar III, C. A. Mirkin, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 825–837; b) M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salgueiro, L. H. Uppadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3728–3747; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3644–3662; c) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 247–289; d) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 91–121; e) B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076–2097; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022–2043; f) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908.
- [2] J. Bai, E. Leiner, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 820–823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 783–786.
- [3] M. Scheer, L. Gregoriades, J. Bai, M. Sierka, G. Bruncklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2163–2169.
- [4] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1808–1811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1737–1740.
- [5] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783.
- [6] M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4023–4026.
- [7] a) M. Di Vaira, M. P. Ehses, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2331–2336; b) M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 109–113.
- [8] M. F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 229–230; im Falle des Iridiumkomplexes wurde die kationische Spezies  $[(\text{triphos})\text{IrP}_3]_3\text{Cu}_5\text{Br}_4^+$  erhalten: F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 554–555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 554–555. Sandwichkomplex mit einem *cyclo-As<sub>3</sub>*-Liganden zwischen zwei  $[(\text{triphos})\text{M}]$ -Fragmenten (M = Co, Ni): M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1757–1763.
- [9] Supramolekulare Aggregate von  $[(\text{CpMo}(\text{CO}))_2(\mu,\eta^2-\text{Sb}_2)]$ : H. V. Ly, M. Parvez, R. Roesler, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 345–351.
- [10] Übersichten: a) O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751–762; b) K. H. Whitmire, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 1–145; c) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122.
- [11] I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 428–429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 438–439.
- [12] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502.
- [13] Die Kristallstrukturanalysen von **2–4** wurden an einem STOE-IPDS-Diffraktometer, die Kristallstrukturanalyse von **5** wurde an einem Oxford-Diffraction-Xcalibur 3-CCD-Diffraktometer mit Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-97<sup>[23a]</sup> und der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  mit SHELXL-97<sup>[23b]</sup> verfeinert, wobei alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und mit einem Reitermodell isotrop verfeinert. Das  $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Anion tendiert stark dazu, sich auf zweierlei Weise fehlzuordnen: a) Rotation der  $\text{CCF}_3$ -Gruppe um die C-C-Bindung, b) Rotation der gesamten  $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$ -Gruppe um die O-C-Bindung. In der Struktur von **5** wurden beide Effekte beobachtet, was den  $wR_2$ -Wert etwas erhöhte. **2**:  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{As}_5\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{Mo}_2\text{O}_4$ ,  $M_r = 1221.88$ , Kristallabmessungen  $0.40 \times 0.20 \times 0.12 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 9.855(1)$ ,  $b = 8.460(1)$ ,  $c = 20.090(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.97(1)^\circ$ ,  $T = 173(1) \text{ K}$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 1665.8(2) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.436 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 8.099 \text{ mm}^{-1}$ , 10084 gemessene Reflexe, 3100 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.0440$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 52^\circ$ ), 186 Parameter,  $R_1 = 0.0260$ ,  $wR_2 = 0.0706$ . – **3**:  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{As}_3\text{BrCuMoO}_2$ ,  $M_r = 655.39$ , Kristallabmessungen  $0.30 \times 0.20 \times 0.08 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 9.908(2)$ ,  $b = 8.467(2)$ ,  $c = 20.340(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.46(3)^\circ$ ,  $T = 173(1) \text{ K}$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 1698.6(6) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.563 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 10.138 \text{ mm}^{-1}$ , 9897 gemessene Reflexe, 3037 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.0477$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 52^\circ$ ), 186 Parameter,  $R_1 = 0.0341$ ,  $wR_2 = 0.0922$ . – **4**:  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{As}_3\text{ICuMoO}_2$ ,  $M_r = 702.39$ , Kristallabmessungen  $0.26 \times 0.20 \times 0.05 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 10.018(1)$ ,  $b = 8.421(1)$ ,  $c = 20.745(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.08(1)^\circ$ ,  $T = 123(1) \text{ K}$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 1743.2(3) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.676 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 9.358 \text{ mm}^{-1}$ , 14674 gemessene Reflexe, 3370 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.0465$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 52^\circ$ ), 186 Parameter,  $R_1 = 0.0273$ ,  $wR_2 = 0.0724$ . – **5**:  $5.2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\text{C}_{82.5}\text{H}_{65}\text{Ag}_2\text{Al}_2\text{As}_{12}\text{Cl}_3\text{F}_{72}\text{Mo}_4$ ,  $M_r = 4410.10$ , Kristallabmessungen  $0.51 \times 0.19 \times 0.08 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $a = 36.467(2)$ ,  $b = 18.221(1)$ ,  $c = 20.434(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.43(1)^\circ$ ,  $T = 100(1) \text{ K}$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 13206.3(13) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.218 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu = 3.914 \text{ mm}^{-1}$ , 28407 gemessene Reflexe, 10531 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.0450$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 50^\circ$ ), 889 Parameter,  $R_1 = 0.0798$ ,  $wR_2 = 0.2228$ . CCDC-298992–298995 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [14] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 1339.
- [15] Obwohl die Lage der H-Atome mithilfe eines HFIX-Befehls berechnet wurde, der eine freie Rotation der Methylgruppen zulässt, deuten die räumliche Ausrichtung und der Abstand auf schwache Wechselwirkungen zwischen den Cu- und den H-Atomen hin (Summe der Van-der-Waals-Radien:  $2.8 \text{ \AA}$ ;<sup>[14]</sup> intramolekularer Abstand Cu–H9 in **4**:  $2.760 \text{ \AA}$ ). Deshalb kann eine pseudo-okaedrische Koordination für das Cu-Atom angenommen werden.
- [16] J. Besinger, J. Treptow, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 512–515.
- [17] a) M. Nardelli, C. Pelizzetti, G. Pelizzetti, P. Tarasconi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 321–331; b) A. Bonardi, A. Cantoni, C. Pelizzetti, G. Pelizzetti, P. Tarasconi, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, 281–288; c) U. M. Tripathi, A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2865–2868; d) G. A. Bowmaker, Efendy, R. D. Hart, J. D. Kildea, E. N. da Silva, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1997**, *50*, 539–552.
- [18] A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, *5*, 799–805.
- [19] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [20] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; Erratum: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- [21] a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577; b) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835; c) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [22] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660; b) M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148.
- [23] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Universität Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, **1997**.