

DOI: 10.1002/ange.200601546

Reversible Bildung von Polymerketten durch Koordination von Pentaphosphaferrocen an Silber(I)-Ionen***Manfred Scheer,* Laurence J. Gregoriades, Alexander V. Virovets, Werner Kunz, Roland Neueder und Ingo Krossing*

Die Selbstorganisation diskreter Einheiten zu supramolekularen Aggregaten und Netzwerken ist ein zentrales Forschungsgebiet.^[1] Üblicherweise werden für die Verknüpfung von Metallzentren N- und O-Donorliganden verwendet, wohingegen wir P_n - und As_n -Ligandkomplexe als verbindende Einheiten einsetzen. Wir konnten bereits zeigen, dass der Tetraederkomplex $[\{CpMo(CO)_2\}_2(\mu, \eta^2-P_2)]$ ($Cp = C_5H_5$) ein effizienter Baustein für die Bildung von Oligomeren und Polymeren mit Ag^+ ^[2] und Cu^+ -Salzen^[2,3] ist und die Festkörperstruktur des Produkts vom Koordinationsvermögen des Anions abhängt.^[2] Des Weiteren bildet das Pentaphosphaferrocen $[Cp^xFe(\eta^5-P_5)]$ ($Cp^x = C_5Me_5$ (Cp^*) oder C_5Me_4Et) mit Cu^+ -Halogeniden sowohl 1D- und 2D-Polymere^[4] als auch sphärische fullerenartige Aggregate.^[5,6] Kürzlich konnten wir auch zeigen, dass $[Cp^*Mo(CO)_2(\eta^3-As_3)]$ als supramolekularer Ligand fungieren kann.^[7]

Das Koordinationsvermögen der Halogenatome in den Cu^+ -Halogeniden hat einen entscheidenden Einfluss auf die Struktur der supramolekularen Verbindungen, die bei den Reaktionen mit $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ (**1**) entstehen. Daher waren wir daran interessiert, die Reaktivität von **1** mit Salzen von schwach koordinierenden Anionen zu untersuchen. Während unsere ersten Versuche mit $CuPF_6$ und $Ag[O_3SCF_3]$ lediglich

[*] Prof. Dr. M. Scheer, Dr. L. J. Gregoriades
Institut für Anorganische Chemie
Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-4439
E-Mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de

Dr. A. V. Virovets
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry
Siberian Division of RAS
Acad. Lavrentyev str. 3, Novosibirsk 630090 (Russland)

Prof. Dr. W. Kunz, Dr. R. Neueder
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)

Prof. Dr. I. Krossing
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
79104 Freiburg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



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

amorphe Feststoffe lieferten, gelang uns mit dem Ag^{I} -Salz des schwach koordinierenden Anions $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ ein Durchbruch.^[8] Hier berichten wir über die Synthese und strukturellen Eigenschaften eines bisher unbekannten Silberkomplexes, des 1D-Polymers $[\text{Ag}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-}\eta^2\text{-}\eta^1\text{-P}_5)\}_2]_n [\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_n$ (**2**). Dieser Komplex weist einen neuen 1,2,3-Koordinationsmodus der *cyclo*- P_5 -Einheit im Festkörper auf und zeigt ein unerwartetes dynamisches Verhalten in Lösung.

Das Polymer **2** wurde bei der Reaktion von **1** mit $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ in CH_2Cl_2 erhalten und kann entweder aus eingeeengten CH_2Cl_2 -Lösungen oder aus einer CH_2Cl_2 /Hexan-Mischung in Form dunkelbrauner Nadeln kristallisiert werden. Die Einkristalle wurden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.^[9] Sie sind in einer inerten Atmosphäre bei Normalbedingungen unbegrenzt stabil. Verbindung **2** ist lichtempfindlich und leicht löslich in Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 und THF, mäßig löslich in Toluol und Aceton, schwer löslich in CH_3CN und unlöslich in Alkanen.

Die Struktur der linearen Polykationen-Kette von **2** (Abbildung 1) besteht aus Ag^{I} -Ionen, die durch *cyclo*- P_5 -

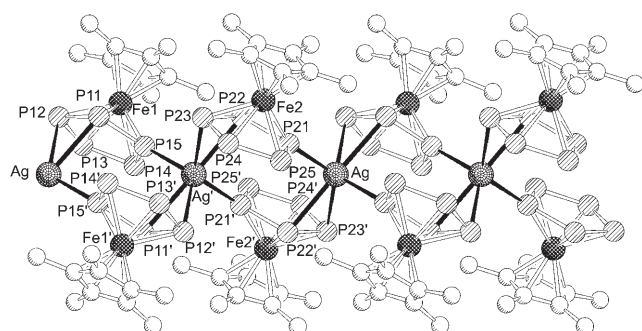


Abbildung 1. Ausschnitt aus der Kationenkette von **2** im Festkörper (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P11-P12 2.156(4), P11-P15 2.124(4), P12-P13 2.141(4), P13-P14 2.112(4), P14-P15 2.111(4), P21-P22 2.118(4), P21-P25 2.110(4), P22-P23 2.155(4), P23-P24 2.129(4), P24-P25 2.107(5), Ag-P11 2.824(3), Ag-P12 2.758(2), Ag-P15' 2.590(2), Ag-P21 2.615(3), Ag-P22' 2.775(3), Ag-P23' 2.809(3); P11-Ag-P12 45.41(8), P11-Ag-P15' 83.05(8), P11'-Ag-P21' 97.96(8), P11'-Ag'-P22 171.86(8), P11'-Ag'-P23 127.11(9), P12-Ag-P15' 125.75(8), P12'-Ag-P21' 98.76(8), P12'-Ag'-P22 128.29(8), P12'-Ag'-P23 99.78(9), P15-Ag'-P21' 105.06(9), P15-Ag'-P22 100.89(8), P15-Ag'-P23 100.34(9), P21-Ag-P22' 87.96(9), P21-Ag-P23' 130.43(9), P22-Ag'-P23 45.39(8).

Einheiten zweier Moleküle von **1** in einem bisher unbekannten 1,2,3-Koordinationsmodus doppelt verbrückt sind.^[10] Bisher gab es nur NMR-spektroskopische Hinweise auf eine $\eta^2\text{-}\eta^1$ -Koordination des *cyclo*- P_5 -Liganden.^[11] Jedes Ag^{I} -Ion in **2** ist tetraedrisch durch sechs Phosphoratome der vier *cyclo*- P_5 -Einheiten in einem Side-on- und einem End-on-Modus koordiniert. Unseres Wissens ist ein solcher homoleptischer Silber-Phosphor-Komplex der erste seiner Art. Aufgrund der ungewöhnlichen tetraedrischen Koordination könnte das Polymergerüst formal als Kette aus Ag_2P_4 -Sechsringen angesehen werden. Nur alternierende Ringe sind identisch, und jeder dieser Ringe wird über zwei AgP_2 -Dreiringe durch zwei

gegenüberliegende Ag-P-Kanten miteinander verbunden. Die Längen der P-P-Bindungen in den Ag_2P_4 -Ringen (P11-P15: 2.124(5) Å, P21-P22: 2.118(4) Å) stimmen im Wesentlichen mit denen im freien Komplex **1** überein, der von uns kristallographisch charakterisiert wurde (2.116(2)–2.127(2) Å, weitere kristallographische Details in Lit. [9]) und aus einer Elektronenbeugung (2.117(4) Å)^[12] bereits bekannt war. Im Unterschied dazu sind die P-P-Bindungen der formalen AgP_2 -Ringe (P11-P12: 2.156(4) Å, P22-P23: 2.155(4) Å) infolge der π -Koordination deutlich aufgeweitet. Die nicht koordinierten P-P-Kanten in direkter Nachbarschaft zu den AgP_2 -Ringen sind ebenfalls etwas verlängert (P12-P13: 2.141(4) Å, P23-P24: 2.129(4) Å).

Angesichts der Festkörperstruktur von **2** waren wir überrascht, dass das ^{31}P -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur in CD_2Cl_2 lediglich ein Singulett bei $\delta = 154.2$ ppm zeigt. Gegenüber der freien Verbindung **1** ist das Signal leicht nach hohem Feld verschoben und zeigt keine Kopplung mit den $^{107/109}\text{Ag}$ -Kernen. Wie die Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) und dampfdruckosmotrische Messungen (VPO) zeigten, löst sich das Polymer in CH_2Cl_2 unter Depolymerisation zum Monomer $[\text{Ag}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_2] [\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (**3**). Darüber hinaus führt das Auflösen von **2** im polareren Lösungsmittel CH_3CN zur Bildung kationischer Spezies mit noch geringerer Molmasse, wie die im ESI-Massenspektrum beobachteten Fragmente $[\text{Ag}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}(\text{CH}_3\text{CN})_n]^+$ ($n = 0, 1$) belegen. Ferner weist das einfache Signalmuster des bei Raumtemperatur in CD_2Cl_2 aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektrums auf ein dynamisches Verhalten des Monomers **3** hin. Bei -90°C spaltet das Singulett in zwei breite Signale bei $\delta = 150.9$ und 123.2 ppm mit einem Integralverhältnis von ca. 1:1 auf.^{107/109} Ag-Satelliten wurden nicht detektiert. Im Vergleich zur ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebung des freien Komplexes **1** würde man erwarten, dass die koordinierenden P-Atome nach hohem Feld verschoben sind. Es ist jedoch ungewiss, ob die monomere Spezies **3** bei dieser Temperatur ausschließlich in Lösung auftritt und ob nicht bereits höhere Aggregate wie etwa das Dimer $[\text{Ag}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_4][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (**4**) vorliegen.

Um dieses dynamische Verhalten und die Form des Tieftemperatur- ^{31}P -NMR-Spektrums aufzuklären, wurden die Strukturen des Monokations **I** im Monomer **3** und des Dikations **II** im Dimer **4** mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet. Die Rechnungen ergaben, dass der $\eta^2\text{-}\eta^2$ -koordinierte Komplex der Struktur des Kations **I** mit niedrigster Energie entspricht (Abbildung 2). Mindestens vier Strukturen (**IIa–d**) konnten im Bereich von 16 kJ mol^{-1} auf der Energiehyperfläche des Dikations lokalisiert werden. In Abbildung 2 sind jedoch nur die beiden Strukturen niedrigster Energie (**IIa** und **IIb**) wiedergegeben. Interessanterweise werden die P_5 -Ringe der verbrückenden Einheiten von **1** im Dikation niedrigster Energie (**IIa**) in einer 1,2,4- statt in der experimentell im Festkörper beobachteten 1,2,3-Koordinationsform gefunden. Außerdem ist die Energiedifferenz zwischen **I** und **IIa** sehr gering (berechnete Dissoziationenthalpien für die Dissoziation von **IIa** zu **I**: 2 kJ mol^{-1} (25°C), 10 kJ mol^{-1} (-78°C), 12 kJ mol^{-1} (-90°C)), weshalb ein leichter dynamischer Austausch in Lösung angenommen werden kann.

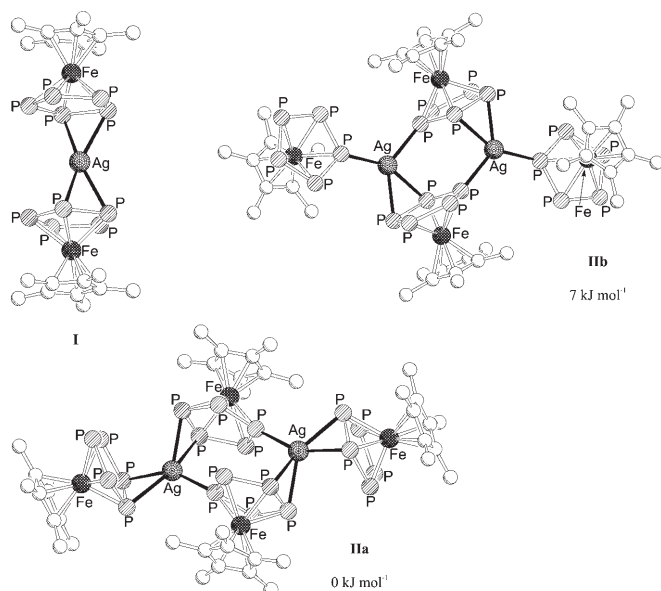


Abbildung 2. Minimumstrukturen des monomeren Kations in **3** (**I**) und der beiden stabilsten Isomere des dimeren Kations in **4** (**IIa** und **IIb**).

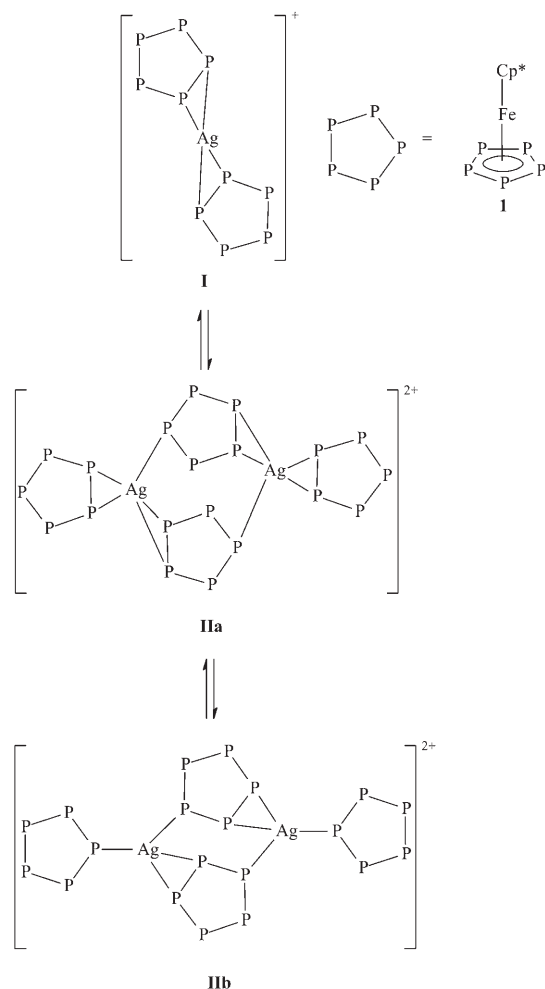
Um die Zuverlässigkeit der DFT-Rechnungen zu überprüfen, betrachteten wir die Thermodynamik der Bildung des Kations **I** aus $[\text{Ag}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3]^+$ und dem Komplex **1** (Tabelle 1). In Übereinstimmung mit dem Experiment kann man

Tabelle 1: Berechnete Energien zur Bildung von $\text{Ag}(\text{L})_2^+$.

Reaktion (1):	$\Delta_r H^\circ(\text{g})$	$\Delta_r G^\circ(\text{g})$	$\Delta_r G^\circ(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
$\text{Ag}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3^+ + 2\text{L} \rightarrow$	$[\text{kJ mol}^{-1}]$	$[\text{kJ mol}^{-1}]$	$[\text{kJ mol}^{-1}]$
$\text{Ag}(\text{L})_2^+ + 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$			
a) $\text{L} = [\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$, (RI-)BP86/SV(P)	-121	-153	-103
b) $\text{L} = \text{P}_4$, (RI-)BP86/SV(P)	16	-26	-51

aus Gleichung (1a) (Tabelle 1) schlussfolgern, dass die Bildung von **I** sowohl in der Gasphase als auch in Lösung begünstigt ist. Aus Gleichung (1b) (Tabelle 1) folgt auch, dass **1** ein stärkerer Ligand als P_4 ist^[13] (zur Bedeutung dispersiver Wechselwirkungen siehe Hintergrundinformationen).

Die Tieftemperatur-³¹P-NMR-Spektren können mit den in Schema 1 abgebildeten Gleichgewichten gut interpretiert werden. Gemäß den VPO-Messungen existieren in CH_2Cl_2 -Lösungen des Polymers **2** bei Raumtemperatur nur das Monomer **3** und damit das Monokation **I** – das Gleichgewicht müsste somit vollständig auf der Seite von **I** liegen. Wenn **I** bei Raumtemperatur in Lösung so vorliegt, wie es in Abbildung 2 wiedergegeben ist, würde man mindestens zwei breite Signale im ³¹P-NMR-Spektrum mit einem ungefähren Integralverhältnis von 2:3 erwarten (vier P-Atome sind koordiniert und sechs nicht). Tatsächlich wird bei dieser Temperatur aber nur ein einzelnes scharfes Signal beobachtet. Dieser Befund ist nicht überraschend, da die Rechnungen für **I** mehrere Strukturen ähnlicher Energie ergeben haben und man auf der NMR-Zeitskala deshalb einen schnellen Austausch zwischen



Schema 1. Vorgeschlagene Kationengleichgewichte in Lösungen von **2**.

diesen Strukturen in Lösung erwarten kann. Der Austausch kann als schnelle Rotation der *cyclo*-P₅-Einheiten in **I** angesehen werden, wodurch alle P-Atome äquivalent werden. Bei tiefen Temperaturen wird eine Aufspaltung des Signals beobachtet, wobei die neuen Signale ein ungefähres Integralverhältnis von 1:1 und nicht von 2:3 haben.

Die ³¹P-NMR-chemischen Verschiebungen für **I**, **IIa** und **IIb** wurden berechnet (siehe Hintergrundinformationen), und die gemittelten chemischen Verschiebungen jeder Spezies sind in Tabelle 2 aufgeführt. Dies ist für dynamische Systeme eine zulässige Vorgehensweise, denn für **I** und **II** lassen die oben erwähnten geringen Energiedifferenzen einen schnellen Austausch erwarten, der alle P-Atome innerhalb einer Spezies äquivalent werden lässt. Die Austauschprozesse können am besten als schnelle Rotationen der *cyclo*-P₅-Einheiten in den entsprechenden Kationen angesehen werden. Für **I** wurden mittlere chemische Verschiebungen von 159/166 ppm berechnet, die vergleichbar mit dem experimentellen Wert sind (154.2 ppm). Für **IIa** und **IIb** wurden Werte von 149/157 bzw. 127/132 ppm berechnet. Berücksichtigt man das experimentelle Spektrum bei -90°C, bei dem zwei Signale bei $\delta = 150.9$ und 123.2 ppm in einem ungefähren Integralverhältnis von 1:1 auftreten, kann damit die Existenz eines Gleichgewichtes zwischen **IIa** und **IIb** bei dieser Temperatur ange-

Tabelle 2: Durchschnittswerte der aus DFT-Rechnungen erhaltenen ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen von **1**, **IIa** und **IIb**.

	I		IIa		IIb	
$\delta(^{31}\text{P})$ (mittl.)	SV(P) ^[a]	TZVPP ^[b]	SV(P) ^[a]	TZVPP ^[b]	SV(P) ^[a]	TZVPP ^[b]
alle P-Atome	159	166	149	157	127	132
koordinierte P-Atome	125	133	128	139	88	97
unkoordinierte P-Atome	182	188	170	175	147	147

[a] BP86 mit dem SV(P)-Basissatz für alle Atome außer Ag; für Ag wurde der für NMR-Rechnungen optimierte TZVPPAlls2-Allelektronenbasissatz verwendet. [b] BP86 mit dem TZVPP-Basissatz für alle Atome außer Ag; für Ag wurde der für NMR-Rechnungen optimierte TZVPPAlls2-Allelektronenbasissatz verwendet.

nommen werden. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass **I** bei tiefen Temperaturen ebenfalls vorliegt, da dessen gemittelte chemische Verschiebung fast identisch zu der von **IIa** ist und die Energiedifferenz zwischen **I** und **IIa** sehr gering ist. Die Existenz zumindest dieser drei Kationen oder auch größerer Aggregate ist bei tiefer Temperatur wahrscheinlich. Ferner werden die beobachteten Spektren eher durch – bei Raumtemperatur schnelle und bei tiefer Temperatur langsame – Rotationsbewegungen der *cyclo*-P₅-Einheiten in den vorgeschlagenen Kationen bestimmt als durch schnelle Monomer-Dimer-Oligomer-Gleichgewichte.

Um zu verstehen, warum das Polymer **2** und nicht das Monomer **3** im Festkörper gebildet wird, ist es von Nutzen, den Born-Haber-Zyklus in Schema 2 zu betrachten. Obwohl in Lösung die Oligomerisierung enthalpisch besonders bei tiefen Temperaturen etwas begünstigt ist,^[14] überwiegt der Effekt der Entropie, sodass **2** unter vollständiger Depolymerisation in Lösung geht. Im Festkörper sind die entropischen

Effekte unbedeutend, und die Gitterenergie gewinnt die Oberhand, was zur Kristallisation des Polymers führt. Dieses ungewöhnliche Verhalten ist höchstwahrscheinlich die Folge einer niedrigen Gitterenergie von **2** wegen des großen Volumens des $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ -Ions (Durchmesser 1.25 nm, Volumen 0.758 nm³).^[15]

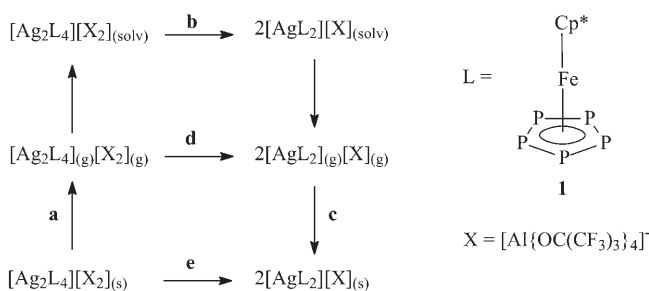
Zusammengefasst bildet der *cyclo*-P₅-Ligandkomplex **1** mit dem Ag^I-Salz des schwach koordinierenden Anions $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ das neue 1D-Polymer **2**. Das Rückgrat dieses Polymers besteht aus Ag-Kationen und *cyclo*-P₅-Ring in einer bisher unbekannten $\eta^2\text{-}\eta^1\text{-(1,2,3)}$ -Koordinationsform des *cyclo*-P₅-Ringes, wobei jedes Ag-Atom tetraedrisch von sechs P-Atomen koordiniert ist. Komplex **2** löst sich in CH₂Cl₂ unter Depolymerisation zum Monomer **3**, was durch ESI-MS und VPO-Untersuchungen gezeigt werden konnte. Zusätzlich belegen ^{31}P -NMR-Untersuchungen in Lösung bis hinab zu -90°C ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Monokation und Polykation, das bei Raumtemperatur das Monokation bevorzugt und sich bei tiefen Temperaturen in Richtung des Dikations/Polykations verschiebt. Das Potenzial von **1**, als Baustein in Selbstorganisationsprozessen zu fungieren, wird durch die Isolierung von **2** erneut bestätigt.

Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter trockenem Stickstoff mit Standard-Handschuhbox- und Schlenk-Techniken durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet und unmittelbar vor der Verwendung destilliert. **1**^[16] und $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ ^[8] wurden nach Literaturangaben synthetisiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Varian-FTS-800-Spektrometer und die Lösungs-NMR-Spektren mit einem Bruker-Avance-Spektrometer bei entweder 400 oder 600 MHz aufgenommen. Die ESI-MS-Spektren wurden an einem Finnigan-Thermoquest-TSQ-7000-Massenspektrometer gemessen. VPO-Messungen wurden an einem Knauer-K-7000-Dampfdruckosmometer durchgeführt.

Sämtliche Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Turbomole ausgeführt.^[17] Die 28 Kernelektronen des Ag-Atoms wurden durch ein quasirelativistisches Pseudopotential ersetzt.^[18] Alle Spezies wurden vollständig auf dem BP86/SV(P)-Niveau optimiert.^[19] Genäherte Solvatationsenergien wurden mit dem Modell COSMO^[20] ebenfalls auf dem BP86/SV(P)-Niveau berechnet. Für alle Spezies und Strukturen wurden Frequenzanalysen durchgeführt (mit Ausnahme von **II**, das zu groß für eine Frequenzberechnung ist), um sicherzustellen, dass es sich um echte Minima ohne Imaginärfrequenzen auf der Hyperfläche handelt.^[21] NMR-Verschiebungen auf dem BP86/TZVPP-Niveau (Ag: für NMR-Rechnungen optimierter TZVPPAlls2-Allelektronenbasissatz)^[22] wurden als Einzelpunkte an den mit BP86/SV(P) optimierten Geometrien berechnet. Alle berechneten chemischen Verschiebungen sind zusammen mit maschinenlesbaren xyz-Koordinaten der berechneten Strukturen und den berechneten Schwingungsfrequenzen in den Hintergrundinformationen hinterlegt.

2: Eine Lösung von **1** (100 mg, 0.29 mmol) und $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (168 mg, 0.14 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) wurde im Dunkeln bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Danach wurde die Lösung über Kieselgur filtriert, das anschließend mit CH₂Cl₂ (2 × 3 mL) gewaschen wurde. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum auf ein Volumen von 5 mL eingeeengt und bei -30°C aufbewahrt. Innerhalb einer Woche bildeten sich dunkelbraune Nadeln von **2** in CH₂Cl₂. Die Kristalle wurden filtriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an lösungsmittelfreiem **2** betrug 128 mg.^[23] Durch Zugabe des gleichen Volumens an Pentan zur Mutterlauge konnten weitere 94 mg an **2** isoliert werden. Aus-



a: $-\Delta H_{\text{Latt}}$

b: $\Delta H_{\text{Diss}} = 2.0 \text{ kJ mol}^{-1} (25^\circ\text{C})$
 $= 10.0 \text{ kJ mol}^{-1} (-78^\circ\text{C})$
 $= 12.0 \text{ kJ mol}^{-1} (-90^\circ\text{C})$
 (COSMO/BP86/SV(P))
 $\Delta G_{\text{Diss}} < 0 \text{ kJ mol}^{-1}$

c: ΔH_{Latt}

d: $\Delta H_{\text{Diss}} = -108 \text{ kJ mol}^{-1}$ (BP86/SV(P))

e: $\Delta G_{\text{Diss}} > 0 \text{ kJ mol}^{-1}$

Schema 2. Born-Haber-Zyklus des Oligomersystems.

beute: 222 mg, 87 %; Schmp.: 196–204 °C (Zers.); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2967 (w), 2921 (w), 1617 (w), 1599 (w), 1480 (m), 1450 (m), 1429 (m), 1380 (m), 1354 (s), 1304 (s), 1278 (s), 1242 (s), 1219 (s), 1166 (s), 1101 (m), 1074 (m), 1021 (m), 974 (s), 862 (w), 828 (m), 820 (m), 756 (w), 727 (s), 560 (w), 537 (m), 443 (m) cm^{-1} ; IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}$ = 1478 (w), 1428 (w), 1377 (w), 1352 (w), 1300 (w), 1278 (m), 1272 (m), 1241 (m), 1224 (m), 1167 (w), 1022 (w), 976 (m), 730 (s), 561 (w), 537 (w), 445 (w) cm^{-1} ; ^1H -NMR (600.13 MHz, CD_2Cl_2 , 27 °C): δ = 1.38 ppm (s, CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.90 MHz, CD_2Cl_2 , 27 °C): δ = 121.64 (q, CF_3 , $^1J(\text{C},\text{F})$ = 293 Hz), 95.41 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 79.37 (br., $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$), 11.11 ppm (s, CH_3); $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR (104.26 MHz, CD_2Cl_2 , 27 °C): δ = 33.63 ppm (s, $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$); ^{19}F -NMR (376.50 MHz, CD_2Cl_2 , 27 °C): δ = –75.61 ppm (s, CF_3); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.02 MHz, CD_2Cl_2 , 27 °C): δ = 153.5 ppm; ESI-MS (CH_2Cl_2): m/z (%) = 798.8 (100) $[\text{Ag}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3)_2\}^+]$; ESI-MS (CH_3CN): m/z (%) = 798.9 (100) $[\text{Ag}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3)_2\}^+]$, 493.9 (20) $[\text{Ag}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3)\}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, 452.9 (15) $[\text{Ag}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3)\}^+]$; Molmasse (g mol^{-1}) ber. für $[\text{Ag}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_3)_2\}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$: 1768; gef. (osmometrisch, CH_2Cl_2 , 28 °C): 1725; C,H-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{AgAlF}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{P}_{10}$: C 24.47, H 1.71; gef.: C 24.53, H 1.71.

Eingegangen am 19. April 2006

Online veröffentlicht am 24. Juli 2006

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen ·

Koordinationspolymere · Phosphor · Silber · Strukturaufklärung

- [1] Neuere Übersichtsartikel: 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-Salguero, 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. Brunklaus, 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] L. J. Gregoriades, H. Krauss, J. Wachter, A. V. Virovets, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4295–4298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4189–4192.
- [8] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502.
- [9] Die Kristallstrukturanalysen von **1** (kristallisiert aus einer aufkonzentrierten CH_2Cl_2 -Lösung bei –30 °C) und **2** wurden an einem STOE-IPDS-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (λ = 0.71073 Å) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit den Programmen SIR-97^[24] (**1**) bzw. SHELXS-97^[25a] (**2**) und der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit SHELXL-97^[25b] verfeinert, wobei alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und als Reitermodell isotrop verfeinert. Gewöhnlich neigt das $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$ -Ion dazu, sich auf zweierlei Weise rotationssymmetrisch fehlzuordnen: a) Rotation der 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 **2** beobachten wir beide Effekte. Die Auslenkung der Thermoellipsoide von C(11), C(12) und C(13) belegt eine Rotationsfehlordnung vom Typ (b), während zu-
- gleich fast alle Ellipsoide der Fluoratome Fehlordnungen des Typs (a) andeuten. Im Ergebnis mussten einige C-F-Abstände und der C(1)-C(13)-Abstand mit dem DFIX-Befehl des SHELXL-97-Programms bei den üblichen Abständen von 1.35 bzw. 1.45 Å festgehalten werden, was zu einem etwas erhöhten Wert von wR_2 führte. **1**: $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{FeP}_5$, M_r = 345.92, Kristallabmessungen $0.44 \times 0.38 \times 0.16 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), a = 9.044(1), b = 13.878(2), c = 11.860(1) Å, β = 97.07(1)°, T = 123(1) K, Z = 4, V = 1477(1) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.556 Mg m^{-3} , μ = 1.534 mm^{-1} , 20374 gemessene Reflexe, 2749 unabhängige Reflexe (R_{int} = 0.1628, $2\theta_{\text{max}}$ = 52°), 145 Parameter, R_1 = 0.0556, wR_2 = 0.1540. – **2** (CH_2Cl_2)_n: $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{AgAlCl}_2\text{F}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{P}_{10}$, M_r = 1851.78, Kristallabmessungen $0.20 \times 0.14 \times 0.04 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), a = 10.524(2), b = 32.471(7), c = 18.221(4) Å, β = 90.31(3)°, T = 150(1) K, Z = 4, V = 6226(2) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.975 Mg m^{-3} , μ = 1.275 mm^{-1} , 44498 gemessene Reflexe, 11596 unabhängige Reflexe (R_{int} = 0.1176, $2\theta_{\text{max}}$ = 52°), 839 Parameter, R_1 = 0.0954, wR_2 = 0.2534. CCDC-604488 (**1**) und 604433 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [10] Vor kurzem konnten wir die 1,2-, 1,2,4- und 1,2,3,4,5-Koordination des *cyclo*- P_5 -Liganden im Festkörper nachweisen (Lit. [4–6]).
- [11] a) G. Friedrich, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1995**; b) M. Detzel, Dissertation, Universität Kaiserslautern, **1995**.
- [12] R. Blom, T. Brück, O. J. Scherer, *Acta Chem. Scand.* **1989**, *43*, 458–462.
- [13] a) I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603–4604; b) I. Krossing, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 700–711.
- [14] Höher geladene Spezies sind bei tiefen Temperaturen in Lösung begünstigt, da die Polarität von CH_2Cl_2 mit sinkender Temperatur beträchtlich zunimmt (z. B.: ϵ_r = 8.93 bei 25 °C, aber 14.95 bei –78 °C).
- [15] I. Krossing, H. Brands, R. Feuerhake, S. Koenig, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 83–90.
- [16] M. Detzel, G. Friedrich, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1454–1456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1321–1323.
- [17] 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.
- [18] W. Kühle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 1245–1263.
- [19] a) J. C. Slater, *Phys. Rev. A* **1951**, *81*, 385–390; b) D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, *58*, 1200–1211; d) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; Erratum: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406; e) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Oehm, M. Haeser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660.
- [20] A. Klamt, G. Schürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, *2*, 799–805.
- [21] M. Bühl in *Encyclopedia of Computational Chemistry* (Hrsg.: P. von R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. Kollman, H. F. Schaefer, P. R. Schreiner), Wiley, Chichester, **1998**, S. 1835–1845.
- [22] 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.
- [23] Das CH_2Cl_2 im Kristallgitter geht beim Trocknen leicht verloren.
- [24] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343–350.
- [25] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Universität Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, **1997**.