

Supramolekulare Chemie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202215650

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202215650

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202215650

Die Diantimonkomplexe $[\text{Cp}^{\text{R}}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-Sb}_2)]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu}$) als unerwartete stabilisierende Liganden von Silber(I) $_n$ ($n = 1\text{--}4$)-Monomeren, -Dimeren und -KettenPavel A. Shelyganov⁺, Mehdi Elsayed Moussa⁺, Michael Seidl, und Manfred Scheer^{*}

Professor Rainer Streubel zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die Synthese und Reaktivität von Übergangsmetallverbindungen mit "nackten" Pnictogenatomen ist ein aktueller Forschungsgegenstand mit außergewöhnlichen Bindungsmustern in den erhaltenen Produkten. Innerhalb dieses Gebietes ist insbesondere das Koordinationsverhalten von Komplexen mit P_n - und As_n - ($2 \leq n \leq 5$) Einheiten Gegenstand intensiver Forschungen. Untersuchungen zu den schwereren Homologen wurden bisher kaum durchgeführt, da geringe Ausbeuten und eine nur mäßige Luftstabilität hohe Hürden darstellen. Nunmehr legen wir eine erste grundlegende Studie vor, die die Reaktivität metallorganischer Komplexe mit Sb-Donoratomen gegenüber verschiedenen Ag^{I} -Salzen adressiert. Diese Reaktionen führten zu 12 neuartigen Verbindungen als Monomere, Dimere sowie drei- und viergliedrige Ketten aus Ag^{I} -Ionen, die in der Literatur bisher als unzugänglich galten. Interatomare Abstände sowie computergestützte Belege, die mit Hilfe verschiedener Methoden erhalten wurden, weisen auf $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Wechselwirkungen in allen Komplexen hin, die mehr als ein Ag^{I} -Ion enthalten.

Einleitung

Die Metall-bestimmte Selbstorganisation stellt seit Jahrzehnten ein leistungsfähiges Instrument zum Design wohldefinierter Festkörperstrukturen dar.^[1] In diesem Gebiet sind aus Ag^{I} -Ionen und multitopen organischen Molekülen aufgebaute Aggregate sehr attraktiv, aufgrund ihrer zahlrei-

chen speziellen Eigenschaften und der zunehmenden Anzahl und Breite von Anwendungsgebieten der Ag^{I} -Chemie.^[2] Ein gemeinsames Merkmal stellen die geschlossenschaligen d^{10} -argentophilen Wechselwirkungen dar, die üblicherweise, ähnlich wie bei anderen metallophilen Wechselwirkungen,^[3] kleine Einheiten zu faszinierenden supramolekularen Aggregaten mit verblüffenden Eigenschaften verbinden.^[4] Eine andere Eigenschaft stellt die flexible Koordinationsosphäre des Ag^{I} -Ions dar, die eine enorme strukturelle Diversität supramolekularer Verbindungen ermöglicht.^[5] Eine solche Flexibilität stellt hohe Anforderungen an eine selektive und vorhersehbare Synthese,^[6] was dieses Ion zu einem weit weniger verwendeten Metall auf diesem Gebiet macht, im Vergleich zu anderen Metallionen mit eindeutig definierten Koordinationsgeometrien (z.B.: Pd^{II} , Pt^{II} und Au^{I}), welche gerichtete und prognostizierbare Koordinationswinkel aufweisen.^[1(d-f)] Typischerweise sind die meisten Ag^{I} -basierten Supramoleküle aus multitopen organischen Molekülen mit N-, O- oder P-, und in geringerem Umfang, mit S-, As- und C-Donoratomen aufgebaut.^[2,5,7] Demgegenüber sind metallorganische Liganden bis dato nur selten als Bausteine für die Synthese von Ag^{I} -supramolekularen Verbindungen verwendet worden.^[8] Um diese Lücke zu schließen, entwickelte unsere Gruppe das Konzept der Verwendung metallorganischer Polyphosphor (P_n) ($n=2\text{--}6$)- und Polyarsen (As_n) ($n=2\text{--}3, 5$)-Ligandkomplexe als Liganden für Ag^{I} - und andere Metallionen.^[9] Dieses Konzept ermöglichte die Synthese einer neuartigen Klasse von Supramolekülaggregaten, die diskrete supramolekulare Koordinationskomplexe (SCCs) (Monomere,^[9a,b] Dimere,^[9b,c,e,10] Oligomere,^[9c] anorganische Fulleren-artigen Nanosphären,^[11] nano-dimensionierte Hemisphären^[12] und Kapseln^[13]) sowie 1D-, 2D- und selbst 3D-Koordinationspolymere (CPs) einschließt.^[10a,14] Zu den einfachsten P_n - und As_n -Verbindungen gehören die Diphosphor- und Diarsen-Ligandkomplexe $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\eta^2\text{-E}_2)]$ ($\text{E} = \text{P}$ (**A**),^[15] As (**B**),^[16] $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$). Die Koordinationschemie dieser Komplexe wurde in den letzten zehn Jahren gründlich untersucht, hauptsächlich aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit, ihrer relativen Luftstabilität und ihrer adaptiven Koordinationsformen.^[9a,c,d,17] Im Gegensatz dazu fanden Studien zur Synthese und Supramolekularen Chemie schwererer Analoga wie z.B. des Diantimon-Komplexes $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-Sb}_2)]$ (**C**)^[18] bis in die jüngste Vergangenheit so gut wie nicht statt.^[19] Roesler et al. untersuchten

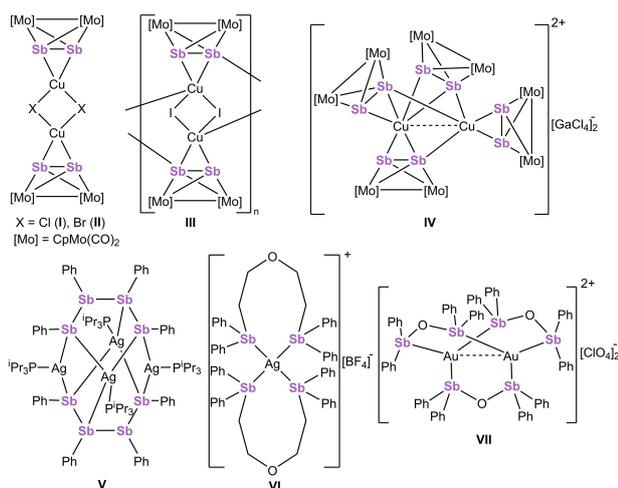
[*] P. A. Shelyganov,⁺ Dr. M. Elsayed Moussa,⁺ Dr. M. Seidl, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de

[†] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

die Reaktivität von **C** gegenüber Ag^{I} - und Cu^{I} -Metallionen (Schema 1, **I–IV**) mit dem Ergebnis, dass sich **C** aufgrund seiner schnellen Oxidation als ein ungeeigneter Ligand für Koordinationsreaktionen gegenüber Ag^{I} -Ionen erwies, was mittels Cyclovoltammetrie und der Reduktion der Ag^{I} -Ionen zu metallischem Silber durch **C** erhärtet wurde.^[19b] Tatsächlich sind Ag^{I} -Komplexe, die durch einen beliebigen Polyantimon-Komplex stabilisiert sind, sehr selten und die beschriebenen Beispiele beschränken sich auf Komplexe mit anionischen tetra- oder hexaantimon- $\{\text{Sb}_n(\text{C}_6\text{H}_5)_n\}$ ($n = 4, 6$)-Ketten oder den neutralen $\text{O}\{(\text{CH}_2)_2\text{SbPh}_2\}_2$ -Liganden (Schema 1, **VI**).^[20] Was Polyantimon-Linker angeht, die metallophile Wechselwirkungen eines beliebigen Übergangsmetallions fördern, ist unseres Wissens nach nur der dimere Au^{I} Schaufelrad-Komplex $[\text{Au}_2\{(\text{Ph}_2\text{Sb})_2\text{O}\}_3][\text{ClO}_4]_2$ (Schema 1, **VII**) mit drei ditopen Sb-Donor-Liganden das einzige publizierte Beispiel.^[21] Unlängst entwickelte unsere Gruppe einen effektiven und generellen Zugang zur Synthese sowohl von homo- als auch von heterodipnictogen-Ligandkomplexen $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-E}_2)]$ und $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-EE}')] (E \neq E' = \text{P, As, Sb, Bi})$ im Grammmaßstab,^[22] was eine eingehendere Untersuchung ihrer Reaktivität eröffnete.^[23] Aufgrund der Tatsache, dass die Chemie von Stibinliganden generell viel weniger entwickelt ist als diejenige der leichteren Gruppe-15-Analoga, und auch aufgrund von Literaturbelegen mit Hinweis auf größere Unterschiede in Bezug auf ihre Koordinationschemie,^[20b,24] widmeten wir uns der Untersuchung der supramolekularen Chemie von **C** gegenüber Übergangsmetallionen.

Tatsächlich erwarteten wir, dass die Optimierung der Reaktionsbedingungen von **C** mit Ag^{I} -Salzen zu Koordinationsprozessen führen würde, die eine Oxidation vermeiden und neuartige supramolekulare Verbindungen von Ag^{I} und **C** hervorbringen wird. Nachfolgend stellen wir eine systematische Untersuchung der Reaktionen von **C** mit einer Reihe von Ag^{I} -Salzen ($\text{Ag}[\text{TEF}]$, $\text{Ag}[\text{FAI}]$, $\text{Ag}[\text{SO}_3\text{CF}_3]$ ($\text{Ag}[\text{OTf}]$), $\text{Ag}[\text{PF}_6]$ und $\text{Ag}[\text{BF}_4]$) unter Verwendung variabler



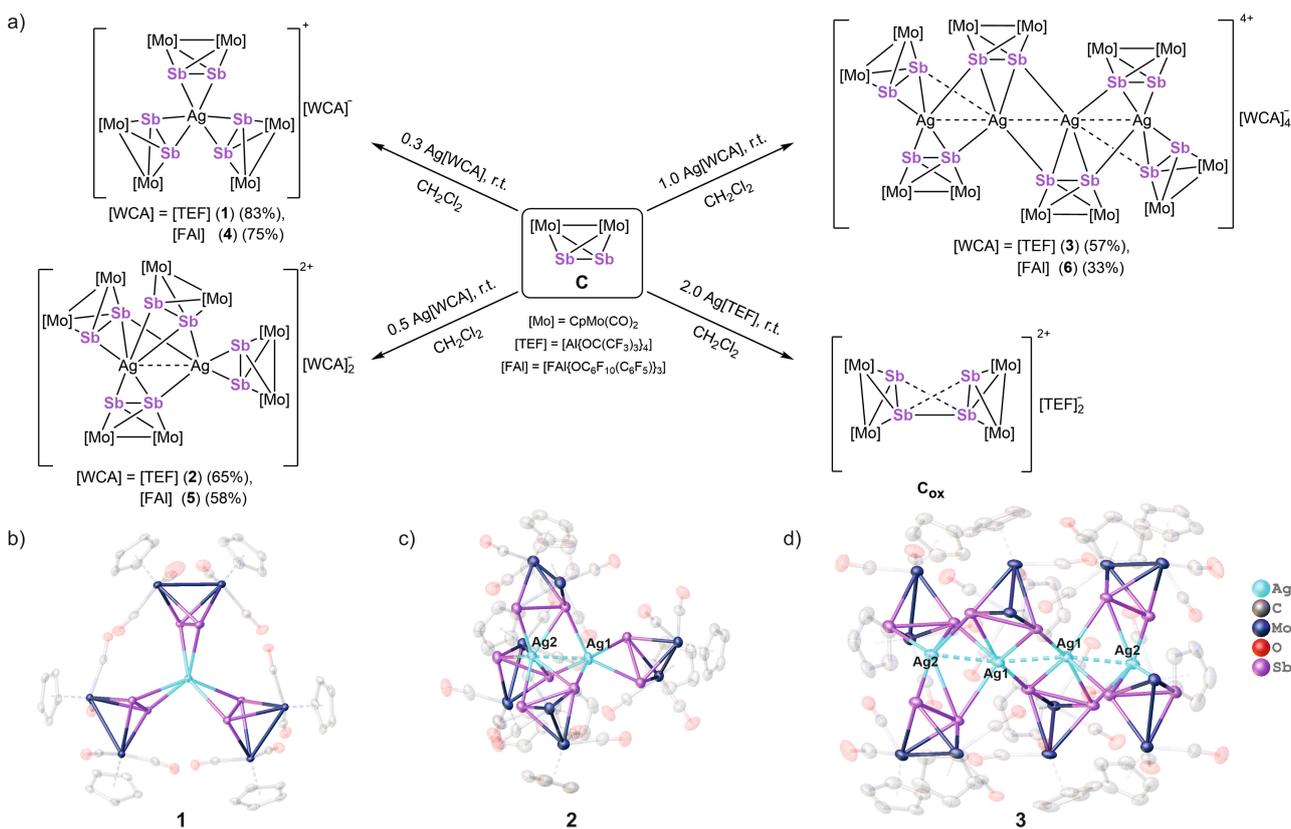
Schema 1. Überblick über die früher berichteten Komplexe mit di- oder polytopen antimonbasierten Liganden. Basierend auf Ref. [18] (**I–IV**), [19] (**V–VI**) und [20] (**VII**).

Stöchiometrien vor. Diese Reaktionen führen zu den SCCs $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C})_3][\text{X}]$ ($[\text{X}] = [\text{TEF}]$ (**1**), $[\text{FAI}]$ (**4**), $[\text{Ag}_2(\eta^2\text{-C})(\eta^{2-1}\text{-C})_3][\text{X}]_2$ ($[\text{X}] = [\text{TEF}]$ (**2**), $[\text{FAI}]$ (**5**), $[\text{PF}_6]$ (**7**), $[\text{OTf}]$ (**8**), $[\text{BF}_4]$ (**9**), $[\text{Ag}_3(\eta^{1:2:1}\text{-C})_3(\eta^{2-1}\text{-C})_2][\text{BF}_4]_3$ (**10**), $[\text{Ag}_4(\eta^{1:2:1}\text{-C})_2(\eta^{2-1}\text{-C})_4][\text{TEF}]_4$ (**3**) und $[\text{Ag}_4(\eta^{1:2:1}\text{-C})_2(\eta^{2-1}\text{-C})_2(\eta^2\text{-C})_2][\text{FAI}]$ (**6**). Dieser präparative Zugang wurde zusätzlich noch auf die Reaktion von $\text{Ag}[\text{TEF}]$ mit dem tert-butyl-substituierten Derivat von **C**, $[(\eta^5\text{-C}_3\text{H}_4\text{tBu})_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\mu, \eta^2\text{-Sb}_2)]$ (**C'**) ausgeweitet, welcher die SCCs $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}')][\text{TEF}]$ (**11**) und $[\text{Ag}_2(\eta^2\text{-C}')(\eta^{2-1}\text{-C}')][\text{TEF}]_2$ (**12**) ergab. Die $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Kontakte, die in den SCCs **2–3, 5–10** und **12** vorliegen, wurden mittels DFT-Rechnungen argentophilen Wechselwirkungen zugeschrieben. Diese Studie ist die erste und bisher einzige tiefgründige Arbeit der Reaktion von Ag^{I} -Ionen mit beliebigen Diantimonliganden. Aufgrund der hohen Oxidationsanfälligkeit von **C** in Gegenwart von Ag^{I} -Ionen repräsentieren die gebildeten Ag^{I} -SCCs **1–12** einzigartige, sehr herausfordernde Beispiele im Bereich Ag^{I} -basierter Koordinationsverbindungen.

Ergebnisse und Diskussion

Im ersten Schritt wurde der Ligandkomplex **C** aufgrund der hohen Löslichkeit der $[\text{TEF}]$ -Salze mit $\text{Ag}[\text{TEF}]$ versetzt. Diese Reaktion wurde bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 unter langsamer Zugabe einer Lösung von $\text{Ag}[\text{TEF}]$ zu der von **C** (Schema 2a) durchgeführt. Abhängig vom jeweiligen Verhältnis $\text{C}:\text{Ag}^{\text{I}}$ (3:1 und 2:1) konnten die Verbindungen **1** (83 % Ausbeute) bzw. **2** (65 % Ausbeute) durch Übersichtung der Reaktionslösung mit *n*-Pentan als rote kristalline Verbindungen isoliert werden. Die Festkörperstruktur von **1** weist ein SCC-Monomer der allgemeinen Formel $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C})_3][\text{TEF}]$ (Schema 2a und b) auf. Sein Ag^{I} -Kern wird von drei jeweils η^2 -koordinierten **C**-Liganden stabilisiert. Daher besitzt das Ag^{I} -Ion in **1** eine verzerrte trigonal-prismatische Umgebung. Im Gegensatz zu **1** kristallisiert Verbindung **2** als dikationischer SCC der allgemeinen Formel $[\text{Ag}_2(\eta^{2-1}\text{-C})_3(\eta^2\text{-C})][\text{TEF}]_2$ (Schema 2a und c). Das zentrale Strukturmotiv von **2** besteht aus zwei Ag^{I} -Ionen mit einem Abstand von lediglich 2.884(1) Å, was erheblich kürzer ist als die Summe ihrer van der Waals-Radien (3.44 Å) und auf eine mögliche $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Wechselwirkung hindeutet.^[4c,25] Darüber hinaus weisen drei in **2** gefundene Liganden **C** jeweils eine verbrückende $\eta^{2:1}$ -Koordinationsform auf und ein Ligand **C** ist terminal η^2 -koordiniert. Insbesondere sind alle drei Brückenligandkomplexe **C** gegenüber Ag^{I} , gegenüber Ag^{II} jedoch η^2 -koordiniert. Infolgedessen ist Ag^{I} von fünf Sb-Atomen und einem Ag^{I} -Ion hexakoordiniert, während Ag^{II} von sechs Sb-Atomen und einem Ag^{I} -Ion heptakoordiniert ist. Gemäß der CSD-Datenbank^[26] sind **1** und **2** die ersten SCCs, in denen ein Ag^{I} -Ion von fünf oder sechs Sb-Atomen stabilisiert wird.

Die Reaktion von **C** mit $\text{Ag}[\text{TEF}]$ im Verhältnis $\text{C}:\text{Ag}^{\text{I}}$ von 1:1 in CH_2Cl_2 ergab nach Übersichtung mit *n*-Pentan die Bildung eines dunkelbraunen Niederschlags. Nach der Umkristallisation aus *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$ (*o*-DFB) konnte Verbindung **3** als rote, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle in einer Ausbeute von 57 % isoliert werden. Der



Schema 2. a) Reaktionen von **C** mit Ag[TEF] und Ag[FAI] mit unterschiedlichen C:Ag^I-Stöchiometrien. Synthese der SCCs **1–6**. Ausbeuten in Klammern; Festkörperstrukturen von SCCs **b) 1** (**4** hat eine ähnliche Struktur), **c) 2** (**5** hat eine ähnliche Struktur) und **d) 3** (Struktur von **6** wird detailliert in Abbildung S7 in den Hintergrundinformationen gezeigt). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, Cp- und CO-Liganden sind verblasst dargestellt.

kationische Teil der asymmetrischen Einheit enthält ein dikationisches Fragment $[\text{Ag}_2(\eta^{1:2:1}\text{-C})(\eta^{2:1}\text{-C})_2]$, das aufgrund eines Inversionszentrums dupliziert ist. Daher weist die Molekülstruktur von **3** ein tetrakationisches SCC der allgemeinen Formel $[\text{Ag}_4(\eta^{1:2:1}\text{-C})_2(\eta^{2:1}\text{-C})_4][\text{TEF}]_4$ (Schema 2a und d) auf. Interessanterweise ist das Gerüst von **3** aus vier dicht beieinander liegenden Ag^{I} -Ionen ($d(\text{Ag}\cdots\text{Ag}) = 2.836(1)\text{--}2.869(2)\text{ \AA}$) zusammengesetzt und bildet deshalb eine tetramere Silber-Kette. Zusätzlich beträgt die mittlere quadratische Abweichung (RMSD) der Atompositionen der besten Geraden für die Ag^{I} -Ionen in **3** gerade einmal 0.123 \AA , was den Schluss zulässt, dass die tetramere Silber-Kette nahezu linear ist und lediglich eine leichte Abweichung aufweist. Die viergliedrige Silberkette in **3** wird von sechs Ligandkomplexen **C** stabilisiert, wobei vier von ihnen jeweils $\eta^{2:1}$ - und die anderen beiden jeweils $\eta^{1:2:1}$ -koordiniert sind. Interessanterweise binden die $\eta^{1:2:1}$ -koordinierten Liganden jeweils drei benachbarte Ag^{I} -Ionen, während die $\eta^{2:1}$ -koordinierten jeweils zwei benachbarte Ag^{I} -Ionen binden. Die Sb-Sb-Bindungen in **1** ($2.722(1)\text{--}2.743(1)\text{ \AA}$), **2** ($2.745(1)\text{--}2.778(1)\text{ \AA}$) und **3** ($2.770(1)\text{--}2.776(1)\text{ \AA}$) sind, verglichen mit der Bindung im nicht-koordinierten Ligand **C** ($2.687(1)\text{ \AA}$) leicht verlängert. Die Ag-Sb-Bindungen in **1–3** sind im Bereich von $2.768(1)\text{--}3.148(1)\text{ \AA}$ und damit vergleichbar mit denjenigen, die in der CSD-Datenbank ($2.564(1)\text{--}3.128(1)\text{ \AA}$) für Literaturwerte gefunden wurden.

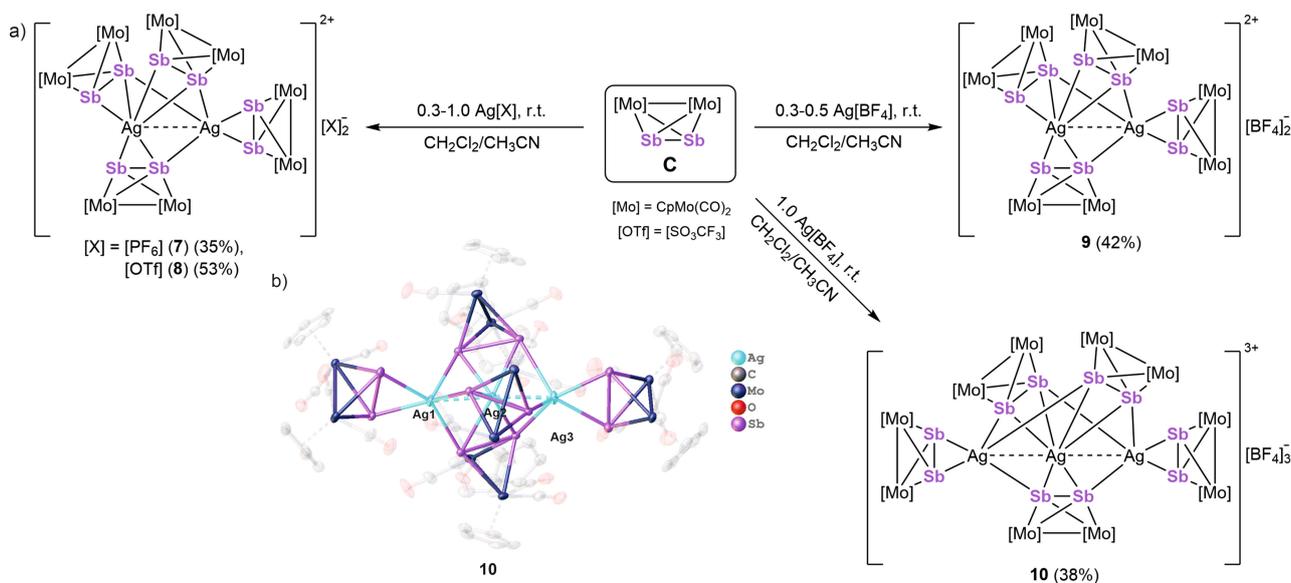
Die Reaktion eines Äquivalents von **C** mit zwei Äquivalenten von Ag[TEF] in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur ergab einen Ag^0 -Spiegel, der an den Wänden des Reaktionsgefäßes zusammen mit der Bildung der Tetraantimon-Dikation-Verbindung $[\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\}_4\{\eta^{2:2:2:2}\text{-Sb}_4\}][\text{TEF}]_2$ (C_{ox}) beobachtet und zuvor bereits als Produkt der Oxidationsreaktion von **C** mit $[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}_2][\text{TEF}]$ beschrieben wurde.^[23] Interessanterweise wurde die Oxidation sowohl bei Dunkelheit als auch bei Tageslicht beobachtet.

Die Isolierung von **1–3** zeigt die Zugänglichkeit von SCCs von Ag^{I} und **C** verschiedener Zusammensetzungen. Ebenso zeigt sich, dass die unerwünschte Oxidation von **C** umgangen werden kann, indem ein Überschuss der notwendigen Menge des Ag^{I} -Salzes vermieden wird, was die langsame Hinzugabe der Ag^{I} -Lösung zu einer Lösung von **C** zur Verhinderung eines lokalen Überschusses an Ag^{I} einschließt. Die Tatsache, dass **C** in **1–3** drei verschiedene Koordinationsformen (η^2 , $\eta^{2:1}$ und $\eta^{1:2:1}$) aufweist, belegt ebenfalls sein flexibles Koordinationsverhalten und seine Fähigkeit zur adaptiven Koordination in den gebildeten SCCs.

Im Rahmen eines zweiten präparativen Zugangs wurde der Effekt untersucht, den der Austausch des Anions auf die Bildung der Reaktionsprodukte hat, indem **C** sowohl mit Ag[FAI] als auch mit verschiedenen anderen Ag^{I} -Salzen Ag[X] ($\text{X} = [\text{PF}_6]^-$, $[\text{OTf}]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$) zur Reaktion ge-

bracht wurde. Genau wie die Reaktionen mit Ag[TEF] wurden auch die Reaktionen von **C** mit Ag[FAI] in CH₂Cl₂ durchgeführt. Da die Löslichkeit des [FAI]⁻-Anions niedriger ist als die von [TEF]⁻, wurde dem Reaktionsgemisch bei jeder Reaktion ein Tropfen CH₃CN hinzugefügt, um die vollständige Löslichkeit von Ag[FAI] zu gewährleisten. Die Reaktionen mit **C**:Ag^I im Verhältnis von 3:1, 2:1 und 1:1 ergab die Verbindungen **4** (Ausbeute 75 %), **5** (Ausbeute 58 %) bzw. **6** (Ausbeute 33 %) (Schema 2a). In Übereinstimmung mit den SCCs **1** und **2** weisen die Molekülstrukturen von **4** und **5** mono- bzw. dikationische SCCs [Ag(η²-C)₃][FAI] und [Ag₂(η^{1:2:1}-C)₃(η²-C)][FAI]₂ auf. Die generellen Strukturen von **4** und **5** einschließlich der Koordinationsformen von **C**, den Sb-Sb- und Ag-Sb-Bindungslängen sowie den interatomaren Ag...Ag-Abständen ähneln denen in ihren [TEF]⁻-Analoga **1–2** beobachteten. Ähnlich wie bei **3**, zeigt die Festkörperstruktur von **6** eine tetrakationische Verbindung, allerdings ist die viergliedrige Kette aus Ag^I-Ionen in **6** auf mindestens drei Positionen erheblich fehlgeordnet. Seine Hauptkomponente (Besetzung 0.44) weist den SCC [Ag₄(η^{1:2:1}-C)₂(η^{2:1}-C)₂(η²-C)₂][FAI]₄ aus.^[27] In dieser Struktur sind vier Ag^I-Ionen von zwei η^{1:2:1}-, zwei η²- und zwei η^{2:1}-koordinierten Komplexen **C** umgeben (eine detaillierte Beschreibung der Fehlordnung in **6** findet sich in den Hintergrundinformationen). In den Reaktionen der Silber-salze Ag[X] (X=[PF₆]⁻, [OTf]⁻ und [BF₄]⁻) mit **C** wurde aufgrund ihrer im Vergleich zu Ag[TEF] und Ag[FAI] geringeren Löslichkeit ein 2:1 CH₂Cl₂:CH₃CN-Lösungsmittelgemisch verwendet. Im Gegensatz zu ähnlichen Reaktionen von **C** mit Ag[TEF] und Ag[FAI] wurden in allen Reaktionen mit diesen Ag^I-Salzen, sowohl bei den Reaktionen im Verhältnis 3:1 als auch bei denen im Verhältnis 2:1, nach Überschichtung der Reaktionslösung mit *n*-Pentan, selektiv Produkte der allgemeinen Formel [Ag₂(η^{2:1}-C)₃(η²-

C)][X]₂ ([X]=[PF₆]⁻ (**7**, Ausbeute 35 %), [OTf]⁻ (**8**, Ausbeute 53 %), [BF₄]⁻ (**9**, Ausbeute 42 %)) (Schema 3a, Abbildung S8–S10) analog zu den dimeren SCCs **2** und **5** (Schema 2a) erhalten. Die in den Festkörperstrukturen von **7–9** gefundenen Ag...Ag-Abstände (2.828(1)–2.889(1) Å) ähneln denen, die in **2** und **5** gefunden wurden. Die Tatsache, dass keine monomeren Komplexe [Ag(η²-C)₃][X] ([X]⁻=[PF₆]⁻, [OTf]⁻, [BF₄]⁻) ähnlich denen von **1** und **4** in den Reaktionen im Verhältnis 3:1 erhalten wurden, führte zu der Frage, ob dieses Ergebnis am Austausch des Gegenions oder am Wechsel des in den Reaktionen verwendeten Lösungsmittels liegt. Um diese Problematik zu adressieren, wurden Reaktionen von **C** mit Ag[TEF] und Ag[FAI] mit einer Stöchiometrie von 3:1 in einem 2:1-Gemisch von CH₂Cl₂ und CH₃CN reproduziert (dieses Lösungsmittelgemisch entspricht dem, welches auch für die Synthese von **7–9** verwendet wurde). Beide Reaktionen gaben ausschließlich monokationische SCCs (**1** bzw. **4**), wodurch gezeigt wurde, dass die Reaktivität bei einem Verhältnis von 3:1 von **C**:Ag^I eher durch den Austausch des Ag^I-Salzes als durch den Wechsel des Lösungsmittelsystems in Richtung monomere oder dimerer Produkte geht. Bemerkenswerterweise geben Reaktionen von **C** mit Ag[PF₆] und Ag[OTf] im Verhältnis von 1:1 immer noch die dikationischen SCCs **7** und **8**. Im Gegensatz dazu resultierte die Reaktion von **C** mit Ag[BF₄] mit einer Stöchiometrie von 1:1 in einer selektiven Bildung des trikationischen SCC der Formel [Ag₃(η²-C)₂(η^{1:2:1}-C)₃][BF₄]₃ (**10**, Ausbeute 38 %) (Schema 3a). Sein kationischer Teil weist eine neuartige, von fünf Ligandkomplexen **C** stabilisierte Kette von drei Ag^I-Ionen auf. Drei zentrale Komplexe **C** verfügen jeweils über eine verbrückende η^{1:2:1}-Koordinationsform und verbinden alle drei Ag^I-Ionen untereinander (Schema 3b), während zwei andere Komplexe **C** jeweils η²-koordiniert sind, weshalb sie die terminalen Ag^I-



Scheme 3. a) Reaktionen von **C** mit Ag[PF₆] und Ag[OTf] mit verschiedenen **C**:Ag^I-Stöchiometrien. Synthese der SCCs **7–10**. Ausbeuten in Klammern; b) Festkörperstruktur von SCC **10** (einer der drei trikationischen SCCs in der asymmetrischen Einheit ist abgebildet). H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, die Cp- und CO-Liganden sind verblasst dargestellt.

und Ag³-Ionen stabilisieren und als nicht-verbrückende Liganden fungieren. Die Tatsache, dass das SCC, das über eine 5:3-Zusammensetzung in [Ag₃(η²-C)₂(η^{1:2:1}-C)₃][BF₄]₃ (**10**) verfügt, nur mit Ag[BF₄]₄ zugänglich ist, unterstreicht noch einmal, dass das Anion die Reaktionen in Richtung von Supramolekülen mit unterschiedlichen Festkörperstrukturen beeinflusst.

Zur Klärung der Koordinationsformen von **C** gegenüber Metallionen und zum Vergleich mit denen der leichteren Phosphor-(**A**) und Arsen-(**B**) Analoga,^[9c] wurden Natural Bonding Orbital(NBO)-Rechnungen für die Verbindungen **A–C** auf dem B3LYP^[28]/def2-TZVP^[29]-Niveau der Theorie durchgeführt. Diese Rechnungen zeigen, dass das Energieniveau der Sb-Sb-σ-Bindung in **C** höher ist als das der As-As-σ-Bindung in **B**, welches wiederum höher ist als das der P-P-σ-Bindung in **A**, woraus sich ein klarer Trend ergibt (Abbildung 1). Interessanterweise ist der Abstand zwischen dem Energieniveau der σ-Bindung und dem freien Elektronenpaar (LP) in **C** (3.91 eV) erheblich größer als der Abstand in **B** (2.85 eV) und sehr viel größer als derjenige in **A** (0.55 eV). Daher ist davon auszugehen, dass die Koordination mittels der Sb-Sb-σ-Bindung in **C** stärker begünstigt ist, als die Koordination mittels der freien Elektronenpaare der Sb-Atome. Die Bindungsordnungen (BOs) der σ(Sb-Sb)-Bindungen der Einheiten **C** in **1–10**^[30] sowie die Bindungsordnung des nicht-kordinierten Komplexes **C** (gerechnet mittels der Density Derived Electrostatic and Chemical (DDEC)^[31] Methode^[32] (BP86^[33]/def2-SVP,^[29] siehe Einzelheiten in den Hintergrundinformationen) ermöglichen die Zuordnung der η²-Koordinationsform zur “through-bond”-Koordination. Ebenso wurde die η¹-Koordinationsform der Donation des freien Elektronenpaares des Sb-Atoms zugeschrieben. Entsprechend können die η^{2:1}- und η^{1:2:1}-Koordinationsformen als Kombinationen der η²-Koordination mit entweder einer oder zwei η¹-Koordinationsformen betrachtet werden. Die di-(**2, 5, 7–9**), tri-(**10**) und tetrakationischen

(**3, 6**) SCCs enthalten Ag...Ag-Kontakte, die kürzer sind als die Summe der van der Waals-Radien (3.44 Å), was auf mögliche Silber-Silber-Wechselwirkungen hinweist.

Unsere Annahme, dass in den SCCs **2, 3** und **5–10** argentophile Wechselwirkungen vorliegen, basiert ausschließlich auf interatomaren Abständen und deren Relation zur Summe der van der Waals-Radien, was ein in der Literatur sehr häufig verwendetes Kriterium darstellt.^[4f,34] Jedoch trifft diese Herangehensweise bisweilen auf die berechnete Kritik einer zu starken Vereinfachung.^[35] Im Gegensatz dazu erscheinen die kurzen Ag...Ag-Kontakte, die, unterstützt durch entsprechende Rechnungen, argentophilen Wechselwirkungen zugeschrieben werden, verlässlicher.^[7e,36] Um über das Vorhandensein solcher Wechselwirkungen in den Verbindungen **2, 3, 5–10** mehr Aufschluss zu erhalten, wurden Bindungsordnungen, die kurzen Ag...Ag-Kontakten entsprechen, berechnet (DDEC-Methode, BP86/def2-SVP, nähere Informationen siehe in den Hintergrundinformationen). In den di- (0.241), tri- (0.260–0.264) und tetrakationischen (0.222–0.256) SCCs wurden Bindungsordnungen von ca. 0.2 den kurzen Ag...Ag-Kontakten zugeschrieben. Zusätzlich wurden für diese SCCs die Interaction Region Indicatoren^[37] (IRIs) unter Verwendung der Multiwfn Software berechnet.^[38] Für jede Verbindung wies die visuelle Analyse der IRI-Flächen ebenfalls auf das Vorhandensein attraktiver Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ag¹-Ionen hin (Details siehe Hintergrundinformationen (Abbildung S17)). Um Aufschluss über die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Ag¹-Ionen zu erhalten, wurde darüber hinaus die ETS-NOCV-Analyse (Extended-Transition-State Natural Orbitals for Chemical Valence)^[39] für di- und trimere SCCs durchgeführt. In allen Fällen zeigt die visuelle Analyse der wichtigsten NOCV-Paare die Wechselwirkung zwischen d_{z²}-Orbitalen eines Ag¹-Ions mit Hybridorbitalen des benachbarten Ag¹-Zentrums, welche zu einer Akkumulierung der Elektronendichte zwischen diesen Ag¹-Ionen führt, was auf das Vorhandensein von Orbitalwechselwirkungen zwischen ihnen hinweist (Abbildung S22, Details siehe in den Hintergrundinformationen). Abschließend wurde die QTAIM-Analyse^[40] (Quantum Theory of Atom in Molecules) für diese SCCs durchgeführt, die in allen Fällen das Vorhandensein von (3,1)-bindungskritischen Punkten zwischen den beiden benachbarten Ag¹-Ionen nachwies (für Details siehe Hintergrundinformationen). Diese Ergebnisse untermauern unsere anfängliche Annahme, dass argentophile Wechselwirkungen in den SCCs **2, 3** und **5–10**, unterstützt durch die Ligandkomplexe **C**, vorhanden sind.

Die SCCs **1–10** sind gut löslich in gängigen organischen Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂ (**1–6**) und CH₃CN (**1–10**), kaum löslich in THF und Toluol (**1–10**) und unlöslich in *n*-Pentan (**1–10**). Die ¹H-NMR-Spektren von **1–10** in CD₃CN bei Raumtemperatur weisen in allen Fällen ein Singulett im Bereich von 5.23–5.30 ppm auf, welches den Protonen der Cp-Ringe zugeordnet wird, die im Vergleich zum Singulett von freiem **C** alle leicht tieffeldverschoben sind (5.19 ppm in CD₃CN). Die Heterokern-(¹⁹F{¹H} (**1–10**), ¹¹B{¹H} (**9, 10**) und ³¹P{¹H} (**7**)) NMR-Spektren von **1–10** in CD₃CN zeigen die erwarteten charakteristischen Signale der entsprechenden Anionen (Details siehe Hintergrundinformationen). Die

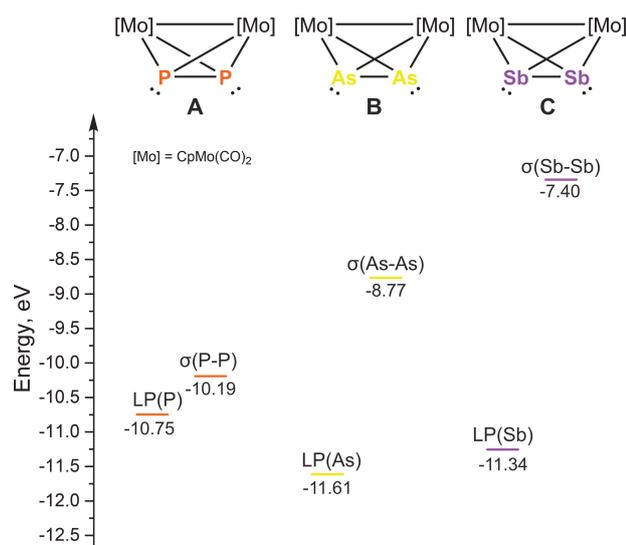


Abbildung 1. Natural Bonding Orbital (NBO)-Energiediagramm von **A–C** berechnet auf dem B3LYP/def2-TZVP-Niveau der Theorie. Die Rechnungen für **A** und **B** basieren auf Ref. [9c].

Tatsache, dass in den ^1H NMR-Spektren der SCCs **1–10** lediglich ein einziges Signal der Cp-Protonen detektiert wird, impliziert, dass diese in Lösung ein dynamisches Verhalten zeigen. Darüber hinaus zeigt das Variable-Temperatur- ^1H NMR-Spektrum von **1** in CD_2Cl_2 ebenfalls ein scharfes Singulett zwischen 5.06–5.15 ppm im Temperaturbereich von 193–300 K, was darauf hinweist, dass der Austausch nicht-kordinierter und koordinierter Liganden **C** in diesem Temperaturbereich auf der NMR-Zeitskala schnell abläuft.

In den Elektrospray-Ionisations-Massenspektren (ESI-MS) von **1–10** in CH_2Cl_2 oder CH_3CN (Details siehe Hintergrundinformationen) wurde der intensivste Peak (100 %) dem Ion $[\text{AgC}_2]^+$ zugeschrieben. Zusätzlich wurde der der $[\text{AgC}_3]^+$ -Einheit entsprechende Peak auch bei den monomeren Komplexen **1** (8 %) und **4** (13 %) beobachtet, was den Schluss nahelegt, dass diese zumindest teilweise in Lösung intakt bleiben. Die ESI-MS-Spektren tri- (**10**) und tetramerer (**3**, **6**) SCCs weisen Peaks auf, die den Fragmenten $[\text{AgC}]^+$ (67 % (**3**), 3 % (**6**), 49 % (**10**)) und $[\text{AgC}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (43 % (**3**), 2 % (**6**), 33 % (**10**)) entsprechen. Da die CH_3CN -Liganden ziemlich labil sind, können sie leicht die Koordination eines Ag^{I} -Ions bei der Ionisierung im ESI-MS-Gerät rückgängig machen. Daher gehen wir davon aus, dass diese beiden Peaks in Lösung tatsächlich derselben Spezies $[\text{AgC}(\text{CH}_3\text{CN})_x]^+$ entsprechen. Schließlich weisen die Verbindungen **1**, **4**, **5**, **7–10** in ihren ESI-MS-Spektren unbedeutende, wenn auch beobachtbare Peaks (0.1–1 %) auf, die den Spezies $[[\text{Ag}_2\text{C}_3]\{\text{X}\}]^+$ ($\text{X} = [\text{Cl}]^-$ [**1**, **4**, **5**], $[\text{PF}_6]^-$ (**7**), $[\text{OTf}]^-$ (**8**), $[\text{BF}_4]^-$ (**9** und **10**)) zugeschrieben werden, während das ESI-MS-Spektrum von **10** ein zusätzliches Set schwacher Peaks zeigt, die den Fragmenten $[[\text{Ag}_3\text{C}_3]\{\text{Cl}\}_2]^+$, $[[\text{Ag}_3\text{C}_3]\{\text{Cl}\}\{\text{BF}_4\}]^+$ und $[[\text{Ag}_3\text{C}_3]\{\text{BF}_4\}_2]^+$ (jeweils ≈ 0.1 %) entsprechen.^[42]

Die Tatsache, dass es sich bei dem Hauptfragment, das in den ESI-MS-Spektren in den Lösungen aller Verbindungen **1–10** beobachtet wurde, um $[\text{AgC}_2]^+$ handelt, veranlasst

uns, über einen Mechanismus zur Bildung dieser SCCs zu spekulieren. Wir gehen davon aus, dass zwischen $[\text{AgC}_3]^+$ und $[\text{AgC}_2]^+ + \text{C}$ in Lösungen von **1** und **4** (Abbildung 2a) ein Gleichgewicht herrscht, aber nur Verbindungen mit drei Komplexen **C** als Produkte kristallisieren. Der kationische Teil der dimeren SCCs **2**, **5**, **7–9** wird wahrscheinlich durch die Dimerisierung der beiden $[\text{AgC}_2]^+$ -Fragmente zusammen mit den entsprechenden Änderungen in den Koordinationsmodi von **C** (Abbildung 2b) gebildet. In ähnlicher Weise können die tri- (**10**) und tetrakationischen (**3**, **6**) Gerüste der SCCs **3**, **6** und **10** bei passender Reorganisation der Koordinationsmodi von **C** von zwei $[\text{AgC}_2]^+$ -Einheiten und entweder einem oder zwei $[\text{AgC}]^+$ -Fragmenten (Abbildung 2c und d) gebildet werden.^[43]

Die Festkörper-IR-Spektren der SCCs **1–10** weisen alle zwei bis vier breite Absorptionsbanden im Bereich von 1885 bis 1991 cm^{-1} auf, die den Streckschwingungen der CO-Liganden in den koordinierten Ligandkomplexen **C** entsprechen. Diese Absorptionen treten bei höheren Energien als diejenigen auf, die für den freien Komplex **C** (1880 und 1916 cm^{-1}) berichtet wurden.

Die Isolierung aller SCCs **1–10** zeigt die Realisierbarkeit unseres präparativen Zugangs durch die Variation der Ag^{I} -Salze mittels verschiedener Anionengrößen und Löslichkeiten. Wir waren jedoch weiterhin daran interessiert zu untersuchen, welchen Effekt die Modifizierung des Gerüsts von **C** auf die bei der Reaktion mit $\text{Ag}[\text{TEF}]$ gebildeten Produkte hat. Um diese Frage zu adressieren, synthetisierten wir das *tert*-butyl-substituierte Analogon von **C** $[\text{Cp}'_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\eta^2\text{-Sb}_2)]$ (C' , $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu}$).^[44] Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese der SCCs **1–3** wurde C' mit $\text{Ag}[\text{TEF}]$ im Verhältnis von $\text{C}':\text{Ag}^{\text{I}}$ von 3:1, 2:1 und 1:1 versetzt.

Die 3:1 Reaktion ergab den monokationischen SCC $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}')_3][\text{TEF}]$ (**11**, Ausbeute 67 %), während in der Reaktion im Verhältnis 2:1 die dikationischen Komplexe $[\text{Ag}_2(\eta^{2-1}\text{-C}')_3(\eta^2\text{-C}')][\text{TEF}]_2$ (**12**, Ausbeute 74 %) gebildet

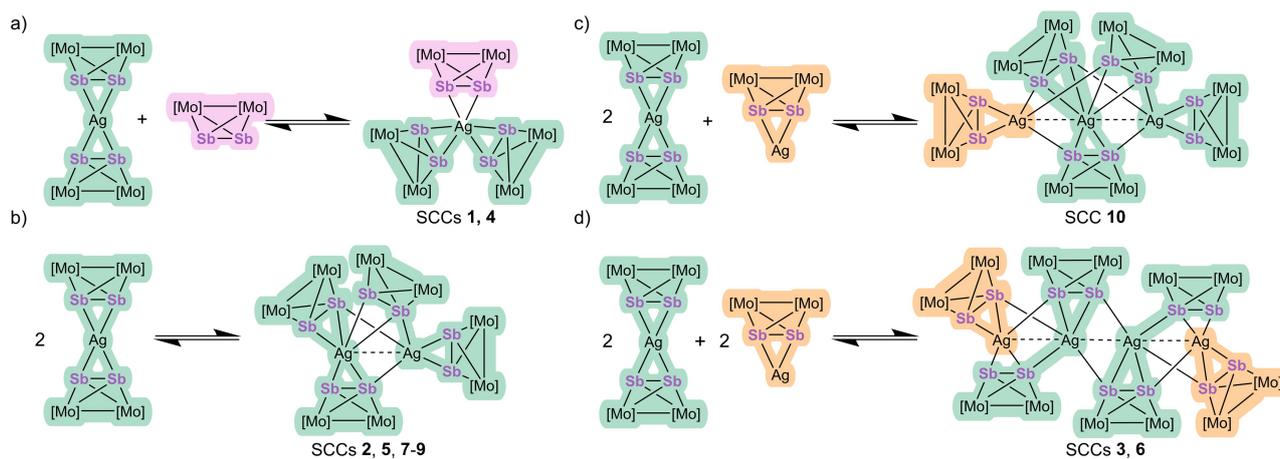


Abbildung 2. Postulierte Zusammenhänge zwischen den Spezies in Lösungen von **1–10** und den SCCs **1–10**: a) $[\text{AgC}_3]^+$, **C**, $[\text{AgC}_2]^+$; b) $[\text{AgC}_2]^+$, $[\text{Ag}_2\text{C}_4]^{2+}$; c) $[\text{AgC}_2]^+$, $[\text{AgC}]^+$, $[\text{Ag}_3\text{C}_3]^{3+}$; d) $[\text{AgC}_2]^+$, $[\text{AgC}]^+$ und $[\text{Ag}_4\text{C}_3]^{4+}$. Die Fragmente $[\text{AgC}_2]^+$ (grün), **C** (violett) und $[\text{AgC}]^+$ (orange) sind farbig hervorgehoben. Die Ag^{I} -Ionen der Spezies $[\text{AgC}]^+$ haben eine hohe Wahrscheinlichkeit, mit einigen der Lösungsmittelmoleküle in Lösung zu koordinieren (nicht dargestellt). Ladungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

wurden. Die Molekülstrukturen von **11–12** ähneln denen ihrer Analoga **1–2** (Abbildung S13 und S14). Diese Ergebnisse implizieren, dass der Einfluss des ^tBu-Substituenten am Cp^R-Liganden (Erhöhung der Löslichkeit und der sterischen Hinderung) auf die gebildeten supramolekularen Verbindungen vernachlässigt werden kann.

Zusammenfassung

Unter Verwendung tetraedrischer Diantimon-Komplexe **C** oder **C'** und verschiedener Ag^I-Salze als Bausteine unter speziellen Reaktionsbedingungen zur Vermeidung der Reduktion zu elementarem Ag wurde eine neuartige Klasse von Ag^I-SCCs (**1–12**) erhalten. Je nach Wahl des Ag^I-Salzes und der Reaktionsstöchiometrie wurden entsprechende mono- (**1, 4, 11**) und dimere (**2, 5, 7–9, 12**) Aggregate sowie tri- (**10**) und sogar tetramere (**3, 6**) Kettenverbindungen isoliert. Interessanterweise weisen die in den Röntgenstrukturen bestimmten Ag...Ag-Abstände zusammen mit den DFT-Rechnungen auf das Vorhandensein argentophiler Wechselwirkungen in allen Komplexen hin, die mehr als ein Ag^I-Ion enthalten. Darüber hinaus wurde die Beobachtung gemacht, dass der Komplex **C** in den Festkörperstrukturen von **1–12** η²⁻, η^{2:1}- und η^{1:2:1}-Koordinationsformen oder eine Mischung von zwei oder von allen von ihnen annehmen kann, was sein flexibles und anpassungsfähiges Koordinationsverhalten in der supramolekularen Chemie widerspiegelt. Diese Reaktivitätsmuster von **C** gegenüber Ag^I-Ionen lassen sich eher mit denjenigen vergleichen, die für sein As-Analogon **B** [Cp₂Mo₂(CO)₄(η²-As₂)] festgestellt wurden, als mit denen seines P-Analogons **A**. Nichtsdestoweniger sogar im Vergleich zur As-Verbindung **B** zeigen sie ein ganz anderes Koordinationsverhalten wie z.B. bei der Bildung der viergliedrigen Ag-Kettenverbindungen **3** und **6**. Gemäß den DFT-Rechnungen resultieren diese Unterschiede in der Reaktivität gegenüber Metallionen aus den relativen Energien der freien Elektronenpaare der Pnictogenatome und den Pnictogen-Pnictogen-Sigma-Bindungen. Im Speziellen ist die Sb-Sb-σ-Bindung in **C** für eine Koordination zum Metall besser zugänglich als die As-As- und insbesondere die P-P-σ-Bindungen in **B** bzw. **A**. Eine solche, vom Koordinationspotential der freien Sb-Elektronenpaare begleitete σ-Donation gegenüber Ag^I-Ionen gibt **C** eine ungewöhnliche Flexibilität und fördert die Bildung sowohl von oligomeren Aggregaten mit bemerkenswerten argentophilen Wechselwirkungen (**2, 3, 5–10, 12**) als auch von monomeren Komplexen (**1, 4, 11**). Basierend auf den Daten aus den ESI-MS-Spektren in Lösungen von **1–12** waren wir ebenfalls in der Lage, einen logischen Prozess für die Aggregationsreaktionen zur Bildung der erhaltenen Festkörperstrukturen aufzuzeigen. Gegenwärtige Untersuchungen in diesem Bereich konzentrieren sich auf die Ausweitung dieser Forschungsrichtung auf das sogar noch sensibleren Bi-Analogon [Cp₂Mo₂(CO)₄(η²-Bi₂)] als auch auf die hetero-diatomaren Gruppe-15-Komplexe [Cp₂Mo₂(CO)₄(η²-EE')] (E ≠ E' = As, Sb, Bi), eine Chemie, die bis dato unerforscht ist.

Die ergänzenden kristallographischen Daten zu diesem Artikel werden kostenlos vom Cambridge Crystallographic

Data Centre und dem Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structure Service zur Verfügung gestellt.^[45]

Danksagung

Diese Arbeit wurde von Deutsche Forschungsgemeinschaft innerhalb der Projekte Sche 384/44-1 und Sche 384/42-1 gefördert. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

Stichwörter: Antimon · Argentophile Wechselwirkungen · Schwach Koordinierende Anionen · Selbstorganisation · Silber

- [1] a) T. L. Mako, J. M. Racicot, M. Levine, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 322–477; b) Y. Lu, H. N. Zhang, G. X. Jin, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2148–2158; c) M. M. Gan, J. Q. Liu, L. Zhan, Y. Y. Wang, F. E. Hahn, Y. F. Han, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9587–9641; d) T. R. Cook, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7001–7045; e) T. R. Cook, Y. R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734–777; f) R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810–6918.
- [2] a) X. X. Kong, Q. Q. Shen, T. T. Wan, K. Y. Li, F. G. Sun, H. L. Wu, *J. Chin. Chem. Soc.* **2022**, *69*, 540–548; b) K. Dammak, M. Porchia, M. De Franco, M. Zancato, H. Naili, V. Gandin, C. Marzano, *Molecules* **2020**, *25*, 5484; c) M. I. Rogovoy, D. G. Samsonenko, M. I. Rakhmanova, A. V. Artem'ev, *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *489*, 19–26; d) J. M. Alderson, J. R. Corbin, J. M. Schomaker, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2147–2158; e) S. Medici, M. Peana, G. Crisponi, V. M. Nurchi, J. I. Lachowicz, M. Remelli, M. A. Zoroddu, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *327*, 349–359; f) T. Zhang, H. Q. Huang, H. X. Mei, D. F. Wang, X. X. Wang, R. B. Huang, L. S. Zheng, *J. Mol. Struct.* **2015**, *1100*, 237–244; g) H. Y. Bai, J. Yang, B. Liu, J. F. Ma, W. Q. Kan, Y. Y. Liu, Y. Y. Liu, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 5877–5884.
- [3] a) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597–636; b) K. M. Merz, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2120–2127; c) P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2187–2189; d) A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2074–2079.
- [4] a) A. Caballero-Muñoz, J. M. Guevara-Vela, A. Fernandez-Alarcon, M. A. Valentin-Rodriguez, M. Flores-Álamo, T. Rocha-Rinza, H. Torrents, G. Moreno-Alcántar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 2702–2711; b) A. K. Jassal, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 3735–3764; c) G. X. Jin, G. Y. Zhu, Y. Y. Sun, Q. X. Shi, L. P. Liang, H. Y. Wang, X. W. Wu, J. P. Ma, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2916–2920; d) J. M. Wang, H. M. Liu, *J. Mol. Struct.* **2018**, *1173*, 833–836; e) H. Schmidbaur, A. Schier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 746–784; *Angew. Chem.* **2015**, *127*,

- 756–797; f) C. R. Kim, J. Ahn, T. H. Noh, O. S. Jung, *Polyhedron* **2010**, *29*, 823–826; g) C. W. Kim, C. R. Kim, T. H. Noh, O. S. Jung, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 2341–2344; h) X. D. Zheng, L. Jiang, X. L. Feng, T. B. Lu, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10858–10865.
- [5] a) S. M. Soliman, Y. N. Mabkhot, J. H. Albering, *J. Chem. Crystallogr.* **2020**, *50*, 52–61; b) A. G. Young, L. R. Hanton, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1346–1386; c) F. Hung-Low, K. K. Klausmeyer, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1298–1310; d) A. N. Khlbystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V. Zyk, M. Schroder, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 155–192.
- [6] a) F. L. Zhang, L. Tian, L. F. Qin, J. Q. Chen, Z. J. Li, X. H. Ren, Z. G. Gu, *Polyhedron* **2016**, *104*, 9–16; b) S. Welsch, C. Lescop, M. Scheer, R. Reau, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8592–8594; c) Z. P. Deng, L. N. Zhu, S. Gao, L. H. Huo, S. W. Ng, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3277–3284; d) B. L. Schottel, H. T. Chifotides, M. Shatruk, A. Chouai, L. M. Perez, J. Bacsá, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5895–5912.
- [7] a) P. Weis, C. Hettich, D. Kratzert, I. Krossing, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 1657–1668; b) R. Hamze, S. Y. Shi, S. C. Kapper, D. S. M. Ravinson, L. Estergreen, M. C. Jung, A. C. Tadle, R. Haiges, P. I. Djurovich, J. L. Peltier, R. Jassar, G. Bertrand, S. E. Bradforth, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10118–10118; c) S. Evariste, A. M. Khalil, M. E. Moussa, A. K. W. Chan, E. Y. H. Hong, H. L. Wong, B. Le Guennic, G. Calvez, K. Costuas, V. W. W. Yam, C. Lescop, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12521–12526; d) D. Yadav, R. K. Siwatch, G. Mukherjee, G. Rajaraman, S. Nagendran, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10054–10059; e) A. Serpe, F. Artizzu, L. Marchio, M. L. Mercuri, L. Pilia, P. Deplano, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 1278–1286; f) F. A. Cotton, E. V. Dikarev, M. A. Petrukhina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1521–1523; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1569–1571.
- [8] a) K. Škoch, I. Císařová, P. Štěpnička, *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, *84*, 234–236; b) K. Škoch, I. Císařová, J. Schulz, U. Siemeling, P. Štěpnička, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 10339–10354; c) K. Škoch, F. Uhlík, I. Císařová, P. Štěpnička, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 10655–10671.
- [9] a) M. Elsayed Moussa, P. A. Shelyganov, M. Seidl, E. Peresypkina, N. Berg, R. M. Gschwind, G. Balázs, J. Schiller, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 5028–5034; b) M. Elsayed Moussa, M. Fleischmann, G. Balázs, A. V. Virovets, E. Peresypkina, P. A. Shelyganov, M. Seidl, S. Reichl, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 9742–9747; c) M. E. Moussa, J. Schiller, E. Peresypkina, M. Seidl, G. Balázs, P. Shelyganov, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 14315–14319; d) M. Scheer, *Dalton Trans.* **2008**, 4372–4386; e) L. J. Gregoriades, H. Krauss, J. Wachter, A. V. Virovets, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4189–4192; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4295–4298.
- [10] a) M. Elsayed Moussa, M. Fleischmann, E. V. Peresypkina, L. Dütsch, M. Seidl, G. Balázs, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 3222–3226; b) M. Scheer, L. J. Gregoriades, M. Zabel, J. Bai, I. Krossing, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 282–295.
- [11] a) E. Peresypkina, K. Grill, B. Hiltl, A. V. Virovets, W. Kremer, J. Hilgert, W. Tremel, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 12132–12142; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 12239–12250; b) E. Peresypkina, C. Heindl, A. Virovets, H. Brake, E. Madl, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2503–2508; c) C. Heindl, E. Peresypkina, A. V. Virovets, I. S. Bushmarinov, M. G. Medvedev, B. Kramer, B. Dittrich, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13237–13243; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 13420–13426; d) F. Dielmann, E. V. Peresypkina, B. Kramer, F. Hastreiter, B. P. Johnson, M. Zabel, C. Heindl, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14833–14837; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15053–15058; e) F. Dielmann, C. Heindl, F. Hastreiter, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, R. M. Gschwind, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13605–13608; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13823–13827; f) M. Scheer, A. Schindler, R. Merkle, B. P. Johnson, M. Linseis, R. Winter, C. E. Anson, A. V. Virovets, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13386–13387; g) J. F. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783.
- [12] H. Brake, E. Peresypkina, C. Heindl, A. V. Virovets, W. Kremer, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 2940–2944.
- [13] S. Welsch, C. Groger, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1435–1438; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1471–1474.
- [14] a) E. Peresypkina, M. Bielmeyer, A. Virovets, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 9067–9071; b) C. Heindl, E. V. Peresypkina, D. Ludeker, G. Brunklaus, A. V. Virovets, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2599–2604; c) M. Fleischmann, S. Welsch, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14332–14336; d) M. Fleischmann, S. Welsch, H. Krauss, M. Schmidt, M. Bodensteiner, E. V. Peresypkina, M. Sierka, C. Groger, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3759–3768; e) H. Krauss, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 337–342; f) M. Scheer, L. J. Gregoriades, A. V. Virovets, W. Kunz, R. Neueder, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5689–5693; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5818–5822; g) J. F. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1737–1740; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1808–1811.
- [15] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, C9–C12.
- [16] P. J. Sullivan, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1982**, *1*, 1547–1549.
- [17] a) M. Elsayed Moussa, E. Peresypkina, A. V. Virovets, D. Venus, G. Balázs, M. Scheer, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 7417–7422; b) B. Attenberger, S. Welsch, M. Zabel, E. Peresypkina, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11516–11519; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11718–11722.
- [18] J. R. Harper, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, C36–C38.
- [19] a) M. Fleischmann, J. S. Jones, G. Balázs, F. P. Gabbai, M. Scheer, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 13742–13749; b) H. V. Ly, M. Parvez, R. Roesler, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 345–351.
- [20] a) D. Fenske, A. Rothenberger, S. Wieber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 648–651; b) M. F. Davis, M. Jura, W. Levason, G. Reid, M. Webster, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5589–5597.
- [21] V. R. Bojan, E. J. Fernandez, A. Laguna, J. M. Lopez-DeLuzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, C. Silvestru, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11564–11565.
- [22] L. Dütsch, C. Riesinger, G. Balázs, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 8804–8810.
- [23] L. Dütsch, M. Fleischmann, S. Welsch, G. Balázs, W. Kremer, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3256–3261; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 3311–3317.
- [24] a) J. Burt, W. Levason, G. Reid, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *260*, 65–115; b) H. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 938–954; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 956–972; c) W. Levason, M. L. Matthews, G. Reid, M. Webster, *Dalton Trans.* **2004**, 51–58; d) E. Bleuel, O. Gevert, M. Laubender, H. Werner, *Organometallics* **2000**, *19*, 3109–3114; e) O. F. Wendt, L. I. Elding, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4725–4731.
- [25] J. D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [26] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2016**, *72*, 171–179.
- [27] Die angegebene Formel bezieht sich auf den Hauptbestandteil des fehlgeordneten kationischen Gerüsts von **6**. Aufgrund starker Fehlernungen war es nicht möglich, für einige Be-

- standteile die Konnektivität von Ag^{I} -Ionen zweifelsfrei anzugeben. Details finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [28] a) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; c) C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; d) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [29] a) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065; b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [30] Da die kationischen Teile der monokationischen SCCs **1** und **4**, der dikationischen SCCs **2**, **5**, **7–9** und der tetrakationischen SCCs **3**, **10** ähnlich sind und DFT-Rechnungen den anionischen Teil nicht betreffen, wurden die Rechnungen nur für eine Struktur pro Typ durchgeführt.
- [31] T. A. Manz, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 45552–45581.
- [32] Einer der Vorteile der DDEC-Methode ist, dass sie über verschiedene Methoden der Quantenchemie hinweg weitgehend konsistente Ergebnisse liefert (im Gegensatz z.B. zum recht populären NBO-basierten Wiberg Bond Index).
- [33] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [34] a) M. Anı, O. Z. Yeşilel, Y. Yeşilöz, O. Şahin, *J. Solid State Chem.* **2014**, *220*, 70–78; b) C. Y. Chen, J. Y. Zeng, H. M. Lee, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 21–30.
- [35] a) P. A. W. Dean, *J. Chem. Educ.* **2014**, *91*, 154–157; b) G. P. Schiemenz, *Z. Naturforsch. B* **2007**, *62*, 235–243.
- [36] a) J. I. Ward, M. Roxburgh, L. R. Hanton, D. A. McMorran, *Inorg. Chem. Commun.* **2018**, *87*, 44–48; b) A. Terrón, B. Moreno-Vachiano, A. Bauza, A. Garcia-Raso, J. J. Fiol, M. Barcelo-Oliver, E. Molins, A. Frontera, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2103–2108; c) G. Lamming, J. Kolokotroni, T. Harrison, T. J. Penfold, W. Clegg, P. G. Waddell, M. R. Probert, A. Houlton, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 5753–5763; d) A. A. Mohamed, L. M. Perez, J. P. Fackler, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1657–1662.
- [37] T. Lu, Q. Chen, *Chem. Methods* **2021**, *1*, 231–239.
- [38] T. Lu, F. W. Chen, *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- [39] M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962–975.
- [40] R. F. W. Bader, H. Essen, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1943–1960.
- [41] Das Chloridanion ist vermutlich aus dem Dichloromethan-Lösungsmittel während der Ionisierung im ESI-MS-Spektrometer entstanden.
- [42] Bei den monokationischen Fragmenten, die mehrere Ag^{I} -Ionen enthalten und in den ESI-MS Spektren der synthetisierten Verbindungen beobachtet wurden, handelt es sich um Ionenpaare; die komplette Ladung von Ag^{I} wird durch das Vorhandensein von einem oder zwei Gegenionen auf eins reduziert.
- [43] Wir nehmen an, dass das Ag^{I} -Ion in der Spezies $[\text{AgC}]^+$ aufgrund des stark ungesättigten Charakters des Metallions einige Lösungsmittelmoleküle koordiniert.
- [44] N. Reinfandt, C. Schoo, L. Dutsch, R. Koppe, S. N. Konchenko, M. Scheer, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 3974–3978.
- [45] Die Hinterlegungsnummern 2207717 (für **1**), 2207718 (für **2**), 22077119 (für **3**), 2207720 (für **4**), 2207721 (für **5**), 2207722 (für **6**), 2207723 (für **7**), 2207724 (für **8**), 2207725 (für **9**), 2207726 (für **10**), 2207727 (für **11**) und 2207728 (für **12**) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Manuskript erhalten: 24. Oktober 2022
Akzeptierte Fassung online: 5. Dezember 2022
Endgültige Fassung online: 11. Januar 2023