3 Die eindimensionalen Koordinationspolymere

3.1 Einleitung

Wie auch bei den molekularen Verbindungen sollten das $[Ag(CN)_2]^-$- sowie das $[Ni(CN)_4]^{2-}$-Anion durch ihre Struktur ideale Voraussetzungen zur Bildung kettenförmiger Koordinationsverbindungen haben. Die Gegenionen für Komplexe mit dem Dicyanoargentat sollten im Idealfall einfach positiv geladen sein. Eine 1:1-Zusammensetzung der Reaktanden ist von Vorteil, da so eine einfache kettenförmige Koordinationskomplexverbindung bevorzugt sein sollte. Werden jedoch wie in den überwiegenden Fällen zweiwertige Komplexverbindungen als kationische Komponente eingesetzt, so kommen zwei $[Ag(CN)_2]^-$-Teilchen auf ein Metallkation. Wenn beide $[Ag(CN)_2]^-$-Anionen an ein zweiwertiges Metall koordinieren, ist die Wahrscheinlichkeit für eine mehrdimensionale Anordnung deutlich höher. Eine Methode, um mit einem zweiwertigen kationischen Komplex und Dicyanoargentat einen aus eindimensional-unendlichen Ketten aufgebauten Komplex zu synthetisieren, basiert auf der Darstellung eines $[\{ML_n\}\{Ag(CN)_2\}]^+$-Kations (L = beliebiger Ligand). In den Verbindungen $[Cd(N\text{-}Meim)_4\{Ag(CN)_2\}][Ag(CN)_2]$ (Abbildung 36e) und $[Cd(2\text{-}MeimH)_4\{Ag(CN)_2\}][Ag(CN)_2]$ [55] liegt eine derartige eindimensional unendliche Kette mit $[Ag(CN)_2]^-$ als Gegenionen vor. Die vier N-haltigen Liganden sind in einer Ebene um Cd angeordnet, so daß sich mit den beiden verbrückenden, jeweils transständigen Cyanidgruppen eine sechsfache Koordination um Cd ergibt. Eine ähnliche Struktur findet sich auch bei $[Zn(en)_2\{Ag(CN)_2\}][Ag(CN)_2]$ [95]. Eine hierzu verwandte Anordnung liegt in der Verbindung $[Cu(bpy)_2\{Ag(CN)_2\}][Ag(CN)_2] \cdot H_2O$ vor [48] (Abbildung 35d). Sie ist aus $[Ag(CN)_2]^-$-Anionen und einer positv geladenen $[Cu(bpy)_2\{Ag(CN)_2\}]^+$-Kette aufgebaut. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Zn- und Cd-Verbindungen koordinieren die $[Ag(CN)_2]^-$-Anionen das Cu in cis-Stellung, so daß sich dadurch eine Zickzack-Anordnung des Kations ergibt.

Diese Beispiele zeigen, daß es bei geeigneter Zusammensetzung und Wahl der Liganden möglich ist, mit dem Dicyanoargentatanion lineare, kettenförmige Komplexe darzustellen. Beim $[Ni(CN)_4]^{2-}$-Anion treten ähnliche Schwierigkeiten auf. Die Verbindung $[Cu(en)_2][Ni(CN)_4]$ [38] (Abbildung 35c) stellt eine der wenigen kettenförmigen Verbindungen mit diesem Anion dar. In ihr sind zwei chelatisierende Ethylendiaminmoleküle in einer Ebene an das Cu koordiniert. Die beiden dazu axialen Positionen werden von je einem N-Atom der beiden verbrückenden Cyanidliganden besetzt, so daß die Koordinationsshpäre um Kupfer auf sechs vervollständigt wird. Es ergibt sich eine Kette bestehend aus alternierenden $[Cu(en)_2]^{2+}$- und $[Ni(CN)_4]^{2-}$-Molekülen. Ähnliche Anordnungen finden sich auch bei $[Cd(en)_2][Ni(CN)_4]$ [96], $[Zn(en)_2][Ni(CN)_4]$ [97] oder $[M(en)_2][Ni(CN)_4] \cdot PhNH_2$ (M = Cu, Ni, Zn) [98]. Verbindungen, bei denen nur ein Ethylendiaminmolekül an das Metallatom koordiniert, wie $[Cd(en)][Ni(CN)_4]$ [99] sind als dreidimensionales Netzwerk aufgebaut.

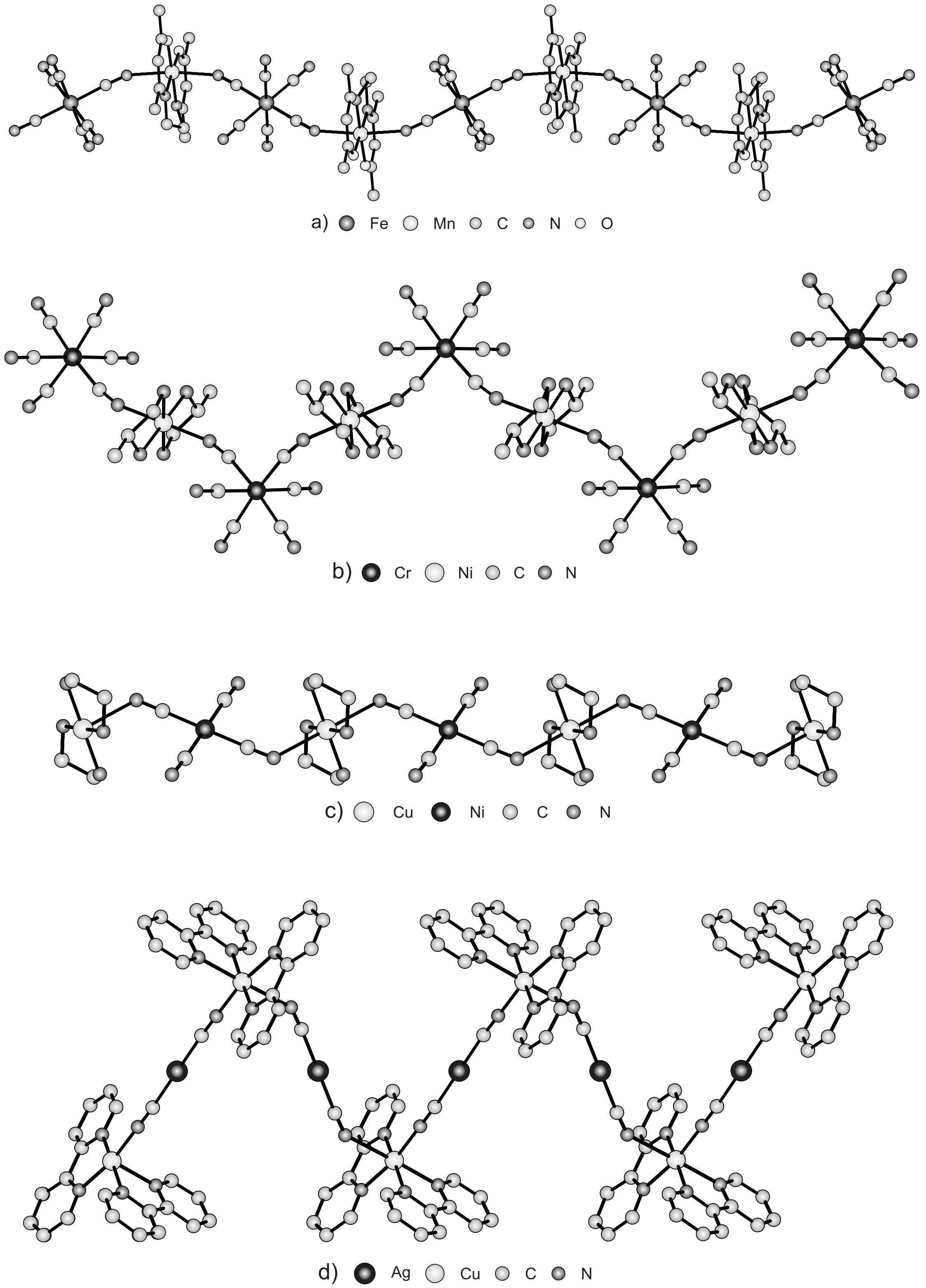

Abbildung 35: Übersicht einiger eindimensional unendlicher Koordinationspolymere verschiedener Cyanokomplexe, Teil 1. a) $(NEt_4)_2[Mn(acacen)][Fe(CN)_6]$ [91]; b) $PPh_4[Ni(pn)_2][Cr(CN)_6] \cdot H_2O$ [92]; c) $[Cu(en)_2][Ni(CN)_4]$ [38]; d) $[Cu(bpy)_2\{Ag(CN)_2\}][Ag(CN)_2] \cdot H_2O$ [48].

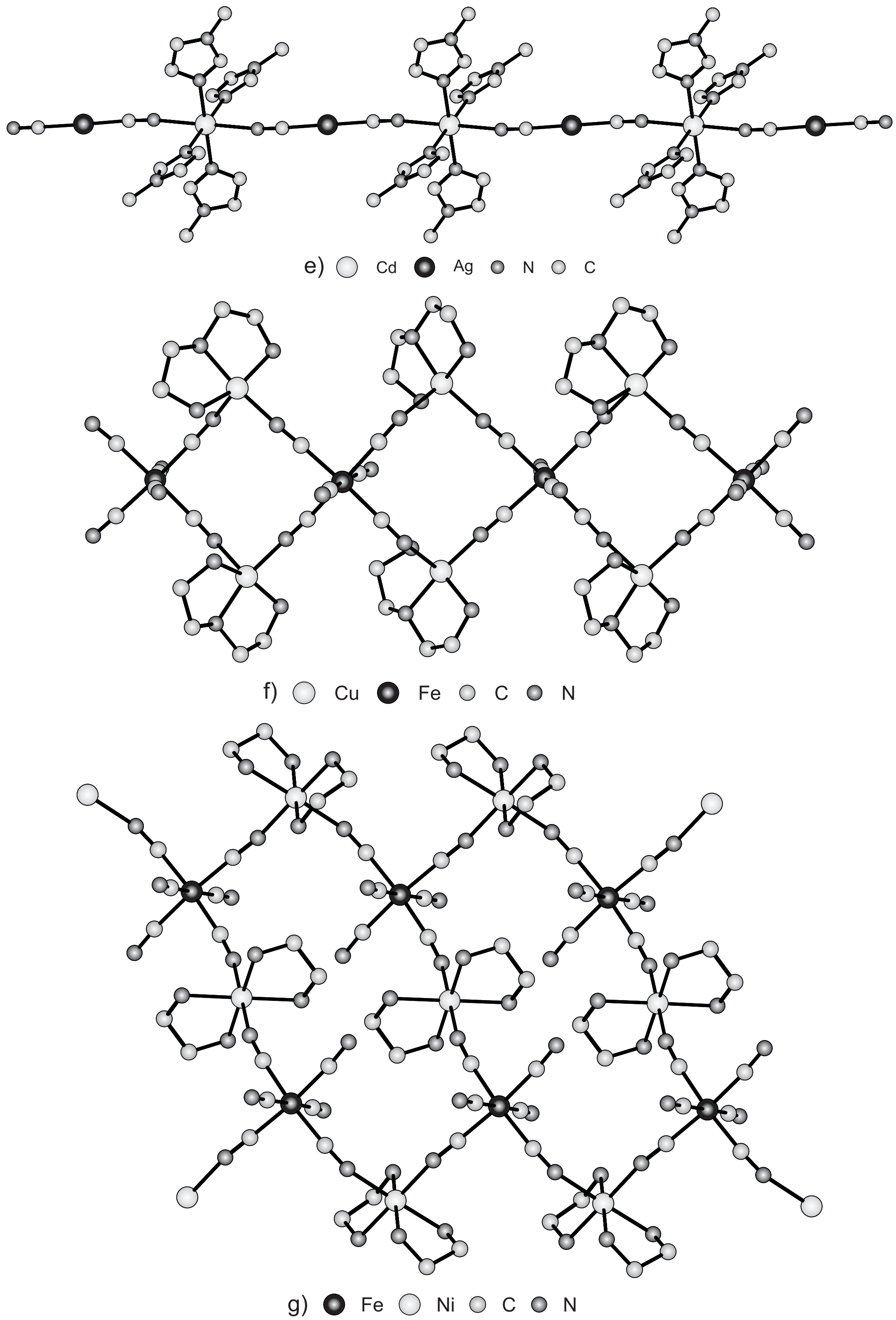

Abbildung 36: Übersicht einiger eindimensional unendlicher Koordinationspolymere verschiedener Cyanokomplexe, Teil 2. e) $[Cd(N-Meim)_4\{Ag(CN)_2\}][Ag(CN)_2]$ [55]; f) $[Cu(dien)_2][Fe(CN)_6] \cdot 6\ H_2O$ [93]; g) $[Ni(en)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 2\ H_2O$ [94].

Daß eine 1:1-Zusammensetzung der Edukte zur Darstellung eindimensional unendlicher Koordniationspolymere nicht zwingend notwendig ist, zeigen Komplexe, welche mit dem $[Ni(CN)_4]^{2-}$-Anion und mit DMF oder ähnlichen Lösungsmittelmolekülen solvatisierte Lanthanoidkationen gebildet werden. So ist $\{(DMF)_{10}\}Yb_2[Pt(CN)_4]_3\}_\infty$ [100] aus einer eindimensionale Kette aufgebaut. Diese besteht aus einer vierkernigen Yb_2Ni_2-Gruppierung, welche aus zwei Yb^{3+}-Kationen, die von zwei $[Ni(CN)_4]^{2-}$-Molekülen in einer cis-Konfiguration verbrückt werden aufgebaut ist. Die Yb-Atome der Einheiten werden über ein weiteres Komplexanion trans-ständig unter Ausbildung der kettenförmigen Struktur verknüpft. Eine eindimensionale Doppelkette liegt in der Verbindung $(DMF)_4\{Eu_2[M(CN)_4]_3\}_\infty$ (M = Ni, Pt) [101] vor. Sie wird aus zwei Ketten gebildet, in denen sich Eu^{3+}-Kationen und Tetracyanometallatanionen abwechseln. Je zwei Ketten sind derart verknüpft, daß ein Komplexanion zusätzlich zu den beiden in der Kette liegenden Eu-Atomen jeweils ein Atom in einer benachbarten Kette verknüpft, so daß sich in der Doppelkette immer ein Metallatom und ein Komplexteilchen gegenüberstehen.

Es ist aber auch möglich, mit Hexacyanoferraten eindimensional unendliche Koordinationspolymere herzustellen. Durch die oktaedrische Anordnung der Liganden ist bei diesen Anionen aber die Ausbildung dreidimensionaler Netzwerke bevorzugt, wie auch an der großen Zahl der Berlinerblau-Verbindungen erkannt werden kann. Soll jetzt die Dimensionalität der entstehenden Polymere verringert werden, müssen Koordinationsstellen wegfallen. Dies kann dadurch geschehen, daß das entsprechende komplexierte Kation im Unterschuß eingesetzt wird. So kann z.B. ein Hexacyanoferrat(III) mit nur einem Äquivalent eines zweiwertigen Kations umgesetzt werden. Es bleibt formell eine negative Ladung unter Bildung einer anionischen Koordinationsverbindung übrig. Diese Ladung kann durch Kationen kompensiert werden, die durch ihre Form nicht an der Bildung der Verknüpfung teilnehmen können. Tetraalkylammonium- oder Tetraphenylphosphoniumkationen sind geeignete Kationen für diese Zwecke, aber auch einfache Alkalimetallionen können die überschüssige negative Ladung kompensieren. Ein Beispiel hierfür stellen die Verbindungen $PPh_4[Ni(pn)_2][M(CN)_6] \cdot H_2O$ (M = Fe, Cr, Co) [92] dar. Dort liegt je ein Hexacyanometallat(III)-Anion und ein $[Ni(pn)_2]^{2+}$-Kation vor, es bleibt demnach eine negative Ladung übrig. Die beiden Ionen können vergleichbar der Verbindung $[Cu(en)_2][Ni(CN)_4]$ [38] (Abbildung 35c) eine eindimensionale Kette aufbauen (Abbildung 35b), das die negative Ladung kompensierende PPh_4^+-Kation ist zwischen den Ketten angeordnet. Im Unterschied zur Cu-Ni-Verbindung ist die Weiterführung der Kette am Hexacyanometallat cis-ständig ausgeführt, wodurch eine gewisse Ähnlichkeit mit der Verbindung $[Cu(bpy)_2\{Ag(CN)_2\}][Ag(CN)_2] \cdot H_2O$ [48] (Abbildung 35d) zu erkennen ist, nur daß hier die Rolle der Anionen und der Kationen in der Kette vertauscht ist. Eine trans-ständige Weiterkoordination am Cyanokomplex wird in der Verbindung $(NEt_4)_2[Mn(acacen)][Fe(CN)_6]$ [91] (Abbildung 35a) beobachtet. Das Anion-Kation-Verhältnis ist, abgesehen davon daß hier ein Hexacyanoferrat(II) eingesetzt wird und daher zwei negative Ladungen durch (NEt_4^+)-Kationen ausgeglichen werden müssen, vergleichbar mit dem der Ni(pn)-Verbindung [92].

Zusätzlich zu den kettenförmigen Koordinationskomplexen, die aus nur einem Strang bestehen, sind auch kettenförmige Anordnungen bekannt, die aus Doppelsträngen aufgebaut sind. Die Verbindung $[Cu(dien)]_2[Fe(CN)_6] \cdot 6\,H_2O$ [93] (Abbildung 36f) stellt ein derartiges Beispiel dar. In ihr sind jeweils vier in einer Ebene liegende Cyanidgruppen des Hexacyanoferrates über $[Cu(dien)^{2+}]$-Kationen verbrückt. Jeweils zwei cis-ständig zueinanderstehende Cyanidliganden sind von zwei Cu-Atomen zum nächsten Hexacyanoferratmolekül verbrückt. Eine etwas andere eindimensional-unendliche Doppelkette findet sich in der Struktur von $[Ni(en)_2]_3[M(CN)_6]_2 \cdot 2\,H_2O$ (M = Fe, Mn, Cr, Co) (Abbildung 36g) [94] [39]. Die beiden Einzelketten werden jeweils durch eine polymere Zickzack-Kette gebildet. Diese bestehen jeweils aus dem Hexacyanometallat und einem cis-$[Ni(en)]^{2+}$-Kation, daß je zwei Komplexteilchen überbrückt. Die beiden Ketten werden ihrerseits von trans-$[Ni(en)]^{2+}$-Kationen verknüpft, so daß sich eine strickleiterförmige Doppelkette ergibt.

Diese Beispiele zeigen, daß auch die eindimensionalen Koordinationspolymere eine variantenreiche Strukturchemie ausweisen können. Die folgenden Beispiele sollen zeigen, daß es auch mit dem Nitroprussidkomplex möglich ist, eindimensionale Koordinationspolymere herzustellen. Desweiteren werden Polymere mit dem linearen $[Ag(CN)_2]^-$-Anion vorgestellt, bei denen die zu erwartende kettenförmige Struktur durch Einfügung neuer Kationen modifiziert wird.

3.2 Struktur von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$

3.2.1 Darstellung von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$

Die Verbindung $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ konnte bei der Umsetzung von $K[Ag(CN)_2]$ mit $AgNO_3$ und PPh_3 in einer Fällungsreaktion an der Phasengrenze gemäß Gleichung 8 erhalten werden.

$$K[Ag(CN)_2] + AgNO_3 + 2\ PPh_3 \longrightarrow [Ag(PPh_3)_2Ag(CN)_2]^1_\infty + KNO_3 \tag{8}$$

Hierzu wurde in einem verschließbaren Glaszylinder auf eine Lösung von 26 mg (0,13 mmol) $K[Ag(CN)_2]$ in 20 ml H_2O, vorsichtig eine Lösung von 100 mg (0,38 mmol) PPh_3 und 22 mg (0,13 mmol) $AgNO_3$ in 20 ml CH_3CN geschichtet und der Zylinder verschlossen. Das zweiphasige Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur ruhig stehengelassen, um eine unkontrollierte Durchmischung der Phasen zu verhindern. Innerhalb von zwei Wochen entstanden neben pulverförmigen nichtkristallinen Reaktionsprodukten, auch farblose, länglich quaderförmige Kristalle von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ an der Phasengrenze. Die Ausbeute war gering, sie betrug schätzungsweise 5 – 10 %.

3.2.2 Strukturbestimmung von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$

Aufgrund der Darstellungsbedingungen konnte erwartet werden, daß die entstandene Verbindung weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich war. Daher waren besondere Vorsichtsmaßnahmen nicht notwendig. Es mußte jedoch davon ausgegangen werden, daß die Kristalle möglicherweise lösungsmittelhaltig waren und außerhalb der Mutterlauge dieses unter Verlust der kristallinen Eigenschaften verlieren konnten. Um einer vorzeitigen Zersetzung außerhalb der Mutterlauge vorzubeugen, wurden sie deshalb wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für naßchemisch gewonnene Produkte beschrieben präpariert. Die Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung wurde mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen sichergestellt. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessungen 0,36 mm $\times$ 0,24 mm $\times$ 0,64 mm. Filmaufnahmen zeigten die monokline Gittersymmetrie mit der Lauegruppe $2/m$. Anhand der Auslöschungsbedingungen $h0l$ nur vorhanden für $h+l=2n$ und $0h0$ nur vorhanden für $h=2n$ ergab sich die Raumgruppe zu $P2_1/n$. Diese Aufstellung der Zelle wurde gewählt, da der monokline Winkel in der entsprechenden Standardaufstellung $P2_1/c$ einen Wert von 112,5° gehabt hätte. Die ermittelte Raumgruppe wurde durch den Verlauf der Strukturverfeinerung bestätigt. Eine Strukturlösung konnte mit den Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS 97 gewonnen werden. Diesem waren die Lagen der Schweratome und einiger P-Atome zu entnehmen. Vervollständigt wurde sie anschließend über sukzessive Differenzfouriersynthesen und mit Hilfe des Programmes SHELXL 97 nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Numerisch absorptionskorrigiert wurde der Datensatz mit Hilfe des Programmes HABITUS. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden ohne Restriktionen in bezug auf ihre Geometrie und die jeweiligen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung einbezogen und verfeinert. Die kristallographischen Daten und die Angaben zur Strukturbestimmung sind Tabelle 23 zu entnehmen.

Tabelle 23: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$C_{38}H_{30}Ag_2N_2P_2$
Gitterkonstanten	$a = 930{,}37(5)$ pm
	$b = 2289{,}9(2)$ pm $\beta = 99{,}721(6)^\circ$
	$c = 1612{,}9(1)$ pm
Zellvolumen	$3387{,}0(1) \cdot 10^6\,pm^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	$1{,}554\,g\cdot cm^{-3}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-$K_{\bar{\alpha}}$; $\lambda = 71{,}073$ pm
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$5{,}2^\circ \leq 2\theta \leq 56{,}2^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	30108
davon systematisch ausgelöscht	367
Auslöschung verletzende Reflexe	3
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	7525; 4,24%
Zahl der verfeinerten Parameter	517
Verhältnis Reflexe : Parameter	14,6
Absorptionskoeffizient	$\mu = 12{,}8\,cm^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 13 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren $^{a)}$	$wR_2(F^2) = 7{,}56\%$
	$R_1(\lvert F\rvert) = 3{,}92\%$ für alle Reflexe
	$R_1(\lvert F\rvert) = 2{,}66\%$ für 5883 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte $[e/10^6 pm^3]$	$+0{,}46$ / $-0{,}58$

a) $wR_2(F^2) = \sqrt{\frac{\Sigma(w(F_o^2-F_c^2)^2}{\Sigma(w(F_o^2)^2}}$; $R_1(|F|) = \frac{\Sigma||F_o|-|F_c||}{\Sigma|F_o|}$

$w = (\sigma^2(F_o^2) + (\mathbf{0{,}0434}\times P)^2 + \mathbf{0{,}22}\times P)^{-1}$; $P = (\frac{1}{3}$ (Max. (0 oder F_o^2)) $+ \frac{2}{3} \times F_c^2)$

Tabelle 24: Ausgewählte Abstände [pm] in $[Ag(PPh_3)_2Ag(CN)_2]^1_\infty$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ag1 – P1	245,5(1)	Ag2 – C2	205,5(3)	C – C (Phenylringe)	
Ag1 – P2	245,8(1)	C1 – N1	113,6(3)	136,0(5) pm – 139,8(3) pm	
Ag1 – N1	245,9(3)	C2 – N2	113,7(4)	C – H (Phenylringe)	
Ag1 – N2	227,3(2)	P – C (Phenylringe)		83(4) pm – 102(4) pm	
Ag2 – C1	205,4(3)	181,1(3) pm – 183,0(2) pm			

Tabelle 25: Ausgewählte Winkel [°] in $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$. Die jeweils in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
P1 – Ag1 – N1	92,54(5)	Ag1 – P1 – C121	117,57(8)	C – P – C (Phenylringe)	
P2 – Ag1 – N1	100,37(6)	Ag1 – P1 – C131	109,70(7)	103,8(1)° – 105,3(2)°	
P1 – Ag1 – N2	112,02(7)	Ag1 – P2 – C211	117,79(7)	C – C – C (Phenylringe)	
P2 – Ag1 – N2	111,07(7)	Ag1 – P2 – C221	115,60(7)	118,0(3)° – 121,3(3)°	
P1 – Ag1 – P2	129,69(2)	Ag1 – P2 – C231	109,78(7)	P – C – C (Phenylringe)	
N1 – Ag1 – N2	104,9(1)	C1 – Ag2 – C2	172,3(2)	116,1(2)° – 124,5(2)°	
Ag1 – N1 – C1	136,8(3)	Ag2 – C1 – N1	172,5(3)	H – C – C (Phenylringe)	
Ag1 – N2 – C2	167,9(4)	Ag2 – C2 – N2	175,4(4)	113(4)° – 126(4)°	
Ag1 – P1 – C111	114,98(8)				

3.2.3 Diskussion der Struktur von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$

$[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ ist aus eindimensional-unendlichen $[Ag(PPh_3)_2Ag(CN)_2]$-Ketten aufgebaut. Ag1 ist verzerrt tetraedrisch von je zwei P- und zwei N-Atomen umgeben. Die Ag – P-Abstände betragen 245,5 und 245,8 pm und liegen damit sehr dicht zusammen. Ihre Werte sind etwa 10 pm kleiner, als die in $[Ag(PPh_3)_3]SCN \cdot CHCl_3$ [68], $[Ag(PPh_3)]Cl$ [67] oder cis–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$ (Kap. 2.4). Vergleichbare Werte finden sich bei den Strukturen von $[\{Ag(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$ (Kap. 3.6) oder dem $[Ag(PPh_3)_2]$-Teilchen in der Verbindung $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 3.5).

Derart kleine Unterschiede bei den Abständen sind bei den Ag – N-Bindungen nicht zu beobachten. Sie unterscheiden sich mit 227,3 und 245,9 pm deutlich. Der kürzere Abstand ist in Übereinstimmung mit vergleichbaren Abständen in $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\ CH_3CN \cdot H_2O$ (Kap. 4.1) oder in $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 4.2). Dahingegen markiert der zweite Wert annähernd die obere Grenze für Ag – N-Abstände. Vergleichbar große Abstände finden sich in $Ag_4(NH_3)_5Mo(CN)_8 \cdot 1{,}5\ H_2O$ [41], derart lange Ag – N-Abstände sind aber nicht häufig zu beobachten. In der vorliegenden Arbeit stellt er den größten Wert für eine Ag – N-Bindungslänge dar. Bei den entsprechenden Winkeln sind ebenfalls Extremwerte zu beobachten.

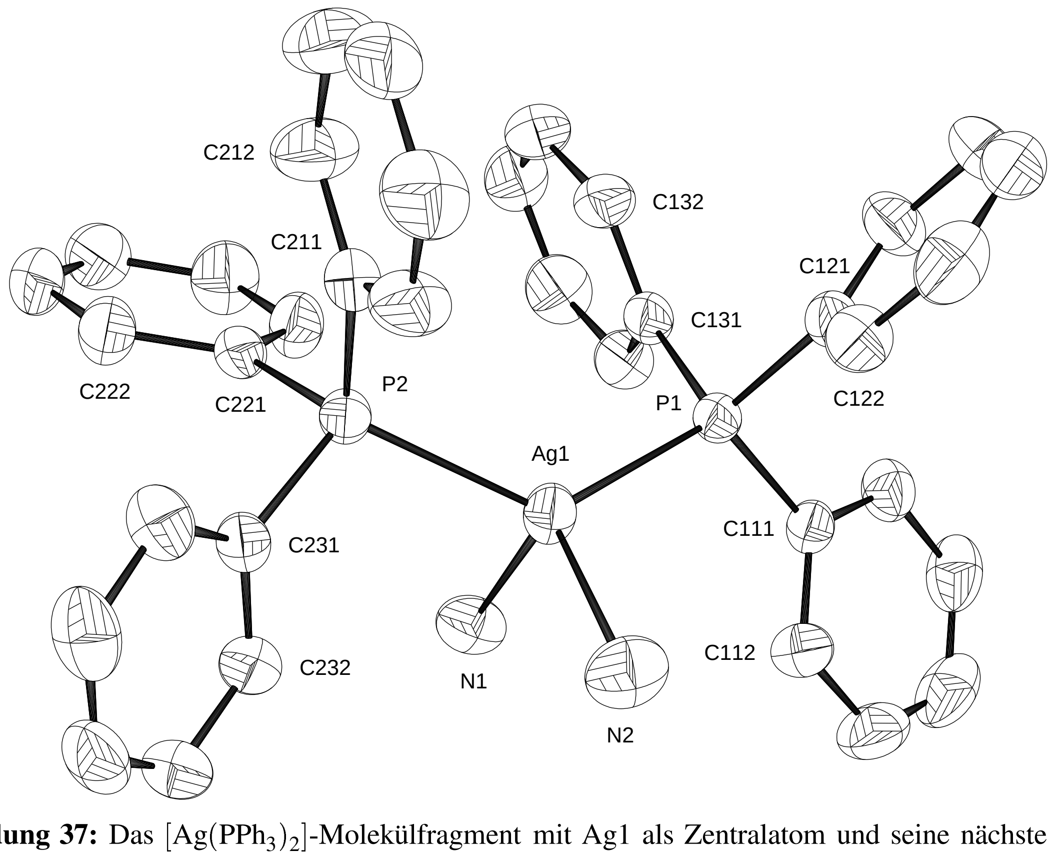

Abbildung 37: Das $[Ag(PPh_3)_2]$-Molekülfragment mit Ag1 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome in $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

Der Wert des Winkels P1 – Ag1 – N1 stellt mit 92,54° den kleinsten in dieser Arbeit beobachteten P – Ag – N-Winkel dar. Demhingegen markiert der Winkel P1 – Ag1 – P2 mit einem Wert von 129,69°, den zweithöchsten Wert, der in der vorliegenden Arbeit für solche Winkel beobachtet wird. Die Aufweitung des Winkels zwischen den PPh_3-Gruppen ist auch in Abbildung 37 zu erkennen. Die entsprechenden Abstände und Winkel innerhalb der Phenylgruppen liegen, wie aus Tabelle 24 und 25 zu entnehmen ist, mit geringen Streuungen der Werte alle in den Bereichen, welche für die entsprechenden Winkel oder Abstände erwartet werden.

Im $[Ag(CN)_2]$-Teilchen, welches in Abbildung 38 wiedergegeben ist, ist Ag2 linear koordiniert von je zwei Cyanidgruppen umgeben. Die Abstände Ag – C liegen mit 205,4 und 205,5 pm sehr dicht zusammen und sind, wenn die jeweiligen Fehler aus Tabelle 24 berücksichtigt werden, innerhalb der Fehlergrenzen als gleich anzusehen. Dasselbe gilt für die C – N-Abstände, die mit 113,6(3) und 113,7(4) pm ebenfalls als gleich anzusehen sind. Alle vier Werte sind mit denen von vergleichbaren Dicyanoargentaten, wie $Sr[Ag(CN)_2]_2$ [86], $K_2Na[Ag(CN)_2]_3$ [11] oder $[N(PPh_3)_2][Ag(CN)_2] \cdot THF$ [102] vergleichbar. Die Winkel um Ag2 bzw. innerhalb des Cyanoliganden weichen mit 172,3° für C1 – Ag2 – C2 und 172,5 bzw. 175,4° für die Winkel Ag2 – C1 – N1/2 merklich von 180° ab. Das $[Ag(CN)_2]$-Teilchen ist demnach, wie auch Abbildung 38 zu entnehmen ist, merklich gewinkelt. Die entsprechenden Winkel sind mit denen in $[Ni(en)_3][Ag(CN)_2]_2$ [103] oder in $[Cu(bpy)_2][Ag(CN)_2]_2 \cdot H_2O$ [48] vergleichbar. Die beiden Cyanoliganden der $[Ag(CN)_2]$-Baueinheit sind, wenn nur die entsprechenden Abstände als Kriterium herangezogen werden, als nahezu gleichartig anzusehen. Zieht man aber zusätzlich die Winkel in Betracht, so zeigen sich kleine aber signifikante Unterschiede. Diese werden bei der Betrachtung der äquivalenten Temperaturfaktoren der Atome der beiden Liganden noch verstärkt. So bewegen sich die Werte für C2 und N2 mit 4,75 und 4,94 [$10^4\,pm^2$] um ca. 1,1 [$10^4\,pm^2$] über den Werten für C1 und N1 (3,61 und 3,84 [$10^4\,pm^2$]). Ähnliche Unterschiede in den beiden Cyanoliganden werden auch im $[Ag(CN)_2]$-Teil der Verbindung $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (Kap. 3.4) beobachtet.

In Abbildung 39 ist die Verknüpfung der $[Ag(CN)_2]$-Teilchen durch Ag1 dargestellt. Je eine $[Ag(CN)_2]$-Komplexeinheit koordiniert über N1 und N2 der beiden Cyanidliganden jeweils ein $[Ag(PPh_3)_2]$-Molekülfragment, so daß sich eine eindimensional unendliche $[Ag[Ag(CN)_2]]^1_\infty$-

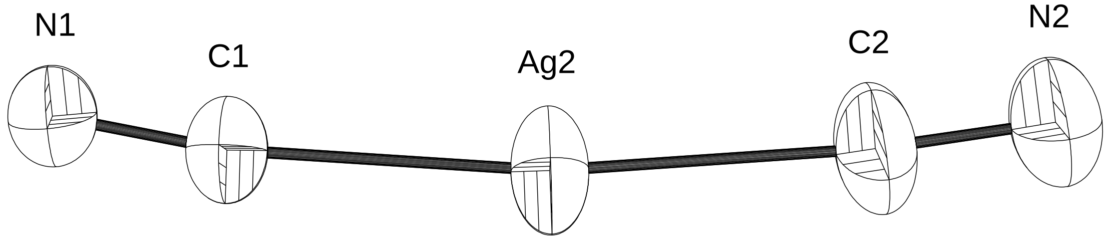

Abbildung 38: Das $[Ag(CN)_2]$-Molekülfragment mit Ag2 als Zentralatom. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

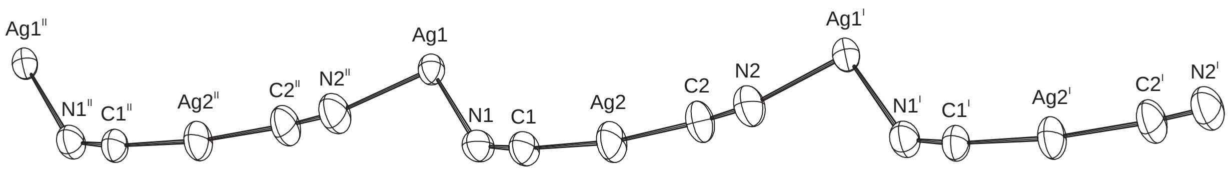

Abbildung 39: Die $[Ag\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$-Einheit. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.
Symmetrieoperation I: $x + {}^1\!/_2, -y + {}^1\!/_2, z - {}^1\!/_2$; **II:** $x - {}^1\!/_2, -y + {}^1\!/_2, z + {}^1\!/_2$.

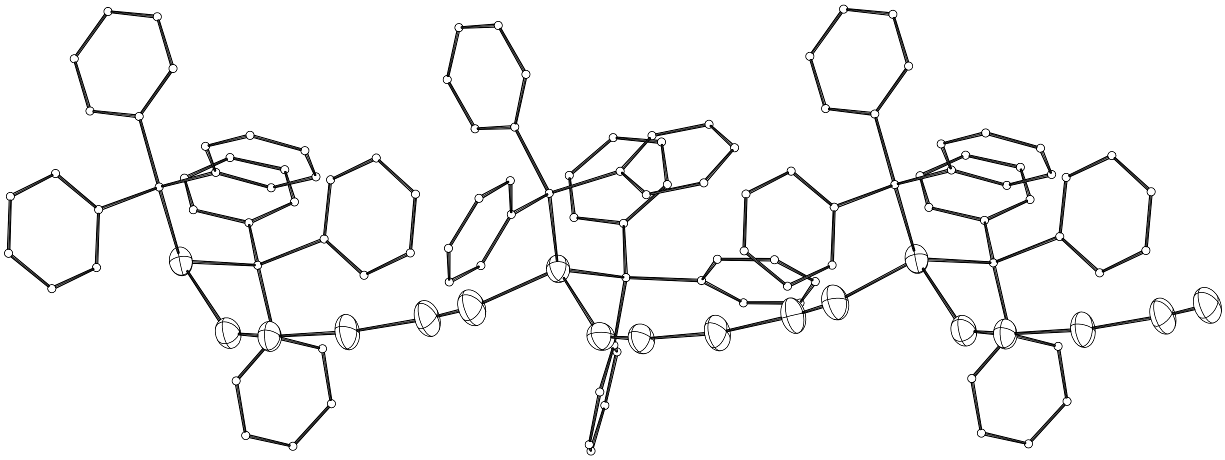

Abbildung 40: Der $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$-Strang. Die Atome der PPh_3-Gruppen wurden mit stark verkleinerten Radien in die graphische Darstellung übernommen. Für die anderen Atome entspricht die Größe der Schwingungsellipsoide einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %. Die Beschriftungen und Symmetrieoperationen sind analog denen in Abbildung 39.

Kette, mit $([Ag(PPh_3)_2] - NC - Ag - CN)_n$ als sich wiederholende Einheit ergibt. Die Kette ist nicht linear, an Ag1 ist sie deutlich abgeknickt. Dieser Knick läßt sich dadurch erklären, daß die Winkel um Ag1 wegen der tetraedrischen Koordination deutlich kleiner als 180° sein müssen. Wie Abbildung 40 zu entnehmen ist, stehen die PPh_3-Gruppen in der Kette jeweils immer auf einer Seite, quasi cis-ständig zueinander. Eine kettenförmige Anordnung tetraedrisch verknüpfter Teilchen läßt sich schematisch auf eine einfache $(–CR_2–CR_2)_n$-Alkankette zurückführen. Im konkreten Fall stellt die $[Ag(PPh_3)_2]$-Einheit CR_2 dar und die $[Ag(CN)_2]$-Gruppe repräsentiert die hypothetische C – C-Bindung. Im einfachsten zur inneren Rotation befähigten Kohlenwasserstoff, dem Ethan, ist die gestaffelte Konformation die energieärmste und damit stabilste. Die ekliptische Anordnung stellt dahingegen die energiereichste Konformation dar. Erweitert man diese Betrachtungen auf beliebige unverzweigte Alkanketten, so bleibt die Konformation, in der alle funktionellen Gruppen die ekliptische Anordnung annehmen, die energiereichste. Überträgt man diese Überlegungen, selbst wenn die genauen Rotationsbarrieren nicht bekannt sind, auf die in Abbildung 40 dargestellte $([Ag(PPh_3)_2] - NC - Ag - CN)_n$-Kette, so ist zu erkennen, daß diese in der sterisch ungünstigsten Konformation vorliegt, in der alle Liganden ekliptisch zueinander stehen. Dies zeigt sich auch in den Diederwinkel zwischen Ag1, N1, N2 und Ag1, welcher

4,6° beträgt. Die entsprechenden Torsionswinkel, die zwischen jeweils zwei sich gegenüberstehenden P-Atomen, Ag1 und dem in der Kette folgenden Äquivalent gebildet werden, betragen nur 2,5 bzw. 2,8°. Die Vorgabe einer durchgehend ekliptischen Konformation der PPh_3-Gruppen und der tetraedrischen Umgebung um Ag1 bewirkt deutliche Abweichungen bei den Abständen und Winkeln innerhalb der (–Ag1–NC–Ag2–CN)-Kette. Wie aus Tabelle 25 zu entnehmen ist, beträgt der Winkel Ag1 – N2 – C2 167,9°. Dieser Wert ist vergleichbar mit ähnlichen Winkeln in $[\{Ag(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$ (Kap. 3.6) und stellt eine zwar merkliche aber nicht übermäßig große Abweichung von linearer Koordination dar. Um jetzt von N1 aus die Kette zu schließen, muß der Winkel Ag1 – N1 – C1 stark gewinkelt sein. Diese große Abwinkelung ist in Abbildung 39 deutlich zu erkennen, der entsprechende Winkel beträgt 136,8° und stellt den kleinsten Wert dar, der in der vorliegenden Arbeit für Ag – N – C-Winkel bestimmt worden ist. Die beiden Koordinationsstellen des $Ag(CN)_2$-Teilchens unterscheiden sich deutlich. Auf der einen Seite die CN1 – Ag-Gruppierung mit einem im üblichen Rahmen liegenden Ag – N-Abstand bzw. C – N – Ag-Winkel. Auf der anderen Seite befindet sich CN2 – Ag, mit einem sehr langen Ag – N-Abstand und einem extrem kleinen C – N – Ag-Winkel.

In der Elementarzelle (Abbildungen 41 und 42) sind die Ketten derart angeordnet, daß sie parallel der $a-c$-Ebene in Richtung $[1\ 0\ \bar{1}]$ verlaufen. Die Stränge sind durch eine halbe Zelltranslation in b-Richtung getrennt. Innerhalb einer Schicht sind die PPh_3-Gruppen alle in eine Richtung ausgerichtet, so daß sich niemals zwei PPh_3-Gruppen gegenüber stehen. Diese Anordnung der organischen Gruppen unterscheidet die vorliegende Struktur von denen, die alle anderen in dieser Arbeit beschriebenen als ein- oder mehrdimensionales Koordinationspolymer vorliegenden Verbindungen aufzuweisen haben. Dort stehen sich die PPh_3-Gruppen immer gegenüber. Jeweils zwei in benachbarten Schichten übereinander liegende Stränge sind, wenn man den Strang bedingt durch die Abwinkelung an Ag1 als wellenförmig betrachtet, immer gegenphasig angeordnet.

3.2.4 Vergleich der Struktur von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ mit der anderer Verbindungen des Typs $[\{AgL_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$

Die Strukturchemie der Verbindungen des Typs $[\{AgL_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ ($L = PPh_3$, $AsPh_3$, $SbPh_3$, $P(C_6H_{11})_3$) ist bis heute an sechs Verbindungen untersucht worden. Bis auf die Vorliegende wurden sie alle von WHITE et al. dargestellt [104] [1]. Im folgenden soll die Verbindung $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ mit einer isostrukturellen Verbindung von WHITE [1] verglichen werden.

Zur vorliegenden Verbindung existiert eine isostrukturelle Variante. Sie kristallisiert im monoklinen Kristallsystem $P2_1/c$ mit folgenden Gitterkonstanten:
a = 1424,9 pm b = 931,4 pm c = 2881 pm β = 117,55° V = 3390 pm^3
In der alternativen Aufstellung $P2_1/n$ betragen die entsprechenden Gitterkonstanten:

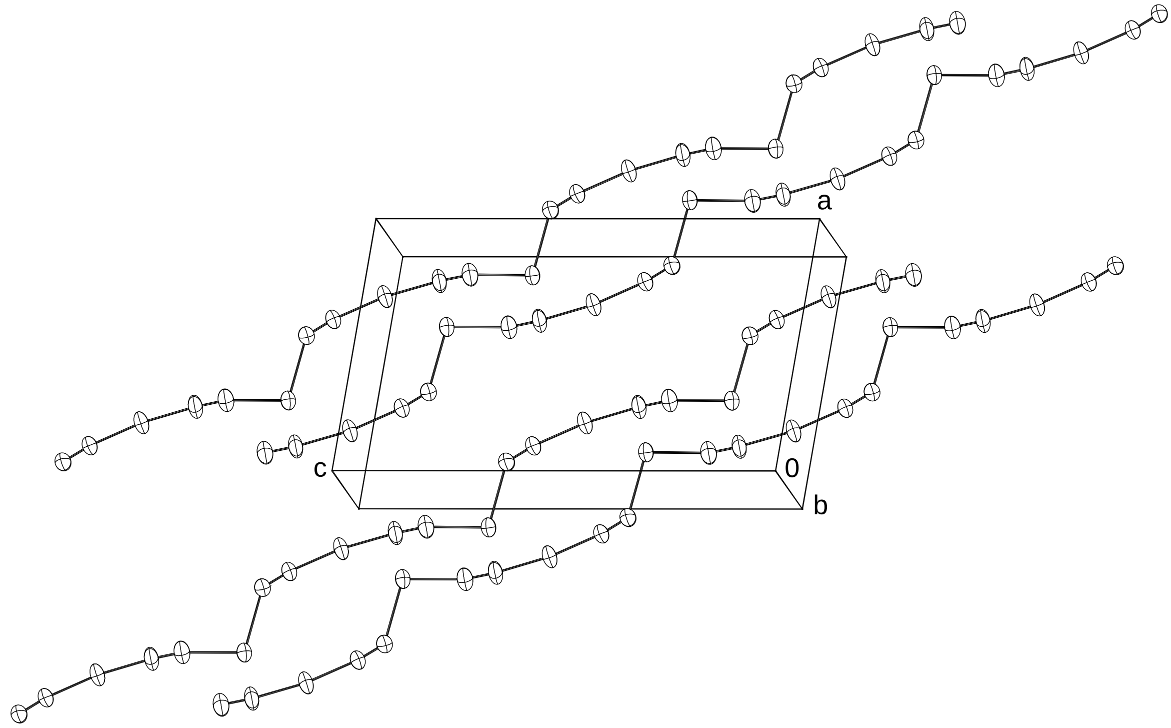

Abbildung 41: Ansicht der Elementarzelle von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ in einem perspektivischen Blick auf die $a-c$-Ebene. Es ist nur der $Ag[Ag(CN)_2]$-Strang in die graphische Darstellung übernommen.

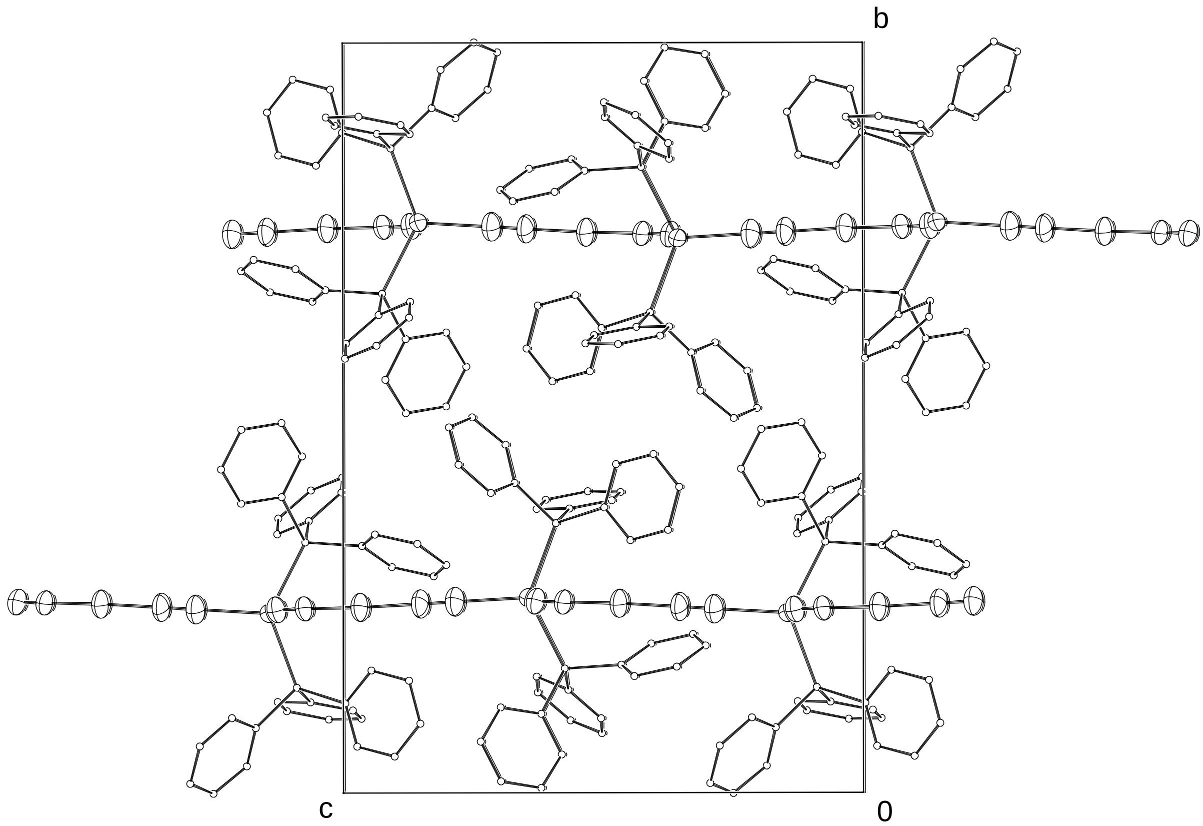

Abbildung 42: Ansicht der Elementarzelle von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ in Blick auf die $b-c$-Ebene. Die Atome der PPh_3-Gruppen sind mit frei gewählten Radien in die Zeichnung übernommen.

a = 1424,9 pm b = 931,4 pm c = 2556 pm β = 92,07° V = 3390 pm^3

Wie ein Vergleich mit den entsprechenden Werten in Tabelle 23 zeigt, sind die beiden Verbindungen damit kristallographisch nicht isotyp.

In Tabelle 26 sind ausgewählte Abstände und Winkel der beiden Verbindungen gegenübergestellt. Wie zu erkennen ist, unterscheiden sich die Winkel und Abstände innerhalb der $[Ag(CN)_2]$-Einheit nur leicht. Bei beiden Verbindungen ist ein längerer und ein im Vergleich dazu merklich kürzerer Ag – N-Abstand zu finden, wobei aber der lange Abstand in Verbindung I (diese Arbeit) etwa 8 pm länger ist als der in Verbindung II (WHITE et al.). Desweiteren unterscheiden sich die entsprechenden Abstände und Winkel um das Ag-Atom der $[Ag(PPh_3)_2]$-Gruppe nicht im größeren Maße. Die größten Unterschiede sind in den P – Ag – N-Winkeln zu finden, die in Verbindung I bis zu 8,5° kleiner sind als in Verbindung II. Dieselbe Beobachtung läßt sich auch bei dem N – Ag – N-Winkel machen. Er ist in Verbindung I ca. 5,5° größer als In Verbindung II. In den Werten der Ag – N – C-Winkel sind ebenfalls leichte Unterschiede zu erkennen. Der große Winkel in Verbindung II liegt etwas näher an 180°, wohingegen der kleine Winkel etwa 8° kleiner ist als in Verbindung I. Die weiter oben beschriebene Abwinkelung der Kette ist bei Verbindung II deutlich stärker ausgeprägt. Die größten Unterschiede sind in den Diederwinkel zu finden. In Abbildung 43 sind zum Vergleich die beiden Stränge mit den P-Atomen der PPh_3-Gruppen dargestellt. In Verbindung I liegen die Ag – N- als auch die Ag – P-Bindungen in einer ekliptischen Anordnung vor, sie stehen alle hintereinander. Die maximale Abweichung eines Atoms der Kette von einer Ausgleichsebene durch alle Atome der Kette beträgt 12 pm. In Verbindung II hingegen sind benachbarte AgN_2P_2-Einheiten um fast 90° gegeneinander ver-

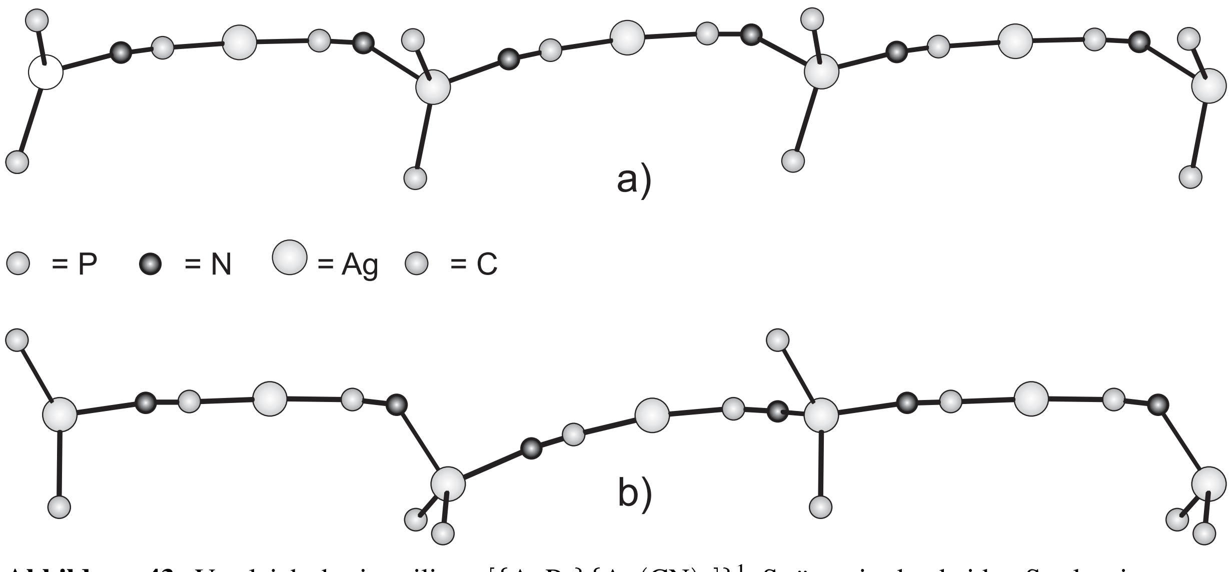

Abbildung 43: Vergleich der jeweiligen $[\{AgP_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$-Stränge in den beiden Strukturisomeren von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$. Die Atome wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

a) Diese Arbeit (Verbindung I), b) Verbindung von WHITE et al. (Verbindung II)

Tabelle 26: Ausgewählte Abstände und Winkel der Verbindung $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ in Vergleich mit dem isostrukturellen Gegenstück von WHITE [1]

	Verb. I[a)]	Verb. II[b)]		Verb. I	Verb. II
Ag – C	205,4; 205,5 pm	205,4; 205,6 pm	Ag – N – C	136,8 ; 167,9°	128,6 ; 172,3°
C – N	113,6; 113,7 pm	111,7; 112,9 pm	N – Ag – N	104,9°	99,6°
N – Ag	227,3; 245,9 pm	227,4; 238,0 pm	P – Ag – N	92,54 – 112,02°	101,08 – 116,88°
Ag – P	245,5; 245,8 pm	246,6; 247,1 pm	P – Ag – P	129,69°	123,45°
C – Ag – C	172,3°	170,7°	Dieder I[c)]	4,6°	60,5°
Ag – C – N	172,5; 175,4°	176,3; 170,3°	Dieder II[d)]	2,5; 2,8°	86,4; 89,9°

a) Diese Arbeit
b) Isostrukturelle Verbindung von WHITE et al.
c) Diederwinkel gebildet von den beiden Ag-Atomen und den N-Atomen der $Ag(CN)_2$-Gruppe
d) Diederwinkel gebildet von einem Ag- und P-Atom und seinem jeweils in der Kette folgenden Äquivalent

dreht, so daß beinahe von einer gestaffelten Anordnung der AgN_2P_2-Gruppen gesprochen werden kann. Da aber zu beobachten ist, daß selbst bei der quasi gestaffelten Konformation der $([Ag(PPh_3)_2] - NC - Ag - CN)_n$-Kette die großen Abweichungen der Ag – N –C-Winkel zu beobachten sind, kann die Konformation der Kette nicht der Hauptgrund für dieses Verhalten der Winkel darstellen. Betrachtet man in Abbildung 43 nur die $Ag(CN)_2$-Einheiten, so liegen sie in beiden Verbindungen in einer Linie. Der Knick in der Kette wird nur von der geforderten tetraedrischen Umgebung um die Ag-Atome der $Ag(PPh_3)_2$-Gruppen bewirkt.

3.3 Die Struktur von $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$

Da es möglich war, zur Verbindung $[\{Ag(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$ (Kap. 3.6) eine isotype Cu-Verbindung (Kap. 3.6) zu synthetisieren und damit die Darstellung isotyper Cu- bzw. Ag-Verbindungen im System Ag/Cu – PPh_3 – Komplexverbindung grundsätzlich möglich sein sollte, wurde versucht, eine zu $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ analoge Cu-Verbindung darzustellen. Anstatt der erwarteten Substanz entstanden jedoch die beiden Verbindungen $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ und $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ in nahezu gleicher, wenn auch sehr geringer Ausbeute.

3.3.1 Darstellung von $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$

Zur Synthese von $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ wurde ein ähnlicher Ansatz gewählt, wie zur Darstellung von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$, nur daß hier $[Cu(PPh_3)_3Cl]$ eingesetzt wurde.

$$\begin{gathered} 3\ K[Ag(CN)_2] + 6\ [Cu(PPh_3)_3Cl] \longrightarrow \\ [Cu(PPh_3)_2CN]_6 + 6\ PPh_3 + 3\ KCl + 3\ AgCl \end{gathered} \tag{9}$$

Zur Darstellung wurden 150 mg (0,75 mmol) $K[Ag(CN)_2]$ in 20 ml H_2O gelöst und in ein verschließbaren Glaszylinder gegeben. Auf diese Lösung wurde vorsichtig 10 ml eines Gemisches bestehend aus je 5 ml H_2O und THF als Pufferschicht gegeben. Darauf wurde eine Lösung von 664 mg $[Cu(PPh_3)_3Cl]$ in 30 ml eines Gemisches bestehend aus 20 ml CH_3CN und 10 ml THF vorsichtig geschichtet. Entgegen der Vorgehensweise bei der Umsetzung der Silbertriphenylphosphanverbindungen mußte hier THF als Lösungsmittel verwendet werden, da sich $[Cu(PPh_3)_3Cl]$ nicht in CH_3CN löst. Andererseits waren bei allen Umsetzungen in reinem THF als Lösungsmittel keine brauchbaren Ergebnisse zu beobachten. Außerdem war die Diffusionsgeschwindigkeit des Gemisches THF und Wasser so langsam, daß selbst nach mehrwöchigem Stehen außer einer leichten Trübung an der Phasengrenze keine weitere Reaktion zu beobachten war. Daher wurde so vorgegangen, daß $[Cu(PPh_3)_3Cl]$ in wenig THF gelöst wurde und die Lösung dann mit einem Überschuß an CH_3CN versetzt wurde, um bessere Reaktionsbedingungen zu erhalten.

Nach etwa vier Wochen entstanden an der Phasengrenze zwei deutlich verschiedene Kristallsorten. Einerseits waren lange, farblose quaderförmige und andererseits dünne, plattenförmige Kristalle in jeweils geringer Ausbeute zu beobachten.

3.3.2 Strukturbestimmung von $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$

Aufgrund der Darstellungsbedingungen konnte davon ausgegangen werden, daß die entstandene Verbindung weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich war. Etwaige Vorsichtsmaßnahmen in bezug auf ihre Handhabung waren daher nicht notwendig. Wie bei den meisten anderen Verbindungen bestand aber die Möglichkeit, daß sich die Kristalle, bedingt durch eventuelle Lösungsmitteleinschlüsse, außerhalb der Mutterlauge zersetzen, insbesonders da mit THF gearbeitet wurde, welches einen niedrigeren Siedepunkt als CH_3CN besitzt. Daher war anzunehmen, daß eine größere Wahrscheinlichkeit zur Zersetzung bestand als bei den Verbindungen, die aus acetonitrilhaltigen Lösungen gewonnen wurden. Um ihrer vorzeitigen Zersetzung vorzubeugen, wurden sie deshalb wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für naßchemisch gewonnene Produkte beschrieben präpariert. Die Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung wurde mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen sichergestellt. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessungen 0,16 mm × 0,12 mm × 0,88 mm. Filmaufnahmen zeigten die trigonale Gittersymmetrie, mit der Laueklasse zu $\bar{3}$. Anhand der Auslöschungsbedingungen *hkl* nur vorhanden für $-h+k+l=3n$ und $h0l$ nur vorhanden für $h+l=3n$ ergaben sich die rhomboedrische Zentrierung mit den möglichen Raumgruppen zu $R3$ oder $R\bar{3}$. Von diesen wurde die zentrosymmetrische Variante $R\bar{3}$ durch den Verlauf der Strukturverfeinerung bestätigt. Ein Lösungsansatz konnte mit den Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS 97 gewonnen werden. Diesem waren die Lagen des Schweratomes und der beiden P-Atome zu entnehmen. Vervollständigt wurde er anschließend über Differenzfouriersynthesen und mit Hilfe des Programmes SHELXL 97 nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Numerisch absorptionskorrigiert wurde der Datensatz mit Hilfe des Programmes HABITUS. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden ohne Restriktionen in Bezug auf die Geometrie und die jeweiligen Temperaturfaktoren in die Verfeinerung miteinbezogen. Die beiden Atomlagen der Cyanidgruppe wurden jeweils statistisch mit C- und N-Atomen besetzt. Für jede der beiden Atomlagen wurde die Besetzung mit N- und C-Atomen verfeinert, wobei die Summe der Besetzungsfaktoren von N- und C-Atomen auf einer Atomlage immer eins ergab. Die kristallographischen Daten und die Angaben zur Strukturbestimmung sind Tabelle 27 zu entnehmen.

Tabelle 27: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$C_{37}H_{30}CuNP_2$
Gitterkonstanten	a = 3450,4(3) pm
	c = 1374,94(8) pm
Zellvolumen	$14176{,}2(2) \cdot 10^6\,pm^3$
Zahl der Formeleinheiten	Z = 18
Dichte (berechnet)	$1{,}295\,g{\cdot}cm^{-3}$
Kristallsystem	trigonal, rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (Nr. 148)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-$K_{\bar{\alpha}}$; $\lambda = 71{,}073$ pm
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$5{,}6° \leq 2\theta \leq 56{,}1°$
Zahl der gemessenen Reflexe	41802
davon systematisch ausgelöscht	0
Auslöschung verletzende Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	7378; 5,80%
Zahl der verfeinerten Parameter	491
Verhältnis Reflexe : Parameter	15,0
Absorptionskoeffizient	$\mu = 8{,}2\,cm^{-1}$
Absorptionskorrektur	keine
Gütefaktoren $^{a)}$	$wR(F^2) = 8{,}04\%$
	$R(\|F\|) = 6{,}57\%$ für alle Reflexe
	$R(\|F\|) = 3{,}62\%$ für 4905 Reflexe
	mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte $[e/10^6 pm^3]$	+0,62 / −0,19

a) $wR(F^2) = \sqrt{\frac{\Sigma(w(F_o^2-F_c^2)^2}{\Sigma(w(F_o^2)^2}}$; $R(|F|) = \frac{\Sigma||F_o|-|F_c||}{\Sigma|F_o|}$

$w = (\sigma^2(F_o^2) + (\mathbf{0{,}0422}\times P)^2 + \mathbf{0}\times P)^{-1}$; $P = (\frac{1}{3}$ (Max. (0 oder F_o^2)) $+ \frac{2}{3} \times F_c^2)$

Tabelle 28: Ausgewählte Abstände [pm] in $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Cu – C/N	202,4(2)	P1 – C111	184,3(2)	P2 – C231	183,9(2)
Cu – N/C	202,8(2)	P1 – C121	183,8(2)	C – C(Phenylringe)	
Cu – P2	231,4(1)	P1 – C131	184,0(2)	135,3(6) pm – 139,9(3) pm	
Cu – P1	234,4(1)	P2 – C211	183,6(2)	C – H(Phenylringe)	
N/C – C/N	114,5(3)	P2 – C221	182,4(2)	83(4) pm – 99(5) pm	

Tabelle 29: Ausgewählte Winkel [°] in $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich jeweils auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
N/C – Cu – C/N	112,62(8)	Cu – N/C – C/N	176,1(2)	C – P – C (Phenylringe)	
P2 – Cu – C/N	107,99(6)	Cu – C/N – N/C	179,4(3)	100,7(1)° – 104,8(1)°	
P2 – Cu – N/C	107,50(6)	Cu – P – C (Phenylringe)		C – C – C (Phenylringe)	
P1 – Cu – C/N	109,13(6)	111,36(8)° – 119,02(8)°		118,1(3)° – 121,0(3)°	
P1 – Cu – N/C	109,54(6)	P – C – C (Phenylringe)		H – C – C (Phenylringe)	
P1 – Cu – P2	110,02(2)	116,9(3)° – 124,7(3)°		114(3)° – 127(3)°	

3.3.3 Diskussion der Struktur von $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$

$[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ ist aus $[Cu(PPh_3)_2CN]$-Einheiten aufgebaut, die zu einem Ring zusammengelagert sind. In den $[Cu(PPh_3)_2CN]$-Molekülen ist Cu nahezu ideal tetraedrisch von zwei P- und je einem C- und N-Atom umgeben. Die beiden letzten Atomlagen sind statistisch mit N- und C-Atomen besetzt, da es in der Strukturverfeinerung nicht möglich war, zwischen den beiden Atomsorten zu unterscheiden. Die jeweiligen verfeinerten Besetzungsverhältnisse für eine Lage innerhalb der Fehlergrenzen liegen für jede Atomsorte bei 0,5. Diese Beobachtung deckt sich auch mit den entsprechenden Abständen, die von Cu aus zu den beiden Atomlagen bestimmt worden sind. Sie betragen 202,4(2) pm für Cu – C/N und 202,8(2) pm für Cu – N/C, sind also innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Setzt man nun für eine typische Cu – N-Bindung einen Wert von 200 – 210 pm an [105] [106] und geht für eine typische Cu – C-Bindung von 190 – 200 pm für tetraedrische Koordination aus [107] [23] [108], so stellt ein Wert von 202 pm nahezu den Mittelwert der vorgenannten Abstände dar. Jedoch sind auch Cu – N-Abstände bekannt, die unter 200 pm liegen. So betragen sie in den Verbindungen $[Cu(PPh_3)_3][Cr(CO)_5CN]$ und $[Cu(PPh_3)_3][W(CO)_5CN]$ 199,9 bzw. 198,7 pm [109] oder in $[Cu(PPh_3)_2SCN]_2$ [110] wird ein Wert von 198,4 pm festgestellt. Noch kleinere Werte werden in $CuCN \cdot H_2O$ mit 186 – 206 pm [111] beobachtet. Diese

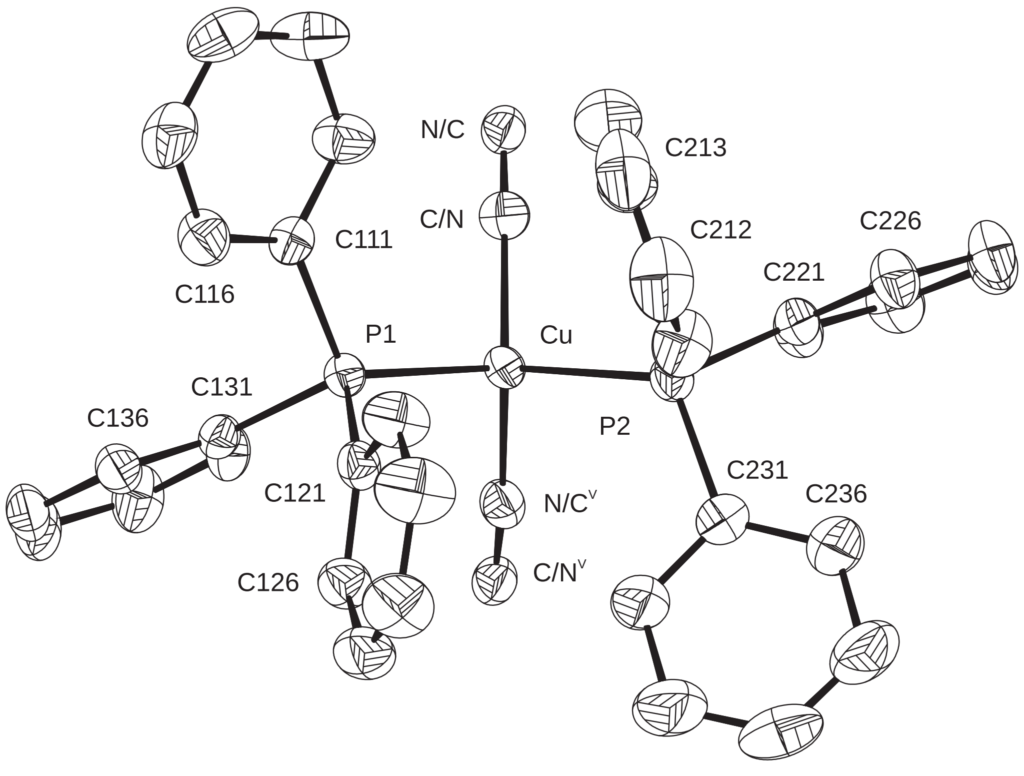

Abbildung 44: Das $[Cu(PPh_3)_2]$-Molekülfragment in $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$. Zusätzlich ist die nächste Umgebung durch N- und C-Atome dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.
Symmetrieoperation V: $x - y, y - 1, -z + 1$

Werte machen deutlich, daß sich die Wertebereiche für Cu – N- und Cu – C-Bindungen überlappen, was zur Folge hat, daß anhand der Abstände keine sichere Aussage getroffen werden kann, welcher Typ von Bindung vorliegt. Erschwerend kommt hinzu, daß bedingt durch die Anzahl an Elektronen von N und C die Streubeiträge der beiden Atomsorten ähnlich sind, so daß eine röntgenographische Unterscheidung nur sehr schwer möglich ist. Die Cu – P-Abstände bewegen sich mit 231,4 – 234,4 pm in dem Rahmen, der auch für ähnliche Verbindungen gefunden wird [109]. Die Winkel um Cu liegen alle sehr dicht am idealen Tetraederwinkel (Tabelle 29). Die Abstände und Winkel innerhalb der PPh_3-Gruppen bewegen sich in dem Rahmen, der auch für andere Verbindungen dieses Typs gefunden wird.

Sechs $[Cu(PPh_3)_2CN]$-Einheiten sind, bedingt durch die ambidentate Natur des Cyanidliganden, zu einem Ring zusammengelagert, welcher in Abbildung 45 dargestellt ist. Aus ihr ist ersichtlich, daß der Ring im Blick entlang [001] fast regelmäßig sechseckig ist. Sein Durchmesser beträgt etwa 1000 pm. Der Winkel zwischen drei nebeneinanderliegeden Cu-Atomen beträgt 110,8°, die (Cu–C–N–Cu)-Gruppierung ist mit Winkeln von 176,1 und 179,4° nahezu linear. Eine hexamere ringförmige Verknüpfung von tetraedrisch koordinierten Teilchen durch lineare Bindungen legt, ähnlich wie bei der Verbindung $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$, einen Vergleich mit einem einfachen Kohlenwasserstoffgerüst nahe. Betrachtet man den Ring von der Seite, wie in Abbildung 46 dargestellt, so sind die Parallelen mit einem Cyclohexanmolekül offensichtlich. Wenn die Cu-Atome die entsprechenden C-Atome des Cyclohexans darstellen und die C- N-Gruppe für die C- C-Bindung steht, so ist ein in der typischen energetisch bevorzugten Sesselform vorliegender Ring zu erkennen. Im Cyclohexan beträgt der Bindungswinkel zwischen drei benachbarten C-Atomen 111,5° [112] und ist damit vergleichbar mit dem oben angegebenen Wert für den Winkel unter den Cu-Atomen. Desweiteren können die PPh_3-Gruppen für die H-Atome des Cyclohexans stehen. In Abbildung 47 ist eine komplette $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$-Einheit dargestellt. Zu erkennen ist, daß der $[CuCN]_6$-Ring nach außen und nach innen vollständig mit PPh_3-Gruppen umgeben ist. In der Elementarzelle, welche in Abbildung 48 wiedergegeben ist, sind die $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$-Einheiten in Stapeln entlang [001] angeordnet. Der kürzeste C – C-Abstände zwischen zwei Molekülen beträgt 381 pm.

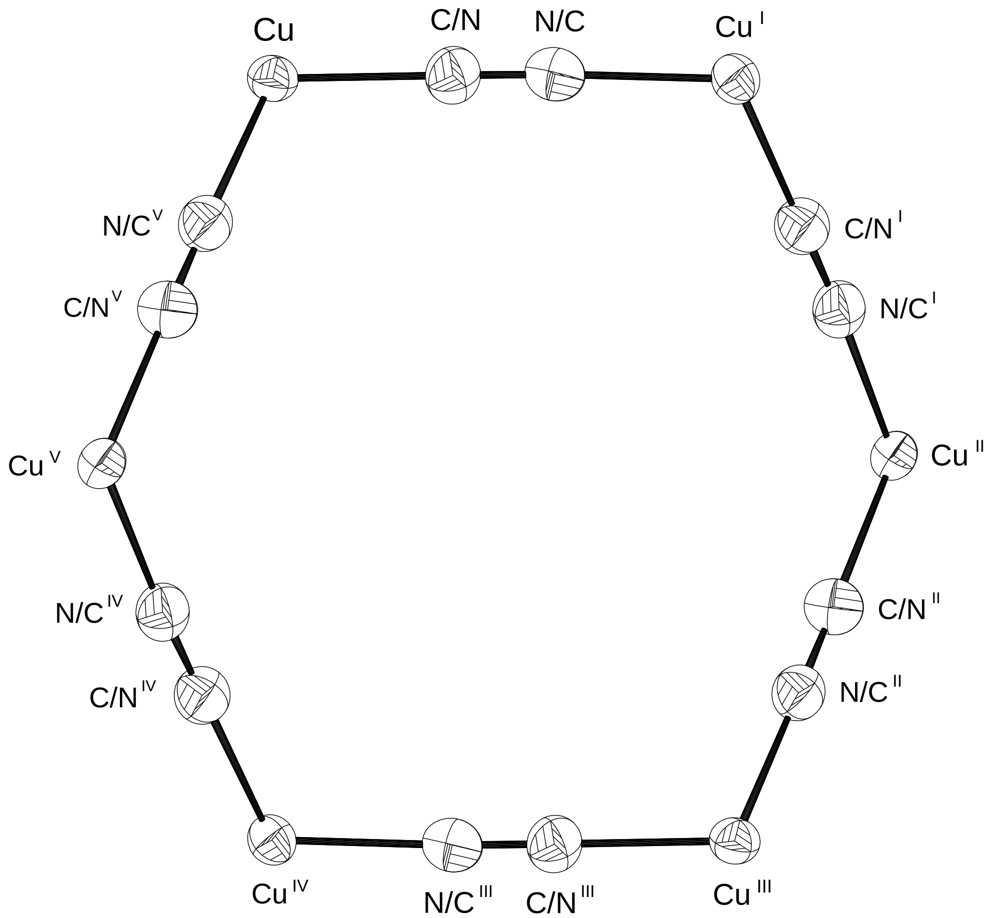

Abbildung 45: Die $[CuCN]_6$-Einheit in $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

Symmetrieoperationen: I : $x+1, -x+y+1, -z+1$ **II** : $-x+y+2, -y+1, z$
III : $-x+2, -y, -z+1$ **IV** : $-x+1, x-y-1, z$ **V** : $x-y, y-1, -z+1$

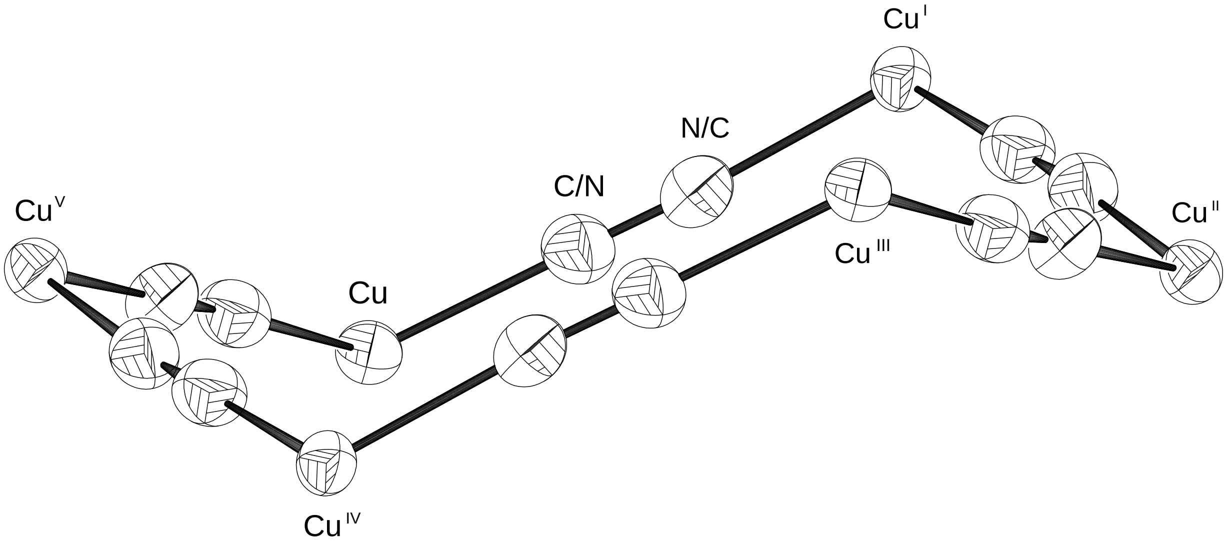

Abbildung 46: Die $[CuCN]_6$-Einheit von $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ in einem Blick von der Seite. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.
Die Symmetrieoperation sind Abbildung 45 zu entnehmen.

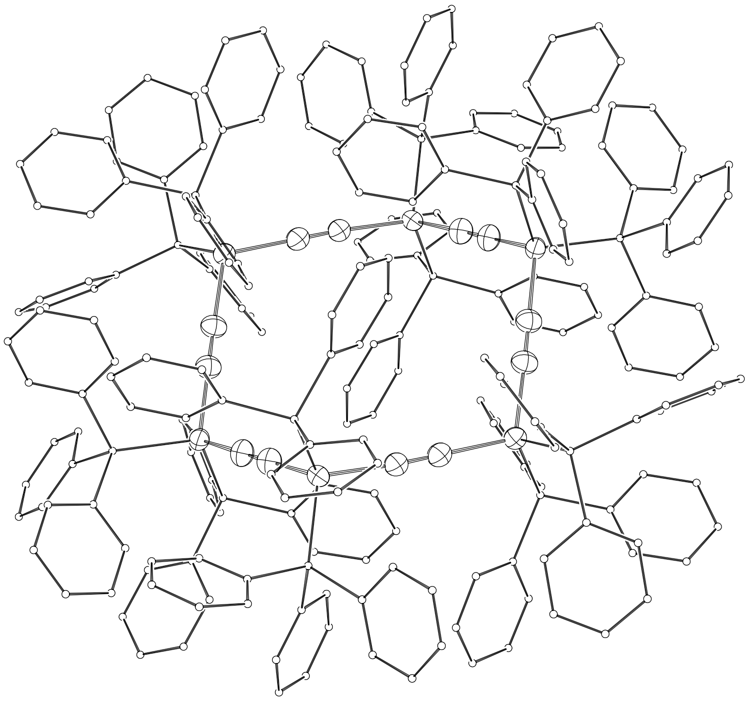

Abbildung 47: Die $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$-Einheit in $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$. Die Atome der PPh_3-Gruppen sind mit stark verkleinerten Radien dargestellt.

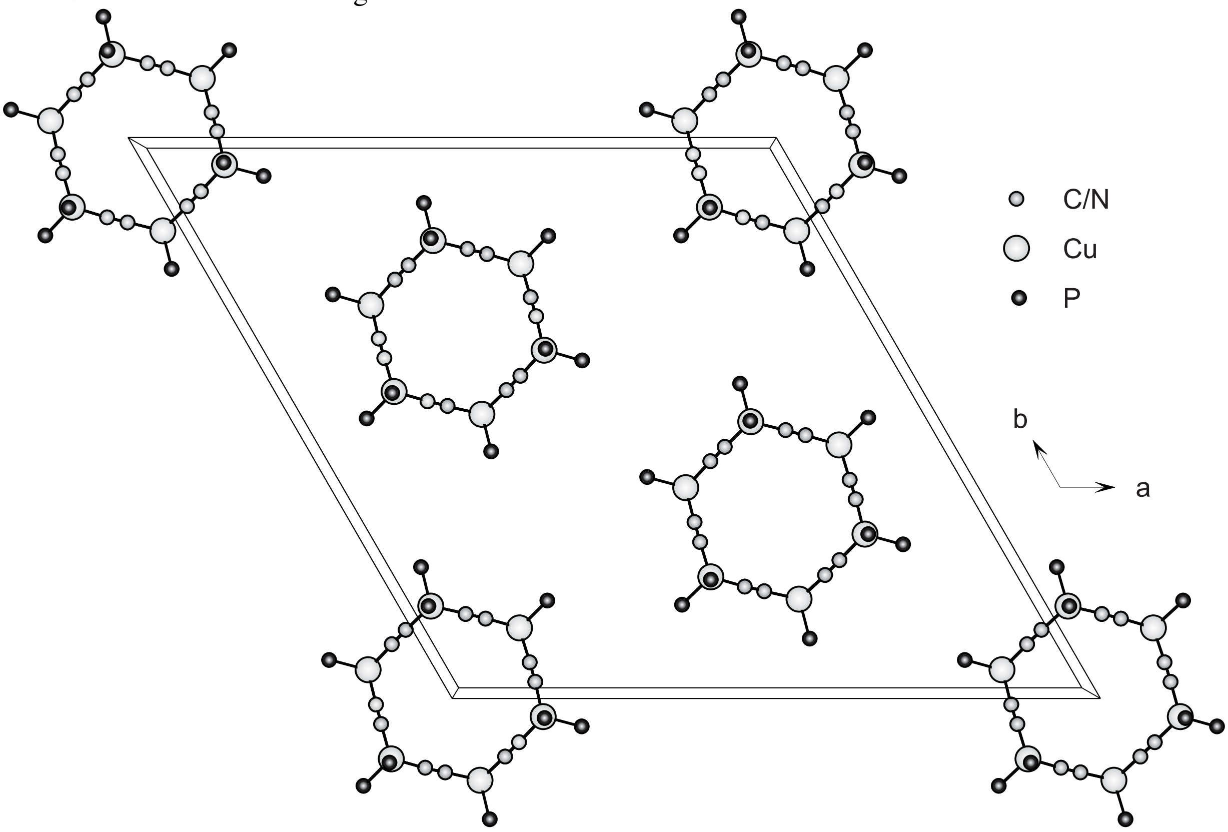

Abbildung 48: Darstellung der Elementarzelle von $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ in einem Blick entlang [001]. Die Atome sind mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen. Die C-Atome der Phenylgruppen sind nicht dargestellt.

3.4 Die Struktur von $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$

Wie in Kapitel 3.3 beschrieben, wurde $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ und das Nebenprodukt $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ bei der Umsetzung von $[Cu(PPh_3)_3Cl]$ und $K[Ag(CN)_2]$ erhalten.

3.4.1 Darstellung von $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$

Zur Darstellung wurde, wie bei der Synthese von $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ beschrieben, $[Cu(PPh_3)_3Cl]$ mit $K[Ag(CN)_2]$ gemäß Gleichung 10 umgesetzt.

$$\begin{gathered} 2\ K[Ag(CN)_2] + 2\ [Cu(PPh_3)_3Cl] \longrightarrow \\ [(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2][Ag(CN)_2] + 2\ KCl + AgCN + 2\ PPh_3 \end{gathered} \tag{10}$$

Hierzu wurden 150 mg (0,75 mmol) $K[Ag(CN)_2]$ in 20 ml H_2O gelöst und in einen verschließbaren Glaszylinder gegeben. Hierauf wurde vorsichtig 10 ml eines Gemisches bestehend aus je 5 ml H_2O und THF geschichtet. Anschließend wurde darauf eine Lösung von 664 mg (0,75 mmol) $[Cu(PPh_3)_3]Cl$ in 30 ml eines Gemisches aus 20 ml CH_3CN und 10 ml THF vorsichtig geschichtet.

Nach etwa vier Wochen waren an der Phasengrenze neben dünnen, nadelförmigen Kristallen von $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ (Kap. 3.3) auch dünne, plattenförmige, leicht grünliche Kristalle von $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ zu beobachten.

3.4.2 Strukturbestimmung von $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$

Durch die Darstellungsmethode konnte erwartet werden, daß die erhaltenen Kristalle weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich waren, so daß etwaige Vorsichtsmaßnahmen bei ihrer Handhabung nicht notwendig waren. Eine Zersetzung außerhalb der Mutterlauge unter Lösungsmittelabgabe war aber nicht auszuschließen. Um dieser vorzubeugen, wurden die Kristalle deshalb wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für naßchemisch gewonnene Produkte beschrieben präpariert. Die Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung wurde mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen sichergestellt. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessungen 0,20 mm $\times$ 0,44 mm $\times$ 0,68 mm. Filmaufnahmen ergaben keine höhere Lauegruppe als $\bar{1}$. Es wurden keine systematischen Auslöschungen beobachtet. Von den möglichen Raumgruppen $P\,1$ oder $P\,\bar{1}$ bestätigte sich letztere durch den Verlauf der Strukturverfeinerung. Ein Strukturlösungsansatz konnte mit den Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS 97 gewonnen werden. Diesem waren die Lagen der Schweratome und einiger P-Atome zu entnehmen. Der Lösungsansatz wurde anschließend über Differenzfouriersynthesen vervollständigt und mit Hilfe des Programmes SHELXL 97 nach dem

Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Der Datensatz wurde zusätzlich mit dem Programm HABITUS einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen. Außer den Wasserstoffatomen wurden alle anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden mit der geometrischen Restriktion eines konstanten C – H-Abstandes von 93 pm und einer für die Hybridisierung im Phenylring idealen Winkelgeometrie rechnerisch in die Strukturverfeinerung einbezogen. Ihr äquivalenter Temperaturkoeffizient wurde auf 1,2-fache des Wertes des entsprechenden Kohlenstoffatoms festgelegt. Bedingt durch die Lage des Inversionszentrums in der Mitte der C – N-Bindung der beiden verbrückenden Cyanidgruppen mußten die Lagen der entsprechenden Atome jeweils mit einem Besetzungsfaktor von 0,5 für die N- und C-Atome verfeinert werden. Die kristallographischen Daten und die Angaben zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 30 aufgeführt.

Tabelle 30: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$C_{75}H_{60}AgCu_2N_3P_4$	
Gitterkonstanten	a = 1349,9(2) pm	$\alpha = 96{,}60(2)^\circ$
	b = 1351,5(2) pm	$\beta = 103{,}66(2)^\circ$
	c = 2099,3(3) pm	$\gamma = 101{,}36(2)^\circ$
Zellvolumen	$3596{,}0(2) \cdot 10^6\,pm^3$	
Zahl der Formeleinheiten	Z = 2	
Dichte (berechnet)	$1{,}265\,g \cdot cm^{-3}$	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\,\bar{1}$ (Nr. 2)	
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K	
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-$K_{\bar{\alpha}}$; $\lambda = 71{,}073$ pm	
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor	
Meßbereich; Abtastung	$4{,}3^\circ \leq 2\theta \leq 52{,}0^\circ$	
Zahl der gemessenen Reflexe	26262	
davon systematisch ausgelöscht	0	
Auslöschung verletzende Reflexe	0	
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	12935; 4,50%	
Zahl der verfeinerten Parameter	766	
Verhältnis Reflexe : Parameter	16,9	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 9{,}9\,cm^{-1}$	
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 8 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}	
Gütefaktoren $^{a)}$	$wR(F^2) = 22{,}41\%$	
	$R(\|F\|) = 11{,}02\%$ für alle Reflexe	
	$R(\|F\|) = 6{,}73\%$ für 7482 Reflexe mit $F > 4\sigma F$	
Maximale und minimale Restelektronendichte $[e/10^6 pm^3]$	$+1{,}77$ / $-1{,}24$	

a) $$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\Sigma(w(F_o^2)^2}}; \quad R(|F|) = \frac{\Sigma||F_o| - |F_c||}{\Sigma|F_o|}$$

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (\mathbf{0{,}1438} \times P)^2 + \mathbf{0} \times P)^{-1}; \quad P = (\tfrac{1}{3}\ (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \tfrac{2}{3} \times F_c^2)$$

Tabelle 31: Ausgewählte Abstände [pm] in $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Cu1 – P1	226,2(1)	Cu2 – P3	228,9(2)	C1 – N1	114(1)
Cu1 – P2	226,7(2)	Cu2 – P4	233,3(2)	C2 – N2	113,1(9)
Cu1 – N2	201,2(6)	Cu2 – N1	198,5(7)	P – C(Phenylringe)	
Cu1 – C/N1	196,1(6)	Cu2 – C/N2	195,4(6)	182,9(7) pm – 185,7(8) pm	
C/N1 – C/N1	115(2)	C/N2 – C/N2	117(2)	C – C(Phenylringe)	
Ag – C1	198,4(8)	Ag – C2	198,3(7)	133(2) pm – 145(2) pm	

Tabelle 32: Ausgewählte Winkel [°] in $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.
Symmetrieoperationen I: $-x+2, -y, -z+1$; **II:** $-x+3, -y+2, -z+1$.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
P1 – Cu1 – C/N1	109,5(2)	P4 – Cu2 – C/N2	114,3(3)	Cu1 – N2 – C2	164,4(7)
P1 – Cu1 – N2	112,7(2)	P4 – Cu2 – N1	104,8(3)	Cu – P – C	
P2 – Cu1 – C/N1	107,7(2)	P4 – Cu2 – P3	115,06(8)	111,5(2)° – 119,0(3)°	
P2 – Cu1 – N2	105,2(2)	N1 – Cu2 – C/N2	106,8(4)	P – C – C (Phenylringe)	
P1 – Cu1 – P2	120,26(6)	Cu2 – C/N2 – C/N2^{II}	174(2)	115,5(6)° – 126,3(7)°	
N2 – Cu1 – C/N1	99,5(3)	C1 – Ag – C2	173,4(4)	C – P – C (Phenylringe)	
Cu1 – C/N1 – C/N1^{I}	174,5(8)	Ag – C1 – N1	170,6(9)	99,8(4)° – 106,7(4)°	
P3 – Cu2 – C/N2	109,3(3)	Ag – C2 – N2	178,6(7)	C – C – C (Phenylringe)	
P3 – Cu2 – N1	105,9(3)	Cu2 – N1 – C1	172,0(8)	115(2)° – 127(2)°	

3.4.3 Diskussion der Struktur von $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$

Die Struktur ist aus einem eindimensional unendlichen $[(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2][Ag(CN)_2]$-Strang, der aus einer $[(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2]$- und einer $[Ag(CN)_2]$-Einheit besteht, aufgebaut. In dieser ist Ag linear von zwei Cyanidgruppen koordiniert. Die entsprechenden Ag – C-Abstände betragen 198,4 und 198,3 und sind innerhalb der Fehlergrenzen (Tabelle 31) als gleich anzusehen. Im Vergleich zu anderen Dicyanoargentaten, wie $[N(PPh_3)_2]SnPh_3Cl[Ag(CN)_2]$ [57], $[N(PPh_3)_2][Ag(CN)_2]$ [102] oder $[Ni(en)_3][Ag(CN)_2]_2$ [103], sind die vorliegenden Abstände am unteren Ende des Wertebereiches der Ag – C-Abstände einzuordnen. Vergleichbar kurze Bindungslängen finden sich bei $Na[Ag(CN)_2$ [24] mit 200,9 pm. Die C – N-Bindungslängen sind zu 114 und 113,9 pm bestimmt worden und liegen hiermit im Bereich, der ebenfalls in den oben genannten Verbindungen gefunden wird. Wie anhand Abbildung 49 und den entsprechenden Werten aus Tabelle 32 zu entnehmen ist, liegt das $Ag(CN)_2$-Teilchen nicht als lineare Einheit, sondern deutlich gebogen vor. Die größeren Abweichungen von 180° sind aber nur in dem Ligand, der von C1 und N1 gebildet wird, zu beobachten. Zusätzlich unterscheiden sich die äquivalenten Temperaturfaktoren der Atome der beiden Cyanidliganden merklich. Für C1 und N1 betragen sie 7,3 und 6,6 [10^4pm^2], wohingegen für C2 und N2 nur Werte von 5,3 und 5,2 [10^4pm^2] ermittelt wurden. Diese Ungleichmäßigkeit der Temperaturfaktoren der einzelnen Atome der beiden Liganden wird auch in der Struktur von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (Kap. 3.2) beobachtet. In beiden Verbindungen finden sich die größeren Werte der äquivalenten Temperaturfaktoren in dem Liganden, in denen die stärkeren Abweichungen der entsprechenden Winkel von 180° zu finden sind.

Die N-Atome beider Cyanidliganden werden über kovalente N – C-Bindungen von je einer $[Cu(PPh_3)_2]$-Gruppe koordiniert. Die entsprechenden Abstände betragen 198,5 und 201,2 pm. Sie liegen damit noch unter den Werten, die in der Verbindung $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ (Kap. 3.3) für ähnliche Abstände gefunden worden sind. Dort ist aber der Abstand zu Atomlagen ermittelt worden, die statistisch mit einem jeweiligen Besetzungsfaktor von 0,5 mit C- und N-Atomen besetzt waren. Hier stellt sich nun die Frage, ob auch in der vorliegenden Verbindung die beiden Cyanidliganden, die Ag mit Cu1 bzw. Cu2 verbrücken, nicht auch statistisch mit N- und C-Atomen besetzt sind. Für die statistische Besetzung würden die Abstän-

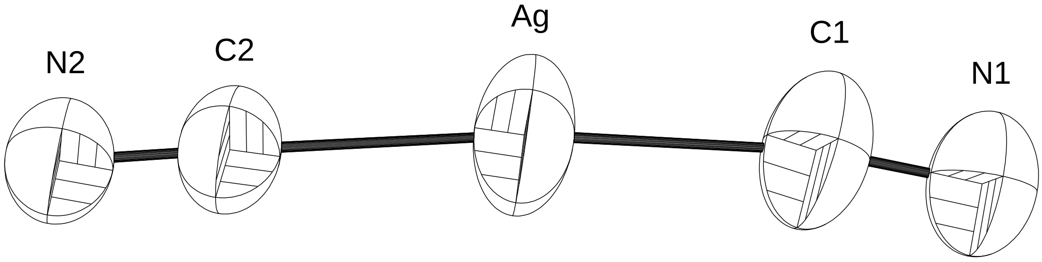

Abbildung 49: Das $[Ag(CN)_2]$-Molekül. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 %.

de sprechen. In den meisten Fällen werden Cu – N-Bindungslängen gefunden, die größer als 200 pm [105] [106] sind. Ein kleinerer Wert würde eher für eine stärkere Besetzung der beiden N-Lagen mit C-Atome sprechen, da Cu – C-Bindungslängen in den überwiegenden Fällen im Bereich von 190 – 200 pm zu finden sind. Jedoch sind wie in Kapitel 3.3 erläutert, bedingt durch die große Spannweite und die Überlappung der Wertebereiche der Cu – N- bzw. Cu – C-Bindungen, Aussagen über eine eventuelle Mischbesetzung kaum möglich. Auch wenn bei beiden Cu – N-Bindungen die Abstände eine Mischbesetzung implizieren könnten, so sprechen die entsprechenden Abstände am anderen Ende der verbrückenden Cyanidliganden deutlich für die vorliegende Besetzung der Atomlagen innerhalb der beiden Liganden. Die dort bestimmten Ag – C-Bindungslängen sind kleiner als in den meisten anderen Verbindungen, so daß eine teilweise Besetzung der Kohlenstofflagen mit Stickstoff unwahrscheinlich ist. Bei einer Mischbesetzung wären weitaus größere Abstände von bis zu 220 pm, wie sie in $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$ (Kap. 2.6) oder $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$ (Kap. 2.7) beobachtet werden, zu erwarten. Desweiteren müßte bei einer vorliegenden Mischbesetzung die vorliegende Verbindung wenigstens teilweise als $[AgCu(CN)_2(PPh_3)_2]^1_\infty$ mit einem $[Cu(CN)_2(PPh_3)_2]^-$-Anion beschrieben werden. Entsprechendene Vertreter des anionischen Verbindungstypes $Y[CuLCN_2]$ mit L = beliebiger Ligand und Y = beliebiges Kation sind noch nicht oft beschrieben worden. Einige der wenigen Beispiele sind $NEt_4[Cu(dmph)(CN)_2] \cdot 3\,H_2O$ [113] oder $[Cu(phen)CN][Cu(phen)(CN)_2] \cdot 5\,H_2O$ [114]. Die Winkel um die N-Atome weichen mit 172,0 und 164,4° zwar merklich von linearer Koordination ab, die Abweichung ist aber nicht so extrem wie in der Verbindung $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (Kap. 3.2).

Die beiden Cu-Atome sind verzerrt tetraedrisch von je zwei P- einem N- und einer C/N-Atomlage umgeben, wobei letztere jeweils zur Hälfte mit N- und C-Atomen besetzt ist. Cu1 bildet Cu –P-Bindungen von 226,2 und 226,7 pm, Cu2 welche von 228,9 und 233,3 pm aus. Diese Werte sind im Vergleich zu den entsprechenden Abständen in $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ (Kap. 3.3) oder $[\{Cu(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\,CH_3CN$ (Kap. 3.6) marginal kürzer. Die Abstände zu C/N1 und C/N2 sind zu 196,1 und 195,4 pm bestimmt worden. Sie liegen damit um ca. 6 pm unter den Werten, die für vergleichbare Bindungen in $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ (Kap. 3.3) ermittelt worden sind. Ein Grund hierfür könnte indirekt in den Winkeln liegen, die die Cu-Atome mit den entsprechenden Atomen einschließen. In der vorliegenden Verbindung betragen sie 99,5 und 106,8° und sind somit etwa 6 bzw. 13° kleiner als der entsprechende Wert bei $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ (Kap. 3.3). Der große Winkel war dort in der Notwendigkeit begründet, den sechsgliedrigen Ring zu bilden. Hier ist keine Ringbildung zu beobachten. Die entsprechenden Winkel bewegen sich in dem Bereich, der auch für andere Verbindungen wie $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (Kap. 3.2), $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\,CH_3CN \cdot H_2O$ (Kap. 4.1) oder $[\{Cu(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\,CH_3CN$ (Kap. 3.6) zu finden ist. Nun ist wie bei der Verbindung $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (Kap. 3.2) beschrieben, eine Korellation zwischen

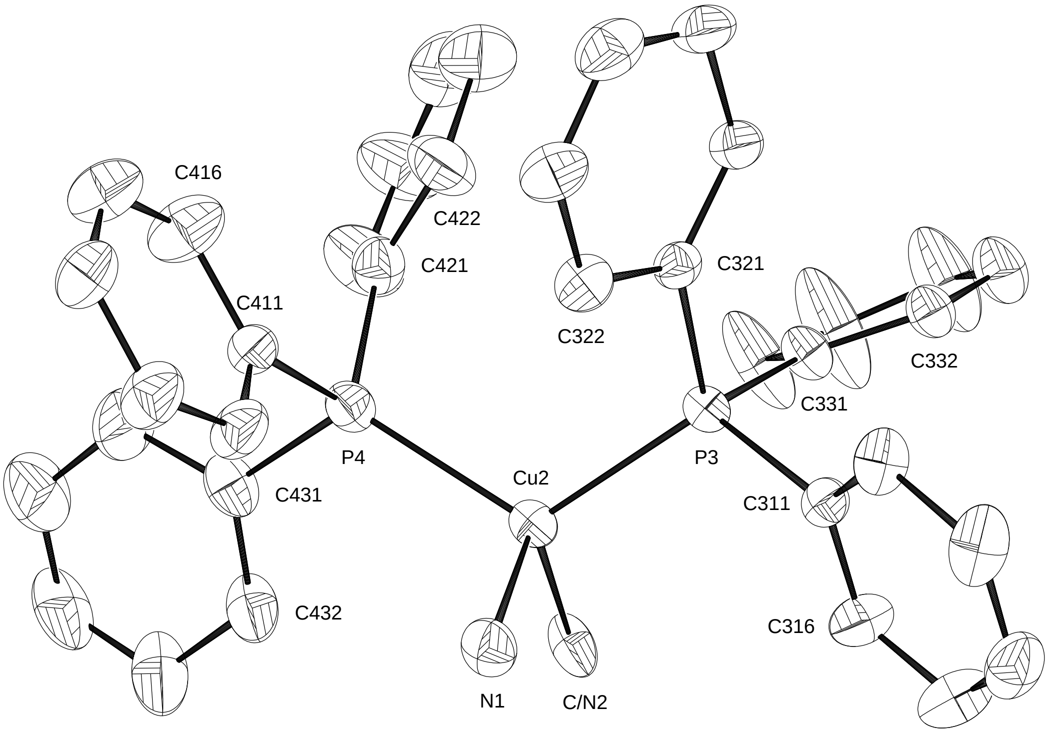

Abbildung 50: Das $[Cu(PPh_3)_2]$-Molekülfragment mit Cu1 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N- bzw. C-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

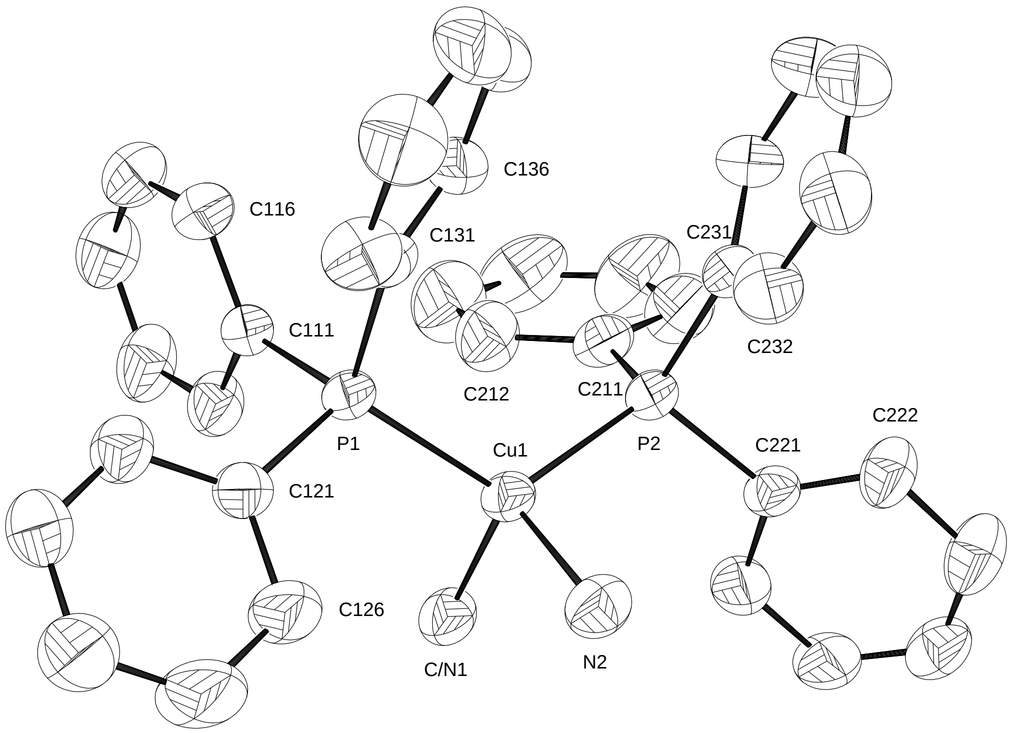

Abbildung 51: Das $[Cu(PPh_3)_2]$-Molekülfragment mit Cu2 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N- bzw. C-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %.

stark von üblichen Werten abweichenden Winkeln und verhältnismäßig kleinen bzw. großen Abständen unter den Atomen festzustellen, welche die entsprechenden Winkel aufspannen. Für die vorliegende Verbindung könnte diese Hypothese den merklich größeren Cu – C/N-Abstand erklären. Die entsprechenden anderen Winkel um die Cu-Atome zeigen die auch in anderen Verbindungen dieser Arbeit zu erkennende Separierung der Winkel, wobei bei Cu2 die Grenzen, wie aus Tabelle 32 zu entnehmen ist, nicht mehr klar gezogen sind. Desweiteren fällt auf, daß Cu2 und seine Umgebung röntgenographisch merklich schlechter bestimmt ist, was sich in deutlich größeren Temperaturfaktoren als auch größeren Fehlern bei den Abständen und Winkeln bemerkbar macht. Diese vergrößerten Temperaturfaktoren setzen sich wie oben schon beschrieben auch in dem von C1 und N1 gebildeten Cyanidliganden des $[Ag(CN)_2]$-Teilchens fort.

Die Verknüpfung der $[Ag(CN)_2]$-Einheiten ist in Abbildung 52 wiedergegeben. Deren N-Atome bilden je eine Verknüpfung zu zwei Cu-Atomen Cu1 und Cu2. Die tetraedrische Koordination vervollständigen, außer jeweils zwei PPh_3-Gruppen, zusätzlich je ein Atom der verbrückenden Cyanidgruppe C/N1 und C/N2. Im Zentrum der C – N-Bindung befindet sich ein Inversionszentrum, welches die Cyanidgruppe vervollständigt. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, daß die Atomlagen von C/N1 und C/N2 statistisch verteilt mit einem jeweiligen Besetzungsfaktor von 0,5 mit N- und C-Atomen besetzt sein müssen. Dieselbe Konstellation findet sich in der Struktur von $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$ (Kap. 2.7). Es resultiert somit eine eindimensional unendliche kettenförmige Struktur, deren Aussehen einer Rechteckwelle gleicht. Die parallel zueinander stehenden $[Ag(CN)_2]$-Gruppen werden durch näherungsweise senkrecht dazu angeordnete $[(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2]$-Moleküle verbunden. Die ganze Kette liegt nicht, wie bei $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (Kap. 3.2), in einer Ebene, sondern nach je zwei $[Ag(CN)_2]$-Gliedern sind die nächsten beiden vertikal versetzt. Dies zeigt sich im Diederwinkel, den je vier in der Kette folgende Cu-Atome mit 60,4° einschließen. Bei $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (Kap. 3.2) betrug der vergleichbare Winkel nur 4,6°. Die Abfolge der einzelnen Baueinheiten in der Kette macht ein Problem bei der Angabe der Formel für die Verbindung deutlich. In der asymmetrischen Einheit kommt auf eine formell

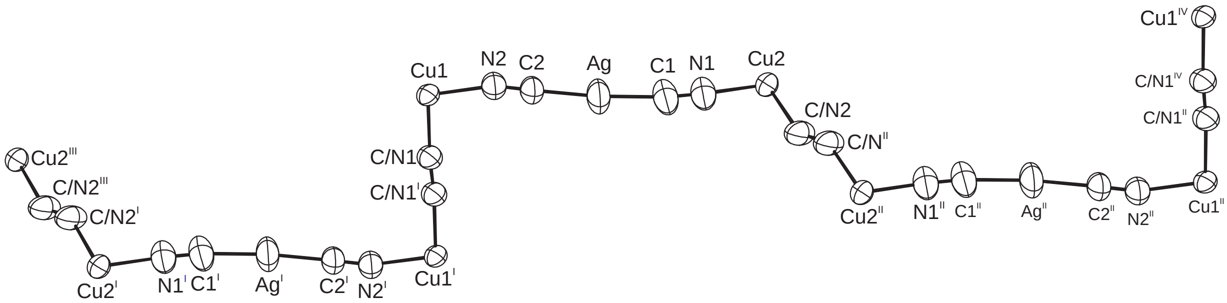

Abbildung 52: Die Verknüpfung der $[Ag(CN)_2]$-Einheiten durch Cu1, Cu2 und die Cyanidgruppen. **Symmetrieoperationen: I:** $-x+2, -y, -z+1$; **II:** $-x+3, -y+2, -z+1$; **III:** $x-1, y-1, z-1$; **IV:** $x+1, y+1, z+1$.

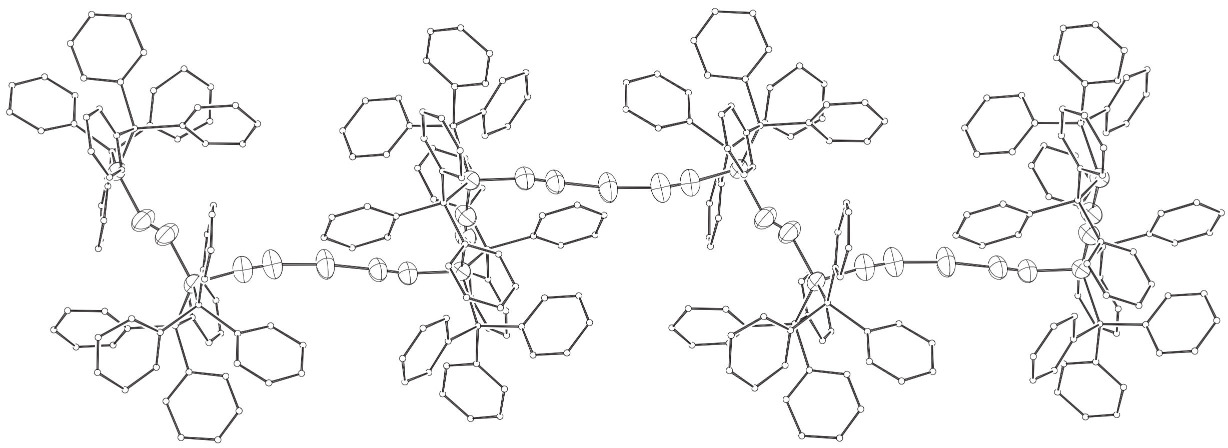

Abbildung 53: Die $[\{Cu(CN)Cu\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$-Kette mit den PPh_3-Gruppen. Der gewählte Ausschnitt entspricht dem in Abbildung 52. Die Atome der PPh_3-Gruppen sind mit stark verkleinerten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

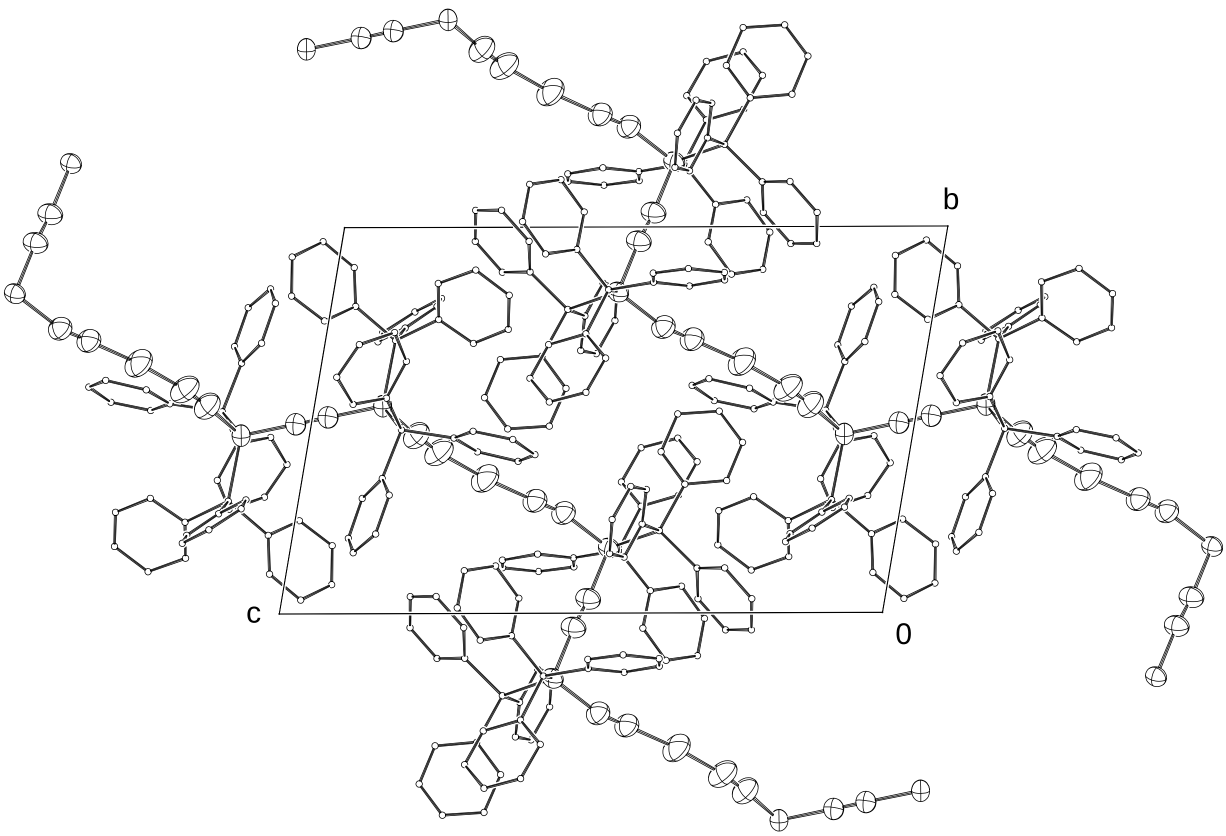

Abbildung 54: Die Elementarzelle von $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ in Blick auf die $b-c$-Ebene. Die Atome der PPh_3-Gruppen sind mit stark verkleinerten Radien dargestellt.

einfach negativ geladene $[Ag(CN)_2]$-Gruppe je zwei formell positive $[Cu(PPh_3)_2]$-Moleküle. Da diese symmetriebedingt aber als $[(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2]$-Moleküle vorliegen, zählt jede Gruppe nur zur Hälfte in der Angabe der Formel in der asymmetrischen Einheit, so daß die Formel für die Verbindung anstatt $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ besser als $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPH_3)_2\}_{2/2}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ angegeben werden sollte.

Abbildung 53 zeigt die Kette mit den zusätzlich dargestellten PPh_3-Gruppen. Zu erkennen ist, daß durch die $[Ag(CN)_2]$-Gruppen eine Lücke zwischen den von Cu1 und Cu2 gebildeten $[Cu(PPh_3)_2]$-Einheiten entsteht. So beträgt der jeweils kleinste Abstand zwischen C-Atomen von jeweils gegenüberliegenden PPh_3-Gruppen ca. 450 pm. In der Verbindung $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ beträgt der vergleichbare Abstand etwa 370 pm, da dort durch die ekliptische Anordnung der PPh_3-Gruppen diese näher zusammenrücken. Dagegen wird zwischen den zentrosymmetrischen $[(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2]$-Molekülen mit etwa 350 pm eine deutlich kleinere Lücke ermittelt. Diese ist vergleichbar mit den jeweiligen Werten in $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$ (Kap. 2.6), die bei 370 pm liegen. In derselben Größenordnung liegt der Abstand zwischen C-Atomen von jeweils benachbarten Strängen. Deutlicher sind die Lücken in der Darstellung der Elementarzelle zu erkennen (Abbildung 54). Es sind schichtartige Anhäufungen von PPh_3-Gruppen, die durch Streifen getrennt werden, in denen keine Liganden zu finden sind. Die Schichten sind annähernd parallel [011] angeordnet. Die Hohlräume geben Grund zur Annahme, daß dort Lösungsmittelmoleküle vorhanden sein könnten. Die für eine Struktur, die fast nur aus Leichtatomen besteht, relativ hohe Restelektronendichte (Tab. 30) bestärkte zunächst diese Vermutung. Jedoch liegen in der Differenzfouriersynthese alle in Frage kommenden Peaks in der Nähe von Schweratomen, so daß die Existenz eines Lösungsmittelmolküls anhand der vorliegenden Verfeinerung ausgeschlossen werden kann.

Abbildung 55 zeigt ein Vergleich von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (a) (Kap. 3.2), der Verbindung von WHITE et al. [1] (b) und $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (c) in einer Darstellung der jeweiligen Grundgerüste. Alle drei Verbindungen weisen denselben Grundaufbau auf. Die Unterschiede zwischen den ersten beiden sind schon in Kapitel 3.2 dargestellt worden. Sie lassen sich beide von einem einfachen aliphatischen Kohlenwasserstoffgerüst ableiten und unterscheiden sich nur in der jeweiligen Stellung der PPh_3-Gruppen zueinander. Die Verbindung $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (c) ist, obwohl vollkommen verschieden, von den beiden vorher genannten ableitbar. Reduziert man die $Ag(CN)_2$- und die CN-Gruppen jeweils auf aliphatische C – C-Bindungen, so liegen die PPh_3-Gruppen, die von einer $Ag(CN)_2$-Einheit getrennt werden, in einer fast idealen gestaffelten Konformation vor, was die entsprechenden Diederwinkel von 60,4° verdeutlichen. Die PPh_3-Gruppen in der $[(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2]$-Einheit liegen symmetriebedingt ebenfalls in gestaffelter Konformation vor. Würde die Kette in einer Ebene liegen, so müßten wie bei $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ alle durch $Ag(CN)_2$ getrennten PPh_3-Gruppen in einer ungünstigen ekliptischen Form vorliegen. Dadurch daß jeweils zwei Glieder der Kette immer gegeneinander versetzt liegen, wird die energetisch günstige Form er-

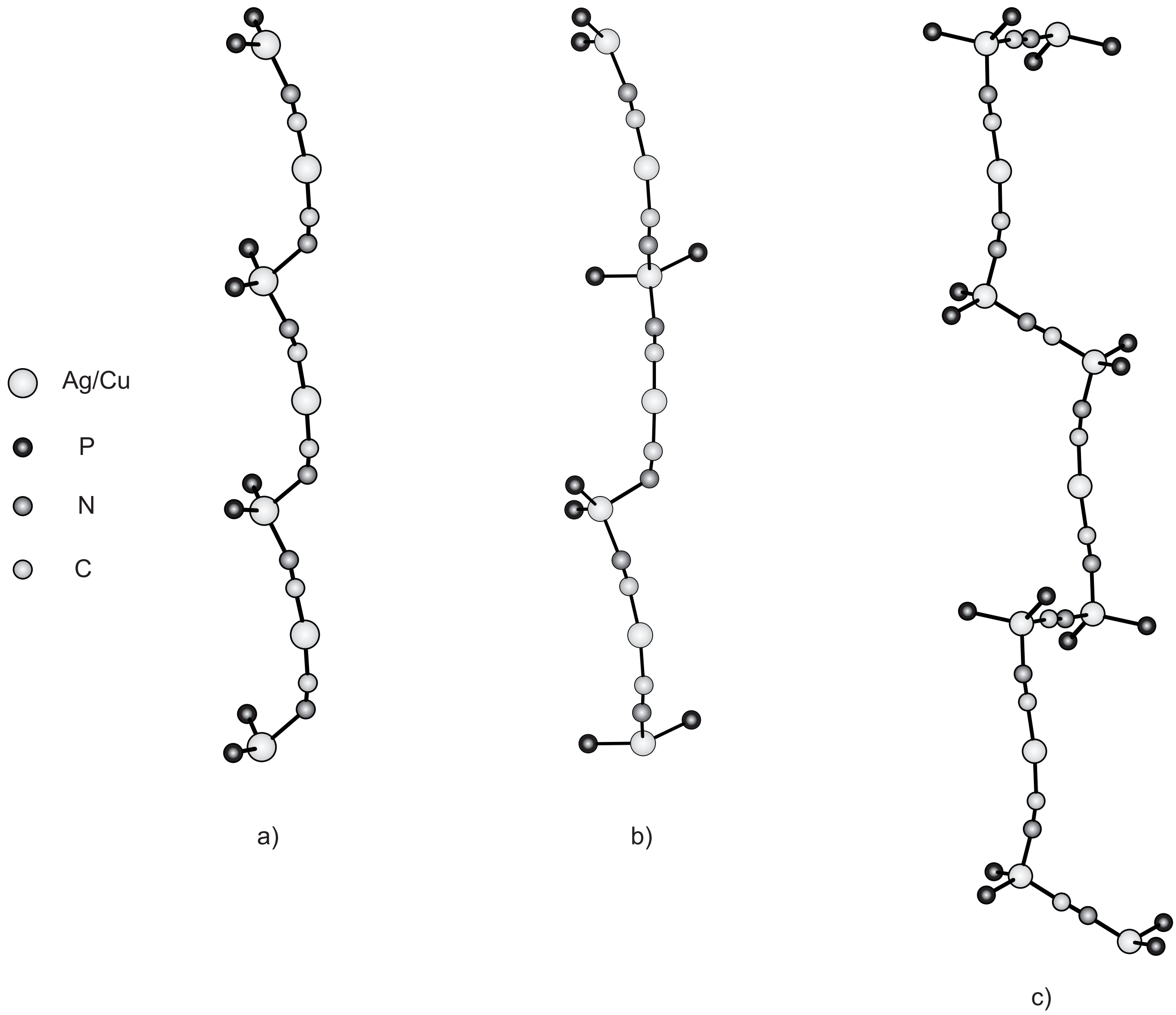

Abbildung 55: Vergleich der Grundgerüste von a) $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$, b) $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ von White et al.[1] und c) $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$.

möglicht. Wie aus Abbildung 55 zu entnehmen ist, ähnelt die Anordnung der Liganden bei der vorliegenden Verbindung nicht der von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$, sondern mehr der isostrukturellen Variante von WHITE. Da bei den beschriebenen Verbindungen ihre Verwandtschaft offensichtlich ist, soll im folgenden versucht werden, eine Struktursystematik herzuleiten. Hierzu dient Abbildung 56, in der die Verbindungen $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$, $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ (Kap. 3.3) und $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (Kap. 3.2) aus einer gemeinsamen Urverbindung heraus entwickelt werden sollen. Als Ausgangspunkt dient die Verbindung $[Ag(SbPPh_3)_2]CN$, dargestellt von WHITE et al. [1]. Sie besteht aus einem eindimensional unendlichen polymeren $[-\{Ag(SbPh_3)_2\}-CN-]^1_\infty$-Strang, mit den $SbPh_3$-Gruppen jeweils in gestaffelter Konformation und entspricht schematisch Verbindung Nr. 1 in Abbildung 56. Bildet man jetzt aus je sechs Einzelbausteinen dieser Verbindung einen Ring, so gelangt man zu Verbindung Nr. 2. Das entsprechende Äquivalent in dieser Arbeit stellt die Struktur von

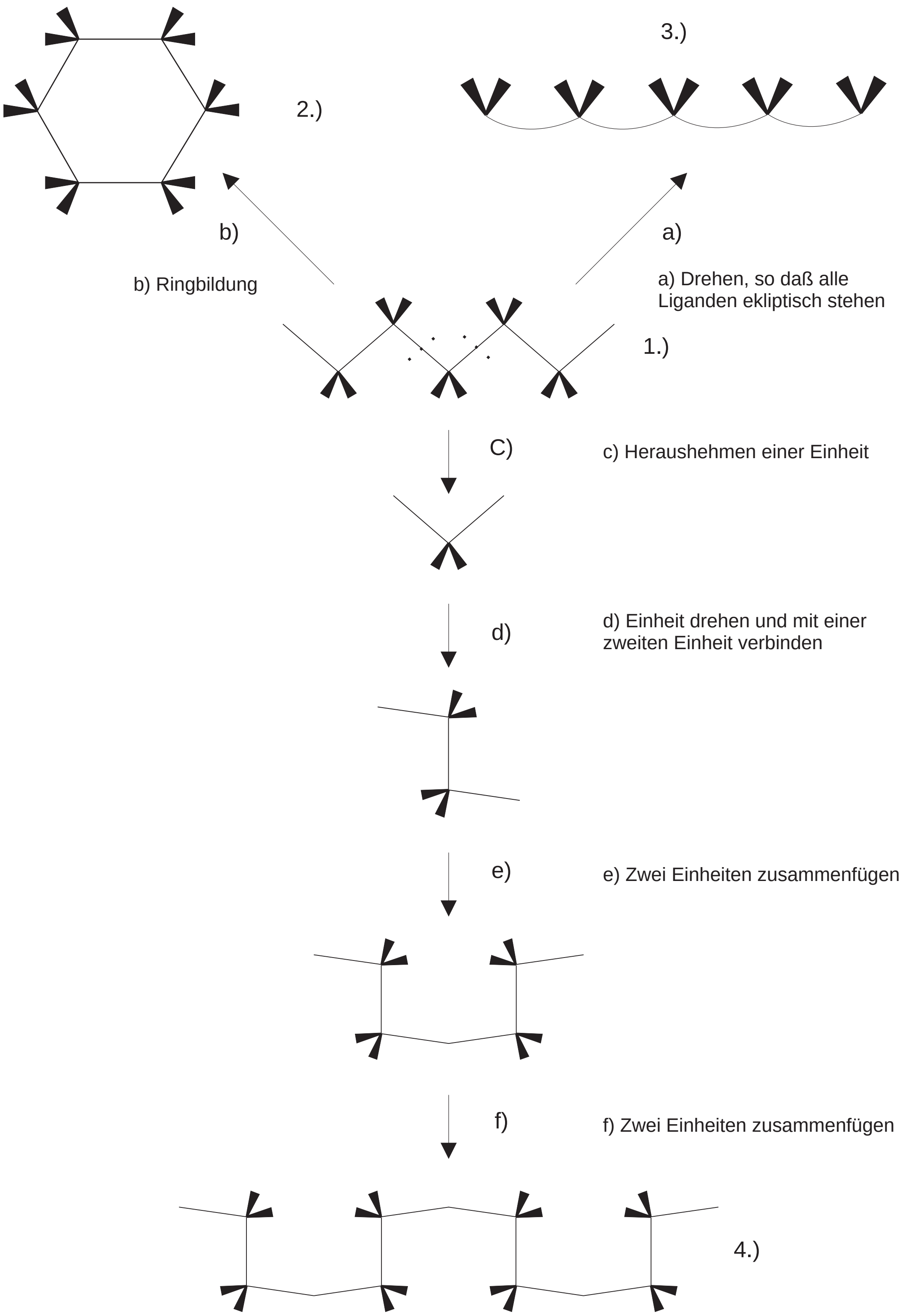

Abbildung 56: Schema zur Ableitung der Strukturen von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (3), $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (4) und $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ (2), ausgehend von der Verbindung $[\{Ag(SbPh_3)_2\}\{CN\}]^1_\infty$ (1) [1].

$[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ (Kap. 3.3) dar. Dreht man die Gruppen in Verbindung Nr. 1 derart, daß alle ekliptisch zueinander stehen und ersetzt die CN- durch eine $[Ag(CN)_2]$-Gruppe, so erhält man Verbindung Nr. 3, die für die Struktur von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (Kap. 3.2) steht. Nimmt man aus Verbindung Nr. 1 je zwei monomere Einheiten heraus, ordnet sie neu zu einem Dimer an, setzt zwei Dimere zusammen und verknüpft diese Einheiten zu einer Kette, so erhält man Verbindung Nr. 4, die ihre Entsprechung in der Struktur von $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ findet. Verbindung Nr. 4 kann man ebenso aus Verbindung Nr. 1 nur durch entsprechende Drehung der Kette entstanden denken. Ebenso kann man Verbindung Nr. 4 als eine Kombination von Elementen aus Verbindung Nr. 3 (die annähernd lineare $[Cu(PPh_3)_2(NC)Ag(CN)Cu(PPh_3)_2]$-Gruppierung) und Verbindung Nr. 1 (Die $[Cu(PPh_3)_2(CN)Cu(PPh_3)_2]$-Gruppierung repräsentiert formell ein Drittel der Struktur von $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ (Kap. 3.3)) entstanden vorstellen.

3.5 Die Struktur von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2[Fe(CN)_6] \cdot CH_3CN$

$([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ wurde bei der Umsetzung von $AgNO_3$ mit $K_3[Fe(CN)_6]$ und PPh_3 erhalten.

3.5.1 Darstellung von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2[Fe(CN)_6] \cdot CH_3CN$

Zur Darstellung wurden $K_3[Fe(CN)_6]$, $AgNO_3$ und PPh_3 gemäß Gleichung 11 umgesetzt.

$$K_3[Fe(CN)_6] + 3\ AgNO_3 + 4PPh_3 \longrightarrow \\ [\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6] + 3\ KNO_3 \tag{11}$$

Es wurde entgegen Gleichung 11 mit einem Überschuß an $K_3[Fe(CN)_6]$ gearbeitet. Jeweils 125 mg (0,38 mmol) $K_3[Fe(CN)_6]$ in 20 ml H_2O gelöst und in einen verschließbaren Glaszylinder gegeben. Hierauf wurde vorsichtig eine Mischung von je 5 ml CH_3CN und H_2O geschichtet. Sie stellte eine Pufferschicht zwischen der wässrigen und der acetonitrilhaltigen Phase dar, die verhindern sollte, daß sich die beiden Phasen zu schnell vermischen. Auf diese Schicht wurde schließlich eine Lösung von 97 mg (0,57 mmol) $AgNO_3$ und 300 mg (1,14 mmol) PPh_3 in 20 ml CH_3CN vorsichtig geschichtet. Der Zylinder wurde verschlossen und ruhig stehengelassen, um eine vorzeitige unkontrollierte Durchmischung zu vermeiden. Nach etwa einer Woche waren an der Phasengrenze dunkelrote rautenförmige Kristalle von $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ neben einer größeren Menge an pulverförmigen Nebenprodukten zu beobachten.

3.5.2 Strukturbestimmung von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2[Fe(CN)_6] \cdot CH_3CN$

Bedingt durch die Darstellungsmethode, bei der nicht auf Feuchtigkeits- oder Luftausschluß geachtet werden mußte, konnte davon ausgegangen werden, daß die Kristalle weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich waren. Wie auch bei anderen Verbindungen dieser Arbeit konnte aber nicht ausgeschlossen werden, daß sich die Kristalle außerhalb der Mutterlauge zersetzen können. Um dieser Zersetzung vorzubeugen, wurden die Kristalle wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für naßchemisch gewonnene Produkte beschrieben präpariert. Die Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung wurde mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen sichergestellt. Die Datensammlung wurde bei Raumtemperatur an einem Kristall der ungefähren Abmessungen 0,20 mm × 0,20 mm × 0,20 mm durchgeführt. Filmaufnahmen zeigten die monokline Gittersymmetrie mit der Laueklasse $2/m$. Die Auslöschungsbedingungen hkl nur vorhanden für $h+k=2n$ und $h0l$ nur vorhanden für $l=2n$ und $0k0$ nur vorhanden für $k=2n$ führten zu den Raumgruppen Cc oder $C2/c$. Von diesen beiden bestätigte sich die zentrosymmetrische Variante $C2/c$ durch den Verlauf der Strukturverfeinerung.

Eine Strukturlösungsansatz konnte mit den Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS 97 erhalten werden. Diesem waren die Lagen der Schweratome und einiger P-Atome zu entnehmen. Vervollständigt wurde die Lösung anschließend über sukzessive Differenzfouriersynthesen und mit Hilfe des Programmes SHELXL 97 nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Der Datensatz wurde einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen, welche mit Hilfe des Programmes HABITUS durchgeführt wurde. Außer den Wasserstoffatomen und den Atomen des Lösungsmittelmoleküls wurden alle Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren in die Verfeinerungsrechnung einbezogen. Die Wasserstoffatome wurden mit der geometrischen Restriktion eines konstanten C – H-Abstandes von 93 pm und einer für die vorliegende Hybridisierung idealen Winkelgeometrie rechnerisch in die Strukturverfeinerung einbezogen. Ihr jeweiliger isotroper Temperaturfaktor wurde als 1,2-fache des Wertes des entsprechenden Kohlenstoffatomes festgelegt. Die Wasserstoffatome des Lösungsmittelmoleküls konnten nicht der Differenzfouriersynthes entnommen werden und blieben unberücksichtigt. In Tabelle 33 sind die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung aufgeführt.

Tabelle 33: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$C_{80}H_{63}Ag_3FeN_7P_4$
Gitterkonstanten	$a = 4118{,}4(2)$ pm
	$b = 1587{,}5(1)$ pm $\quad \beta = 118{,}83(1)^\circ$
	$c = 2681{,}4(2)$ pm
Zellvolumen	$15357{,}8(2) \cdot 10^6$ pm^3
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 8$
Dichte (berechnet)	$1{,}373$ g·cm^{-3}
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-$K_{\bar{\alpha}}$; $\lambda = 71{,}073$ pm
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$3{,}8^\circ \leq 2\theta \leq 48{,}2^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	47223
davon systematisch ausgelöscht	1071
Auslöschung verletzende Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	12089; 5,13%
Zahl der verfeinerten Parameter	843
Verhältnis Reflexe : Parameter	14,3
Absorptionskoeffizient	$\mu = 10{,}7$ cm^{-1}
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 8 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren $^{a)}$	$wR(F^2) = 11{,}75\%$
	$R(\|F\|) = 6{,}81\%$ für alle Reflexe
	$R(\|F\|) = 4{,}00\%$ für 7942 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte $[e/10^6\text{pm}^3]$	$+1{,}51$ / $-0{,}27$

a) $$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\Sigma(w(F_o^2-F_c^2)^2}{\Sigma(w(F_o^2)^2}}; \quad R(|F|) = \frac{\Sigma||F_o|-|F_c||}{\Sigma|F_o|}$$

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (\mathbf{0{,}0738}\times P)^2 + \mathbf{0}\times P)^{-1}; \quad P = (\tfrac{1}{3}\ (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \tfrac{2}{3} \times F_c^2)$$

Tabelle 34: Ausgewählte Abstände [pm] in $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ag1 – N12	222,5(5)	Fe1 – C11	193,1(6)	C21 – N21	114,5(6)
Ag1 – N21	216,6(5)	Fe1 – C12	193,1(5)	C22 – N22	114,4(8)
Ag1 – P1	237,0(2)	Fe1 – C13	191,3(5)	C23 – N23	112,3(7)
Ag2 – N11	217,3(5)	C11 – N11	113,6(7)	A1C1 – A1C2	138(3)
Ag2 – N23	220,6(5)	C12 – N12	113,7(6)	A1N1 – A1C2	126(3)
Ag2 – P2	235,8(2)	C13 – N13	114,0(6)	P – C(Phenylringe)	
Ag3 – N13	219,9(5)	Fe2 – C21	192,4(5)	180,5(6) pm – 183,2(7) pm	
Ag3 – P3	243,1(2)	Fe2 – C22	193,2(7)	C – C(Phenylringe)	
Ag3 – P4	241,4(2)	Fe2 – C23	192,7(6)	132(2) pm – 141(2) pm	

Tabelle 35: Ausgewählte Winkel [°] in $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.
Symmetrieoperationen I: $-x, y, {}^1\!/_2 - z$; **II:** $-x, -y+2, -z$

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
P1 – Ag1 – N12	120,9(2)	C11 – Fe1 – C11^{I}	179,1(4)	Ag1 – N12 – C12	153,0(5)
P1 – Ag1 – N21	131,4(2)	C12 – Fe1 – C12^{I}	90,4(3)	Ag1 – N21 – C21	157,4(5)
N12 – Ag1 – N21	107,6(2)	C13 – Fe1 – C13^{I}	85,5(3)	Ag2 – N11 – C11	157,3(6)
P2 – Ag2 – N11	101,3(2)	Fe1 – C11 – N11	179,1(6)	Ag2 – N23 – C23	164,1(6)
P2 – Ag2 – N23	135,6(2)	Fe1 – C12 – N12	176,8(6)	Ag3 – N13 – C13	177,6(5)
N11 – Ag2 – N23	122,7(2)	Fe1 – C13 – N13	176,2(5)	A1C1 – A1C2 – A1N1	154(3)
P3 – Ag3 – N13	108,8(2)	C21 – Fe2 – C22	87,4(3)	Ag – P – C (Phenylringe)	
P4 – Ag3 – N13	117,7(2)	C21 – Fe2 – C22^{II}	92,6(3)	110,7(2)° – 117,2(3)°	
P3 – Ag3 – P4	133,45(5)	C21 – Fe2 – C23	86,9(3)	P – C – C (Phenylringe)	
C11 – Fe1 – C12	91,5(3)	C21 – Fe2 – C23^{II}	93,2(3)	116,7(6)° – 126,1(7)°	
C11 – Fe1 – C12^{I}	89,1(3)	C22 – Fe2 – C23	87,3(3)	C – P – C (Phenylringe)	
C11 – Fe1 – C13	87,4(3)	C22 – Fe2 – C23^{II}	92,7(3)	104,0(3)° – 108,6(3)°	
C11 – Fe1 – C13^{I}	92,0(3)	Fe2 – C21 – N21	176,0(5)	C – C – C (Phenylringe)	
C12 – Fe1 – C13	92,2(2)	Fe2 – C22 – N22	176,4(7)	115,6(8)° – 123(1)°	
C12 – Fe1 – C13^{I}	175,7(3)	Fe2 – C23 – N23	177,2(6)		

3.5.3 Diskussion der Struktur von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2[Fe(CN)_6] \cdot CH_3CN$

In der Struktur von $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ liegen über $[Ag(PPh_3]$-Einheiten zu einer Kette verknüpfte $[Fe(CN)_6]$-Gruppen vor. Zusätzlich wird dieser Strang von terminalen $[Ag(PPh_3)_2]$-Einheiten koordiniert. Ag1 bildet ebenso wie Ag2 je zwei kovalente Bindungen zu den N-Atomen N12 und N21 bzw. N11 und N23 aus. Zusätzlich ist an jedes Ag-Atom noch ein P-Atom einer PPh_3-Gruppe gebunden. Es resultieren jeweils trigonale Koordinationen um die beiden Ag-Atome. Die Ag – N-Abstände betragen für Ag1 222,5 und 216,6 pm, für Ag2 sind sie zu 217,3 und 220,6 pm bestimmt worden. Auffallend ist, daß an einem Atom immer ein längerer Abstand im Bereich von 220 pm und ein kürzerer von 216 bis 217 pm beobachtet wird. Es finden sich auch in anderen Verbindungen, wie $Ag_4(NH_3)_5Mo(CN)_8 \cdot$ 1,5 H_2O mit Werten von 213 bis 230 pm [41] oder $Ag(NH_3)_2[Fe(CN)_6]$ mit 214 bis 230 pm [40], Ag – N-Bindungslängen dieser Größenordnung. In der vorliegenden Arbeit sind vergleichbare Abstände bei $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 4.2) mit 218,0 und 225,1 pm bestimmt worden. Obwohl beide Ag-Atome formell trigonal koordiniert sind, unterscheiden sich im Vergleich die jeweiligen Winkel um die beiden Ag-Atome deutlich. Bei Ag1 ist der kleinste Winkel mit 107,6° derjenige, den Ag mit den beiden N-Atomen einschließt, eine Beobachtung, die sich mit anderen Verbindungen wie $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\ CH_3CN \cdot H_2O$ (Kap. 4.1) deckt, in denen mindestens zwei N-Atome an Ag gebunden sind. Die beiden gemischten N – Ag – P-Winkel weisen deutlich größere Werte auf. Im Gegensatz hierzu ist am Ag2 der gemischte Winkel P2 – Ag2 – N11 mit 101,3° der kleinste vorkommende Winkel. Daß die Metallatome mit den N-Atomen nicht die kleinsten Winkel einschließen, findet man in der vorliegenden Arbeit sonst nur noch bei der Verbindung $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (Kap. 3.2).

Ag3 ist ebenfalls trigonal koordiniert. Es bildet im Gegensatz zu den ersten beiden Ag-Atomen nur eine Ag – N-Bindung zu N13 aus. Deren Bindungslänge reiht sich mit 219,9 pm in die der entsprechenden Abstände, welche für die beiden anderen Atome gefunden werden ein. Die ermittelten Abstände der beiden Ag – P-Bindungen liegen mit 243,1 und 241,4 pm dicht zusammen, sind aber um 4 bis 8 pm länger als die der beiden anderen Ag-Atome. Die Winkel um Ag3 zeigen die bei auch bei anderen Verbindungen mit terminalen $[Ag(PPh_3)_n]$-Gruppierungen (n = 2, 3) beobachtete Separierung in reine P – Ag – P- und gemischte Ag – P – N-Winkel, die im Gegensatz dazu bei Ag1 und Ag2 nicht in Vorschein tritt.

Fe1 und Fe2 sind beide oktaedrisch von jeweils sechs Cyanidliganden umgeben (Abbildung 60). Die Fe – C-Abstände liegen mit 191,3 – 193,1 pm für Fe1 und 192,4 – 193,2 pm für Fe2 dicht zusammen. Die jeweiligen Werte entsprechen denen, die für viele andere Hexacyanoferrate gefunden werden. Im Vergleich zu Verbindungen, wie $PPh_4[Ni(pn)_2][Fe(CN)_6] \cdot H_2O$ mit Bindungslängen von 195,5 – 197,8 [92] oder $Ni(dmen)_2][Fe(CN)_6]CF_3SO_3 \cdot 2\ H_2O$ mit Werten von 192 – 197 pm [115] markieren sie die untere Grenze für entsprechenden Abstände. Noch kleinere Werte finden sich bei $[Fe\{Fe(CN)Cu(tpa)\}_6][ClO_4]_8 \cdot 3\ H_2O$, mit Abständen

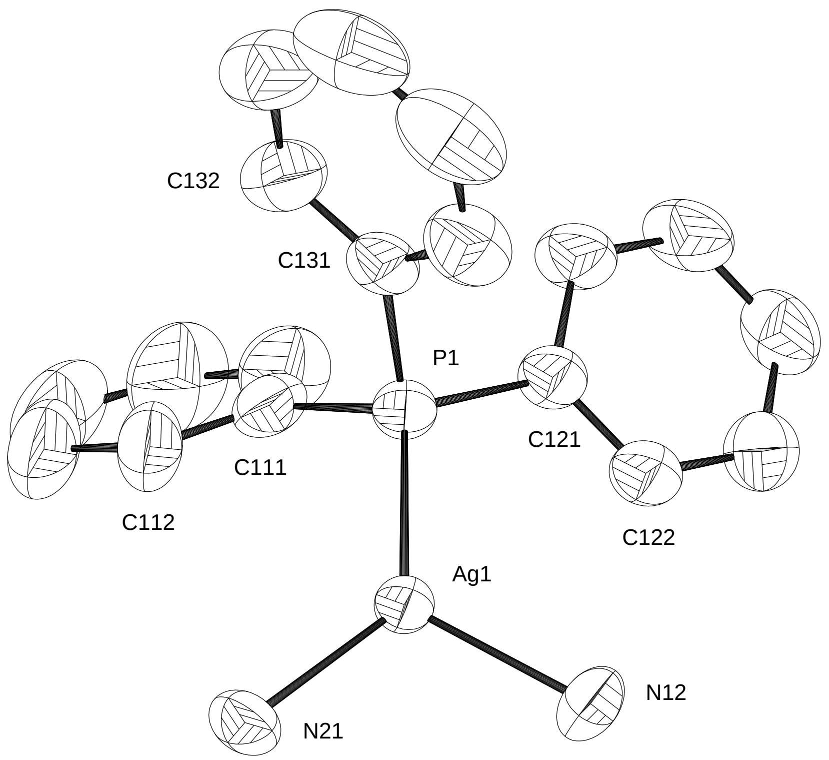

Abbildung 57: Das [Ag(PPh_3)]-Molekülfragment mit Ag1 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

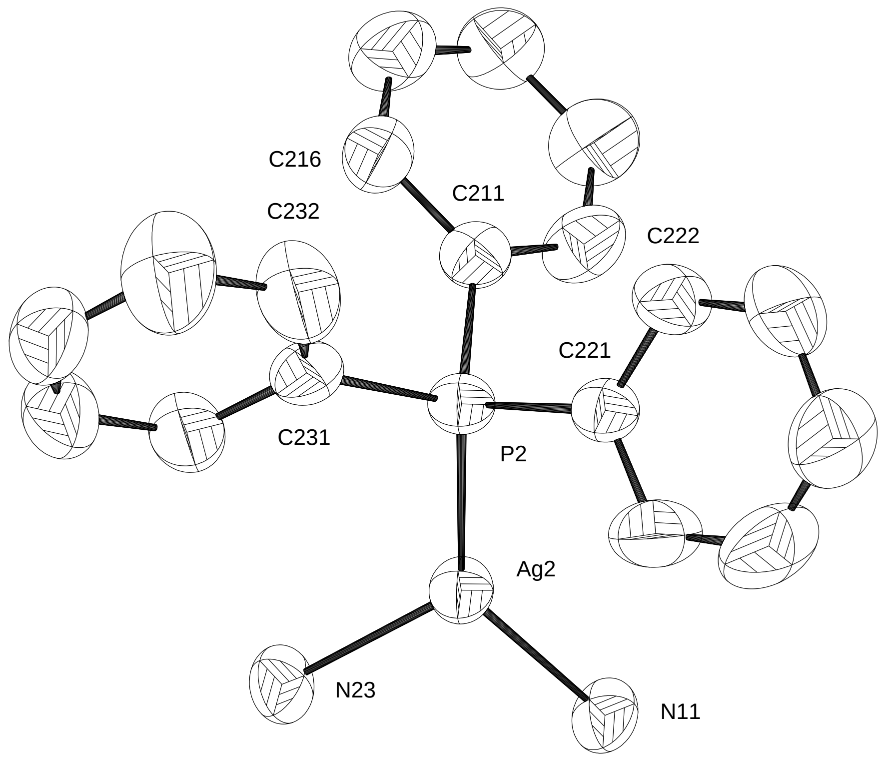

Abbildung 58: Das [Ag(PPh_3)]-Molekülfragment mit Ag2 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

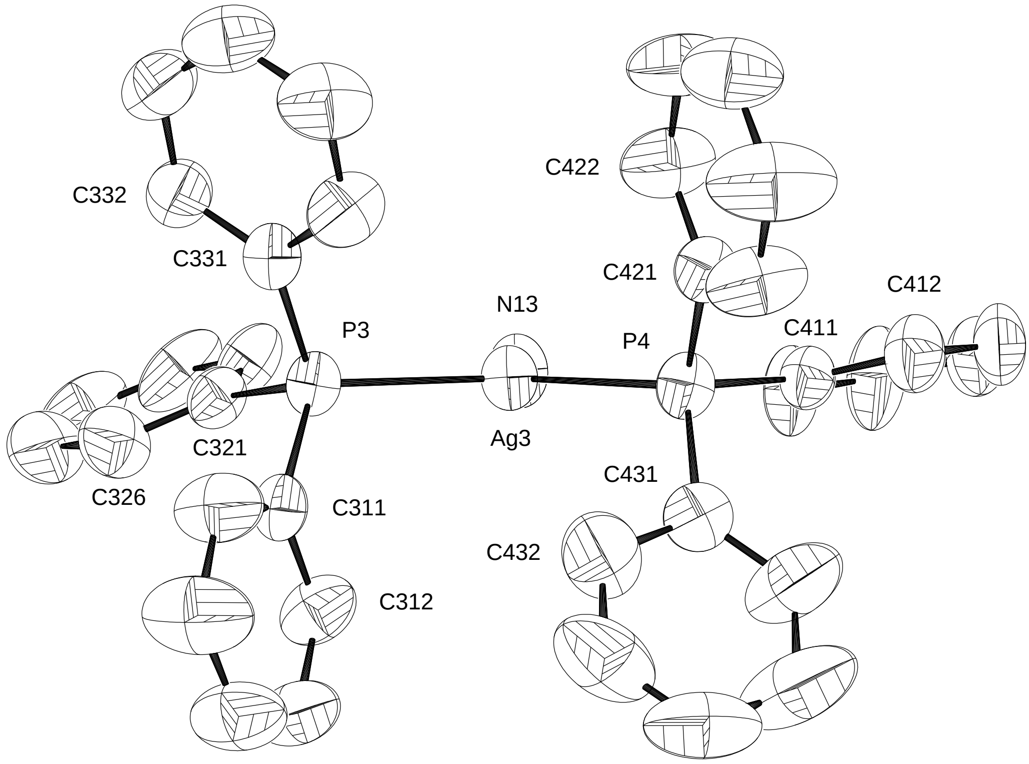

Abbildung 59: Das $[Ag(PPh_3)_2]$-Molekülfragment mit Ag3 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

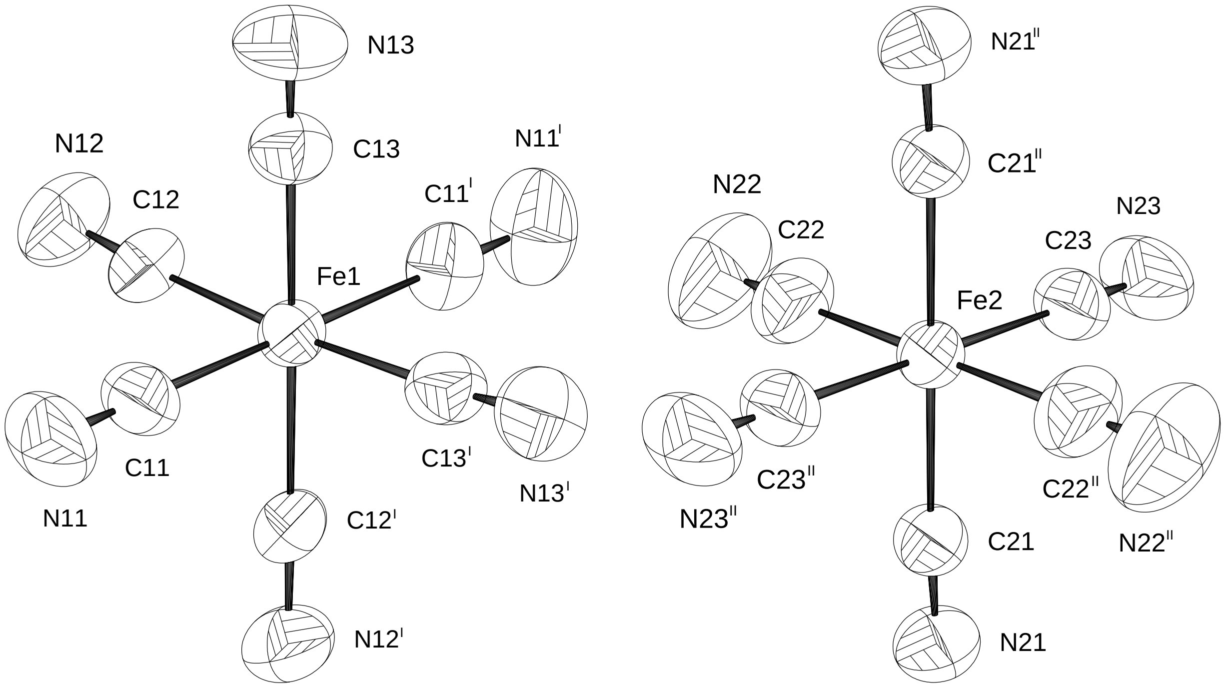

Abbildung 60: Die $[Fe(CN)_6]$-Molekülfragmente mit Fe1 (links) und Fe2 (rechts) als Zentralatome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. **Symmetrieoperationen I:** $-x, y, -z + 1\,{}^1\!/_2$; **II:** $-x, -y, -z + 1$.

von 185 – 190 pm [51]. Die C – N-Bindungslängen der Cyanogruppen bewegen sich mit Werten von 112,3 – 114,4 pm im Rahmen, der auch bei vergleichbaren Verbindungen beobachtet wird. Bei den äquivalenten Temperaturfaktoren der Atome der beiden Teilchen fällt der von N22 durch seinen im Vergleich zu dem der anderen N-Atome um 2,5 [10^4pm^2] größeren Wert auf. Dies ist dadurch erklärbar, daß dieses N-Atom das einzige ist, welches nicht zur Koordination mit Ag-Atomen herangezogen wird. Das bei solchen nichtkoordinierenden N-Atomen im Vergleich zu den anderen koordinierenden Atomen deutlich größere Auslenkungsparameter zu beobachten sind, zeigt sich auch in anderen Verbindungen, wie bei $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 2\ H_2O$ (Kap. 2.2), cis–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$ (Kap. 2.4) oder trans–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$ (Kap. 2.5). Die C – Fe – C-Winkel bewegen sich mit 85,8 – 92,2° bzw. 175,7 – 179,1° für Fe1 und 87,3 – 93,2° für Fe2 besonders bei den cis-ständigen Winkeln in weit gesteckten Rahmen. Vergleichbare $[Fe(CN)_6]$-Gruppierungen enthaltende, ein- oder mehrdimensionale Koordinationspolymere, wie $[NEt_4][\{Mn(salmen)(MeOH)\}_2\{Fe(CN)_6\}]$ zeigen vergleichbare Abweichungen der entsprechenden Winkel im Bereich von 85,8 – 94,2° [116]. In $[Ni(en)_2]_3[Fe(CN)_2]$.2 H_2O werden ebenfalls vergleichbar große Werte von 85,1 – 95,3° für die cis-ständigen und sogar 171,1 – 176,7° für die trans-ständigen Winkel beobachtet [39]. Es sind jedoch auch Verbindungen bekannt, bei denen merklich geringere Abweichungen registriert werden können. So betragen die Winkel in $[NEt_4]_2[\{Mn(saldmen)(MeOH)\}\{Fe(CN)_6\}]$ 88,7 – 91,6° bzw. 178° [116]. Im Gegensatz dazu liegen die Winkel Fe – C – N, die von 176,0 – 179,1° reichen, relativ nahe an der idealen linearen Koordination.

Wie anhand der genannten Winkel ersichtlich ist, bedingt die Einbindung der $[Fe(CN)_6]$-Einheiten in mehrdimensionale Gerüste eine leichte Verzerrung der Oktaedergestalt des Komplexteilchens. Dies wird um so deutlicher, wenn die entsprechenden Winkel in einfachen Alkalimetallhexacyanoferraten betrachtet werden. In $K_3[Fe(CN)_6]$ [117] betragen die C –Fe – C-Winkel 89,09 – 90,91°. Im Gegensatz dazu sind die Fe – C- bzw. C – N-Abstände vergleichbar mit denen, die in den oben beschriebenen mehrdimensionalen Koordinationskomplexen bestimmt worden sind. Es ist also bei den Abständen trotz Koordination der N-Atome der Cyanidgruppen keine signifikante Abweichung der Fe – C- bzw. C – N-Abstände gegenüber einfachen ionisch aufgebauten Hexacyanoferraten zu registrieren.

Die beiden $[Fe(CN)_6]$-Einheiten werden über $[Ag(PPh_3]$-Gruppen zu einer eindimensional unendlichen Kette verknüpft. Die Abbildungen 61 und 62 zeigen die jeweilige Verknüpfung der $[Fe(CN)_6]$-Oktaeder, ausgehend von Fe1 und Fe2. Der $[Fe(CN)_6]$-Oktaeder um Fe2 koordiniert über N21 das $[Ag(PPh_3]$-Molekül mit Ag1 als Zentralteilchen. Der zum Cyanidligand CN21 cisständige in der Ebene liegende Ligand CN23 koordiniert seinerseits das $[Ag(PPh_3]$-Molekül mit Ag2 als Zentralteilchen. Ag1 koordiniert weiter μ_2-verbrückend N12, welches zum Fe1-Oktaeder gehört. Ag2 koordiniert in derselben Weise N11, ebenfalls zum Fe1-Oktaeder gehörend. Es ergibt sich ein über je zwei μ_2-verbrückende Ag-Atome gebildetes Dimer aus zwei $[Fe(CN)_6]$-

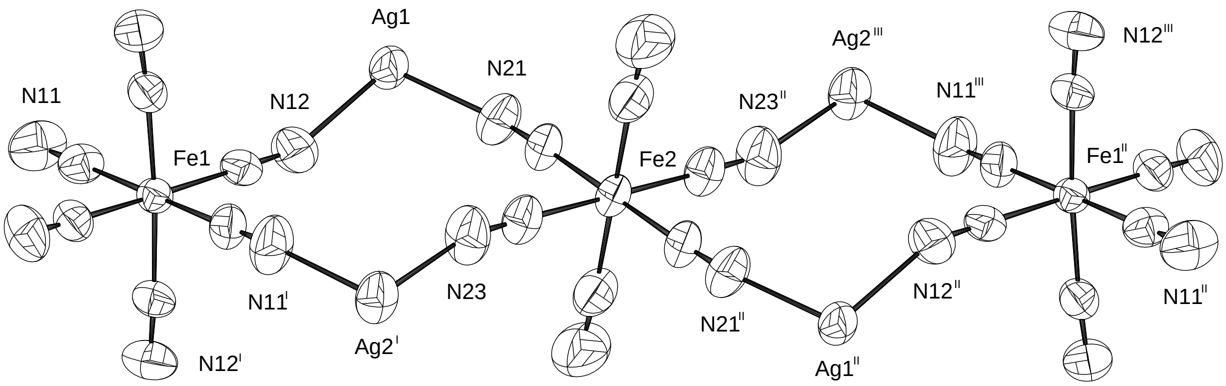

Abbildung 61: Die Verknüpfung des $[Fe(CN)_6]$-Oktaeders, der von Fe2 gebildet wird durch Ag1 und Ag2. Deren PPh_3-Gruppen wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.
Symmetrieoperationen I: $-x$, y, $-z+1\,{}^1\!/_2$; **II:** $-x$, $-y$, $-z+1$; **III:** x, $-y$, $z-{}^1\!/_2$

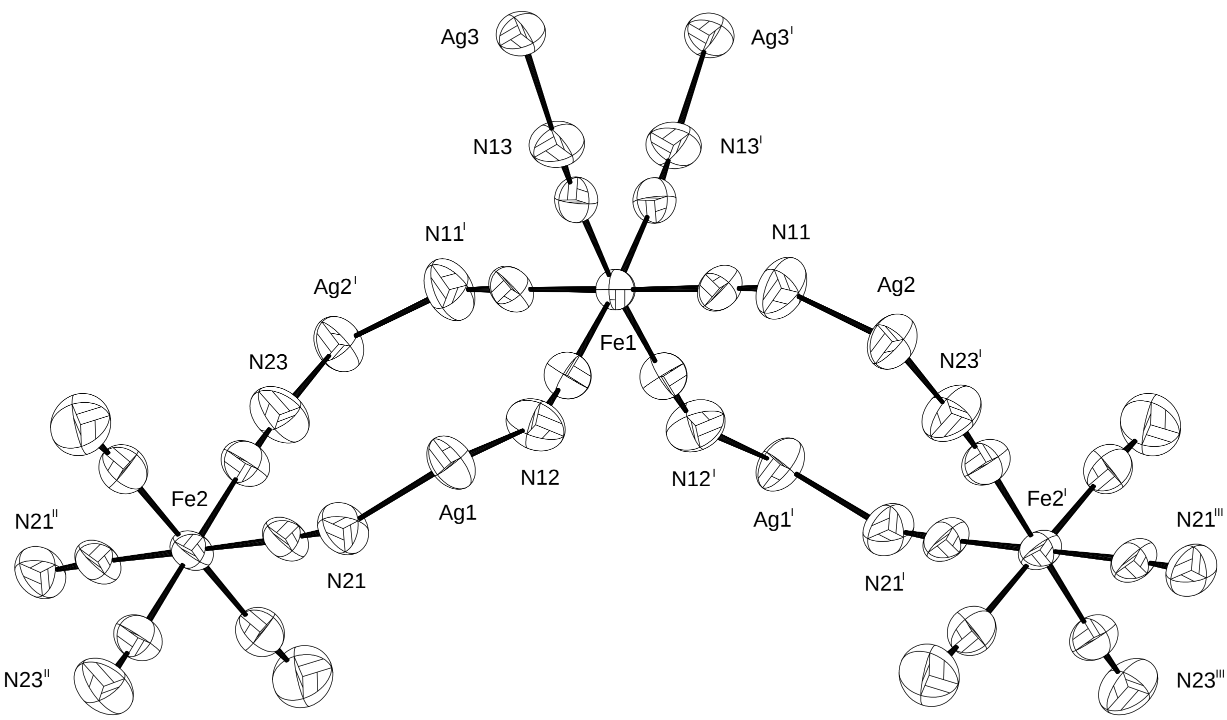

Abbildung 62: Die Verknüpfung des $[Fe(CN)_6]$-Oktaeders, der von Fe1 gebildet wird durch Ag1, Ag2 und Ag3. Deren PPh_3-Gruppen wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.
Symmetrieoperationen I: $-x$, y, $-z+1\,{}^1\!/_2$; **II:** $-x$, $-y$, $-z+1$; **III:** x, $-y$, $z+{}^1\!/_2$

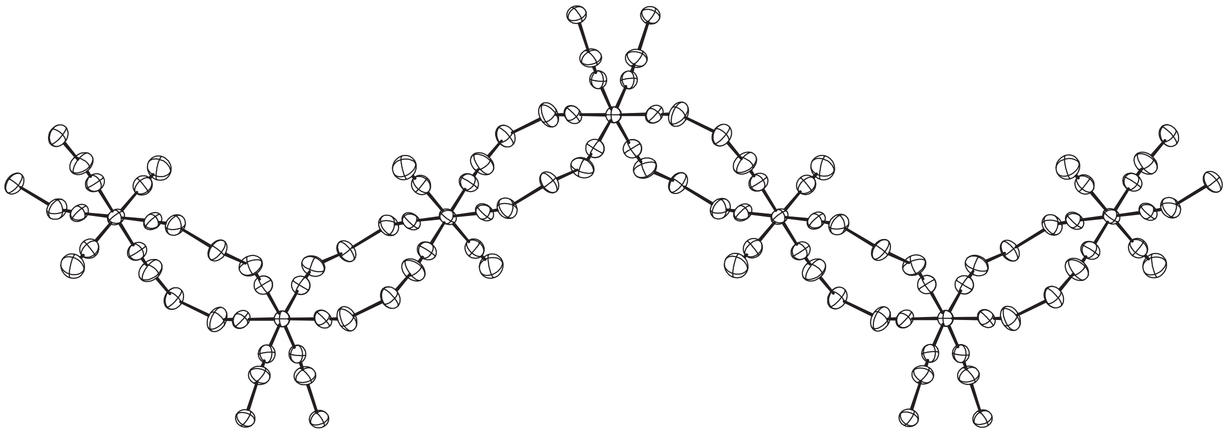

Abbildung 63: Ausschnitt aus der $[Ag_3\{Fe(CN)_6\}]^1_\infty$-Kette. Die Beschriftung und Bezeichnung der Symmetrieoperationen ist analog den Abbildungen 61 und 62.

Oktaedern. Bedingt durch die Zentrosymmetrie des $[Fe(CN)_6]$-Teilchens um Fe2 wird dieselbe Verknüpfung zum Fe1-Oktaeder trans-ständig zur vorherigen Verknüpfung wiederholt, so daß die in Abbildung 61 gezeigte trimere Einheit resultiert. Hierbei bleiben zwei Cyanidliganden, CN22 und das zugehörige Symmetrieäquivalente, unkoordiniert.

Die Verknüpfung des $[Fe(CN)_6]$-Oktaeders, der von Fe1 gebildet wird, ist in Abbildung 62 dargestellt. Im Gegensatz zu Fe2 wird hier die Verknüpfung des Oktaeders durch die beiden Ag-Atome nicht trans-ständig zueinander ausgeführt, sondern cis-ständig. Zusätzlich ist der $[Fe(CN)_6]$-Oktaeder um Fe1 noch von zwei terminalen $[Ag(PPh_3)_2]$-Gruppen über N13 koordiniert. Der Abstand Ag3 – N13 beträgt 219,9 pm und ist mit den entsprechenden Ag – N-Abständen in den Verbindungen cis–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$ (219,1 pm; Kap. 2.4) und trans–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$ (217,5 pm; Kap. 2.5), in denen ebenfalls terminal gebundene $[Ag(PPh_3)_2]$-Einheiten vorliegen, vergleichbar.

Wie jeweils aus den Abbildungen 61 und 62 hervorgeht, ist die charakteristische Baueinheit dieser Struktur eine Kette spirocyclisch verknüpfter 12-gliedriger (Fe–C–N–Ag–N–C–)$_2$-Ringe. Die Ag-Atome verbrücken nicht symmetrisch die beiden N-Atome. So sind die Bindungen Ag1 – N21 und Ag2 – N11 mit 216,6 und 217,3 pm um 3 – 5 pm kürzer als Ag1 – N12 und Ag2 – N23. Desweiteren sind die PPh_3-Gruppen, wie aus Tabelle 35 entnommen werden kann, nicht symmetrisch in bezug auf die N-Atome angeordnet. Ähnliche asymmetrische Anordnungen der PPh_3-Liganden finden sich auch bei den trigonal koordinierten Ag-Atomen der Verbindung $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\,CH_3CN \cdot H_2O$ (Kap. 4.1).

Der 12-gliedrige Ring ist nicht planar. Die Abweichung der beiden Silberatome von einer Ausgleichsebene, welche durch die restlichen Atome des Ringes gebildet werden, beträgt 43 pm für Ag2 und 64 pm für Ag1. Die Winkel Ag – N – C, die von Ag1 und Ag2 gebildet werden, weichen mit 153,0 – 164,1° deutlich von linearer Koordination ab. In dieser Arbeit werden ähnliche Werte bei den Verbindungen $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\,CH_3CN \cdot H_2O$ (Kap. 4.1),

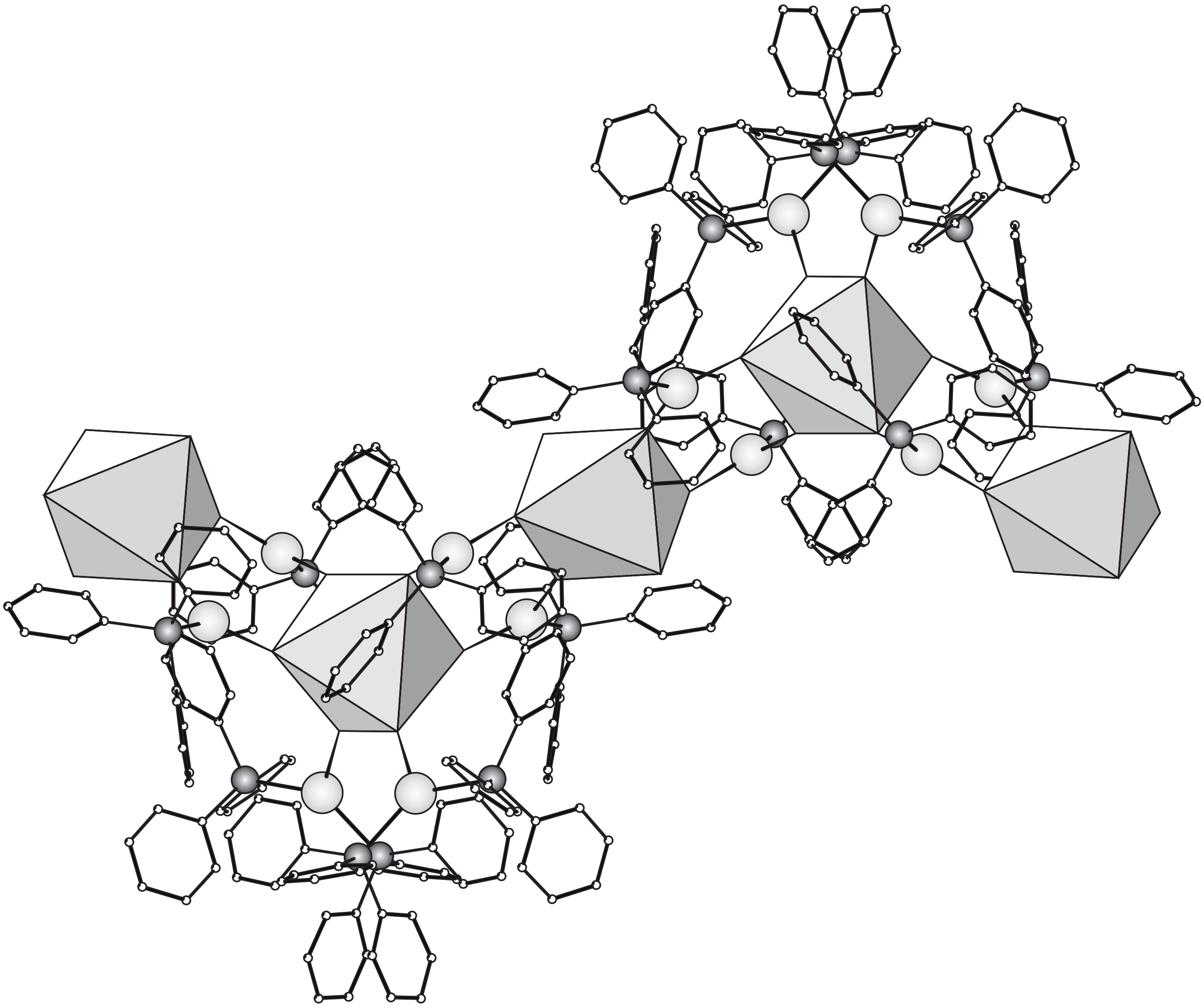

Abbildung 64: Ausschnitt aus der $[Ag_3\{Fe(CN)_6\}]^1_\infty$-Kette mit einer Polyederdarstellung der $[Fe(CN)_6]$-Oktaeder. Zusätzlich sind die PPh_3-Gruppen dargestellt. Alle sichtbaren Atome wurden mit frei gewählten Radien dargestellt.

$[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ (Kap. 4.3) und $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 4.2) gefunden. Demgegenüber liegt der Winkel Ag3 – N13 – C13 mit 177,6° sehr nahe an linearer Koordination. Dieses ist in Anbetracht der Tatsache, daß Ag3 als terminaler Ligand durch die fehlende Einbindung in den Strang in geringeren Maß geometrischen Restriktionen unterliegt nachvollziehbar. Im Gegensatz dazu sind aber bei vergleichbaren terminalen $[Ag(PPh_3)_2]$-Gruppen in cis–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$ (Kap. 2.4) und trans–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot CH_3OH$ (Kap. 2.5) jeweils Winkel von 162,4 und 164,4° zu beobachten.

In Abbildung 63 ist die komplette Kette dargestellt. Deutlich ist ihre Wellenform zu erkennen, die sich aus alternierenden Cis- und Transverknüpfungen der $[Fe(CN)_6]$-Einheiten ergibt. Zusätzlich zeigt Abbildung 64 einen Ausschnitt aus der Kette mit den dazugehörenden PPh_3-Gruppen. Wie auch bei anderen Verbindungen dieser Arbeit ist die $Ag_3[Fe(CN)_6]$-Kette als „anorganischer“

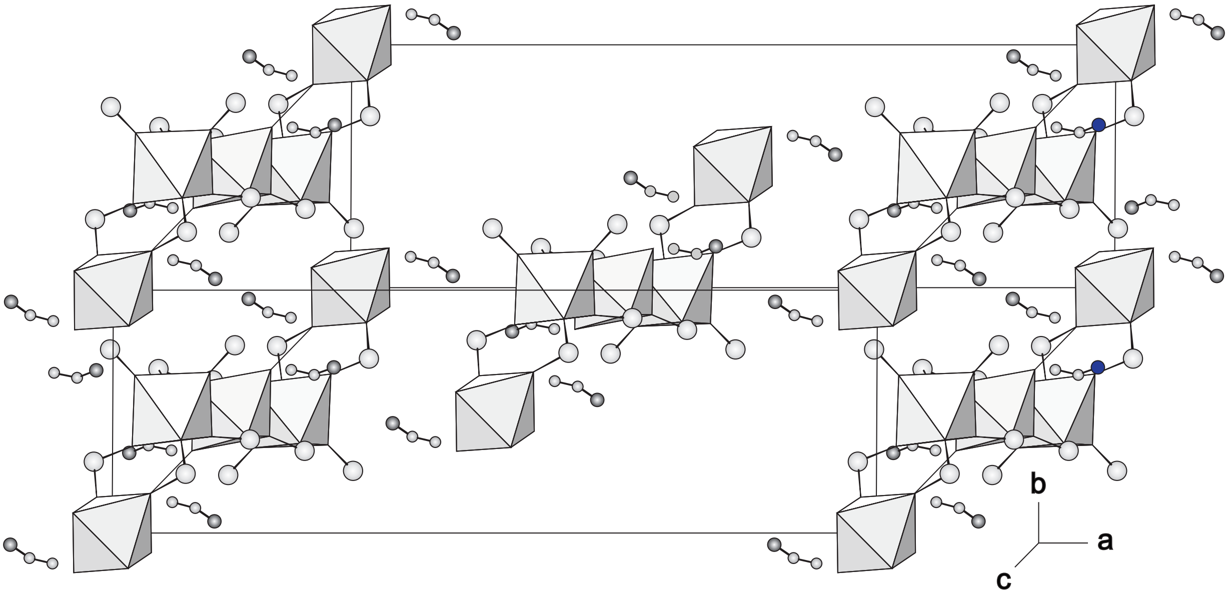

Abbildung 65: Die Elementarzelle von $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ in einem perspektivischen Blick auf die $a-b$-Ebene. Die $[Fe(CN)_6]$-Oktaeder sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Die PPh_3-Gruppen sind nicht gezeichnet. Zusätzlich sind die Lösungsmittelmoleküle dargestellt

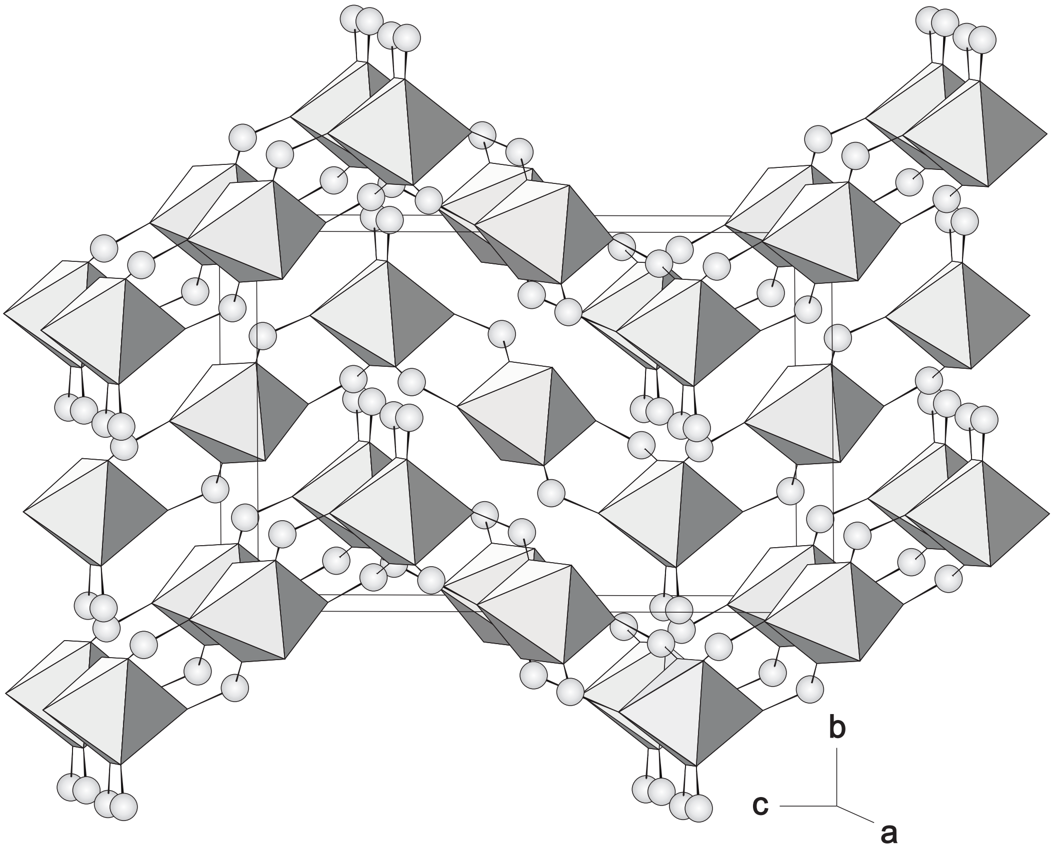

Abbildung 66: Die Elementarzelle von $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ in einem perspektivischen Blick auf die $b-c$-Ebene. Die $[Fe(CN)_6]$-Oktaeder sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Die PPh_3-Gruppen sind nicht dargestellt.

Teil vollständig von organischen PPh_3-Liganden eingehüllt.

Die Anordnung der gewellten Ketten innerhalb der Elementarzelle ist in den Abbildungen 65 und 66 wiedergegeben. Diese verlaufen entlang [001] mit einer „Periode“ von jeweils einer Zelltranslation in Richtung [001] und einer „Amplitude“ von $^1/_4$ einer Zelltranslation in Richtung [010]. Die einzelnen Stränge sind jeweils entlang [010] gestapelt, so daß sie immer in Phase zueinander mit einem Abstand von einer Zelltranslation in Richtung [010] liegen. Die PPh_3-Gruppen ordnen sich in den großen Zwischenräumen der Stränge an, welche besonders gut in Abbildung 65 zu sehen sind. Der Abbildung ist ebenfalls zu entnehmen, daß Ag1, als auch Ag2 und somit auch deren PPh_3-Gruppen in Richtung der Zwischenräume zwischen den einzelnen gestapelten Strängen zeigen. Die PPh_3-Gruppen von Ag3 füllen hingegen, wie aus Abbildung 66 zu erkennen ist, den Zwischenraum aus, der jeweils von der darüberliegenden Kette im Bereich der Wendepunkte freigelassen wird.

Das Acetonitrilmolekül ist nur sehr schlecht bestimmt, was sich an sehr großen äquivalenten Temperaturfaktoren und stark aufgeweiteten Abständen zeigt. Ebenso weicht der zentrale Winkel mit 154° stark von 180° ab.

3.6 Die Strukturen von $[\{M(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$ (M = Cu, Ag)

Die beiden Verbindungen entstehen durch Umsetzung von $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O$, $AgNO_3$ und PPh_3 bei der Silberverbindung bzw. $[Cu(PPh_3)_3]Cl$ und $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O$ bei der Kupferverbindung.

3.6.1 Darstellung von $[\{M(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$ (M = Cu, Ag)

Zur Darstellung von $[\{Ag(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$ wurde $AgNO_3$, PPh_3 und $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O$ gemäß Gleichung 12 umgesetzt.

$$\begin{aligned} &Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\,H_2O + 2\,AgNO_3 + 4\,PPh_3 + 4\,CH_3CN \longrightarrow \\ &[\{Ag(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\,CH_3CN + 2\,NaNO_3 + 2\,H_2O \end{aligned} \tag{12}$$

Hierzu wurde eine Lösung von 100 mg (0,33 mmol) $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O$ in 20 ml H_2O in einen verschließbaren Glaszylinder gegeben. Hierauf wurde vorsichtig eine Lösung von 114 mg $AgNO_3$ (0,67 mmol) und 353 mg (1,34 mmol) PPh_3 in 20 ml CH_3CN geschichtet. Der Zylinder wurde verschlossen und bei Raumtemperatur ruhig stehengelassen, um einer vorzeitigen unkontrollierten Vermischung der beiden Phasen vorzubeugen. Schon nach einem Tag waren an der Phasengrenze lange, stäbchenförmige, rotbraune Kristalle von $[\{Ag(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$ zu beobachten. Die Menge an Nebenprodukten war im Vergleich zu den meisten anderen Umsetzungen dieser Arbeit relativ gering.

Im Gegensatz hierzu wurde $[\{Cu(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$ durch Umsetzung von $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O$ und $[Cu(PPh_3)_3Cl]$ in Anlehnung an Gleichung 13 dargestellt.

$$\begin{aligned} &Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\,H_2O + 2\,[Cu(PPh_3)_3Cl] + 4\,CH_3CN \longrightarrow \\ &[\{Cu(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\,CH_3CN + 2\,PPh_3 + 2\,NaCl + 2\,H_2O \end{aligned} \tag{13}$$

Es wurden 50 mg (0,17 mmol) $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O$ in 20 ml H_2O gelöst und eine Lösung von 300 mg $[Cu(PPh_3)_3Cl]$ (0,34 mmol) in 5 ml THF und 20 ml CH_3CN hergestellt. Die Notwendigkeit der Verwendung von THF bei Umsetzungen der Kupferverbindung ist in Kapitel 3.3 näher beschrieben. Die wässrige Lösung wurde in einen Glaszylinder gegeben. Darauf wurde als Pufferschicht eine Mischung von je 5 ml THF und H_2O gegeben. Auf diese Pufferschicht wurde die $[Cu(PPh_3)_3Cl]$-haltige Lösung vorsichtig geschichtet. Der Zylinder wurde verschlossen, und um eine vorzeitige Vermischung der Phasen zu verhindern, ruhig bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach etwa einer Woche waren an der Phasengrenze ebenfalls braune stäbchenförmige Kristalle der Kupferverbindung $[\{Cu(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$ zu beobachten. Die Menge der Nebenprodukte war ebenfalls relativ gering.

3.6.2 Strukturbestimmungen von $[\{M(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$ (M = Cu, Ag)

Bei beiden Verbindungen konnte aufgrund der Darstellungsbedingungen davon ausgegangen werden, daß sie weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich waren. Eine Zersetzung außerhalb der Mutterlauge konnte aber nicht ausgeschlossen werden. Die Kristalle wurden daher wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für naßchemisch gewonnene Produkte beschrieben präpariert. Die Datensammlung für beide Verbindungen erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers. Für die Kupferverbindung kam ein Kristall der ungefähren Abmessungen 0,12 mm $\times$ 0,20 mm $\times$ 0,20 mm zur Messung, bei der Silberverbindung wurde ein Kristall der ungefähren Abmessungen 0,12 mm $\times$ 0,12 mm $\times$ 1,28 mm untersucht. Filmaufnahmen beider Verbindungen zeigten die orthorhombische Gittersymmetrie. Anhand der Auslöschungsbedingungen $0kl$ nur vorhanden für $k+l=2n$, $hk0$ nur vorhanden für $h=2n$ ergaben sich die beiden möglichen Raumgruppen $Pn2_1a$ und $Pnma$. Von diesen bestätigte sich Letztere durch den Verlauf der Strukturbestimmung beider Verbindungen. Ein Lösungsansatz konnte mit den Direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS 86 erhalten werden. Diesem waren die Positionen der Schweratome und einiger P-Atome zu entnehmen. Vervollständigt wurde der Ansatz jeweils über Differenzfouriersynthesen und nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate mit Hilfe des Programmes SHELXL 97 verfeinert. Numerisch absorptionskorrigiert wurde der Datensatz mit Hilfe des Programmes HABITUS. Außer den Wasserstoffatomen und den Atomen einiger Lösungsmittelmoleküle wurden alle anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden mit der geometrischen Restriktion eines konstanten C – H-Abstandes von 93 pm und einer für die vorliegende Hybridisierung idealen Winkelgeometrie rechnerisch in die Strukturverfeinerung einbezogen. Ihr jeweiliger isotroper Temperaturfaktor wurde als das 1,2-fache des Wertes des entsprechenden Kohlenstoffatomes festgelegt. Von den Lösungsmittelmolekülen konnten bei der Kupferverbindung nur eines mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden. Die restlichen Moleküle wurden mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Bei der Silberverbindung konnten die Atome von drei der vier Lösungsmittelmoleküle mit einem anisotropen Temperaturfaktor verfeinert werden. In den Tabellen 36 und 37 sind die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung der beiden Verbindungen aufgeführt.

Tabelle 36: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[\{Cu(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$C_{85}H_{72}Cu_2FeN_{10}OP_4$
Gitterkonstanten	a = 1561,2(1) pm
	b = 2230,3(2) pm
	c = 2266,7(2) pm
Zellvolumen	$7892{,}5(2) \cdot 10^6\ pm^3$
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
Dichte (berechnet)	$1{,}268\ g \cdot cm^{-3}$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	*Pnma* (Nr. 162)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-$K_{\bar{\alpha}}$; $\lambda = 71{,}073$ pm
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$4{,}8^\circ \leq 2\theta \leq 56{,}1^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	72440
davon systematisch ausgelöscht	2320
Auslöschung verletzende Reflexe	0
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	9636; 7,75%
Zahl der verfeinerten Parameter	463
Verhältnis Reflexe : Parameter	20,8
Absorptionskoeffizient	$\mu = 8{,}5\ cm^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 10 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren $^{a)}$	$wR(F^2) = 15{,}82\%$
	$R(\lvert F\rvert) = 9{,}04\%$ für alle Reflexe
	$R(\lvert F\rvert) = 5{,}09\%$ für 5844 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte $[e/10^6 pm^3]$	+1,33 / −0,55

a) $$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\Sigma(w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\Sigma(w(F_o^2)^2}}; \quad R(|F|) = \frac{\Sigma||F_o| - |F_c||}{\Sigma|F_o|}$$

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (\mathbf{0{,}1077} \times P)^2 + \mathbf{0} \times P)^{-1}; \quad P = (\tfrac{1}{3}\ (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \tfrac{2}{3} \times F_c^2)$$

Tabelle 37: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[\{Ag(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$C_{85}H_{72}Ag_2FeN_{10}OP_4$
Gitterkonstanten	a = 1593,7(2) pm
	b = 2294,5(2) pm
	c = 2317,1(2) pm
Zellvolumen	$8474{,}5(2) \cdot 10^6\ pm^3$
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
Dichte (berechnet)	$1{,}250\ g{\cdot}cm^{-3}$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	*Pnma* (Nr. 162)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	$Mo\text{-}K_{\bar{\alpha}}$; $\lambda = 71{,}073$ pm
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$4{,}9^\circ \leq 2\theta \leq 55{,}3^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	75739
davon systematisch ausgelöscht	2336
Auslöschung verletzende Reflexe	1
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	10253; 10,5%
Zahl der verfeinerten Parameter	481
Verhältnis Reflexe : Parameter	21,3
Absorptionskoeffizient	$\mu = 7{,}5\ cm^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 9 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren $^{a)}$	$wR(F^2) = 19{,}56\%$
	$R(\lvert F\rvert) = 12{,}74\%$ für alle Reflexe
	$R(\lvert F\rvert) = 5{,}58\%$ für 5020 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte $[e/10^6 pm^3]$	+1,68 / −0,45

a) $$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\Sigma(w(F_o^2-F_c^2)^2}{\Sigma(w(F_o^2)^2}};\quad R(|F|) = \frac{\Sigma||F_o|-|F_c||}{\Sigma|F_o|}$$

$$w = (\sigma^2(F_o^2) + (\mathbf{0{,}1095}\times P)^2 + \mathbf{0}\times P)^{-1};\quad P = (\tfrac{1}{3}\ (\text{Max. } (0 \text{ oder } F_o^2)) + \tfrac{2}{3}\times F_c^2)$$

Tabelle 38: Ausgewählte Abstände [pm] in $[\{Cu(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Cu – N1	205,8(3)	C1 – N1	114,0(4)	A3C1 – A3C2	147(3)
Cu – N2	204,5(3)	C2 – N2	113,8(4)	A3C2 – A3N1	150(3)
Cu – P1	230,7(1)	C3 – N3	114,1(6)	A4C2 – A4N1	137(4)
Cu – P2	231,6(1)	N1A – O1A	113,1(6)	A4C2 – A4C1	170(4)
Fe – C1	196,0(3)	A1C1 – A1C2	140(2)	P – C(Phenylringe)	
Fe – C2	195,7(3)	A1C2 – A1N1	113(2)	183,1(4) pm – 183,7(4) pm	
Fe – C3	193,8(5)	A2C2 – A2N1	114(2)	C – C(Phenylringe)	
Fe – N1A	165,7(4)	A2C2 – A2C1	150(3)	134,1(9) pm – 139,7(5) pm	

Tabelle 39: Ausgewählte Abstände [pm] in $[\{Ag(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ag – N1	236,7(5)	C1 – N1	114,2(7)	A3C1 – A3C2	148(5)
Ag – N2	232,1(6)	C2 – N2	113,1(8)	A3N1 – A3C2	123(4)
Ag – P1	247,2(2)	C3 – N3	113(2)	A4C1 – A4C2	142(4)
Ag – P2	248,8(2)	N1A – O1A	114(1)	A4C2 – A4N1	134(3)
Fe – C1	195,7(6)	A1C1 – A1C2	146(3)	P – C(Phenylringe)	
Fe – C2	195,0(6)	A1C2 – A1N1	115(3)	181,2(8) pm – 183,3(7) pm	
Fe – C3	195(1)	A2C1 – A2C2	146(4)	C – C(Phenylringe)	
Fe – N1A	170,6(8)	A2C2 – A2N1	112(3)	131(2) pm – 141(2) pm	

Tabelle 40: Ausgewählte Winkel [°] in $[\{Cu(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.
Symmetrieoperationen I: x, −y + 1/2, z; **II:** x − 1/2, y, −z + 1/2.

Atome	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**
N1 – Cu – N2^{II}	104,0(2)	C2 – Fe – C2^{I}	86,4(2)	A2C1 – A2C2 – A2N1	164(2)
P1 – Cu – N1	112,84(8)	C2 – Fe – C3	84,3(2)	A3C1 – A3C2 – A3N1	162(3)
P1 – Cu – N2^{II}	106,53(8)	C2 – Fe – N1A	95,4(2)	A4C1 – A4C2 – A4N1	131(3)
P2 – Cu – N1	104,59(8)	C3 – Fe – N1A	179,5(3)	Cu – P – C (Phenylringe)	
P2 – Cu – N2^{II}	109,56(8)	Fe – C1 – N1	176,2(3)	111,2(2)° – 121,2(2)°	
P2 – Cu – P1	118,40(3)	Fe – C2 – N2	176,3(3)	P – C – C (Phenylringe)	
C1 – Fe – C1^{I}	86,2(2)	Fe – C3 – N3	179,0(6)	117,4(3)° – 124,2(4)°	
C1 – Fe – C2	92,9(2)	Fe – N1A – O1A	178,7(6)	C – P – C (Phenylringe)	
C1 – Fe – C2^{I}	170,5(2)	Cu – N1 – C1	178,0(3)	99,7(2)° – 104,2(2)°	
C1 – Fe – C3	86,2(2)	Cu – N2^{II} – C2^{II}	176,2(3)	C – C – C (Phenylringe)	
C1 – Fe – N1A	94,2(2)	A1C1 – A1C2 – A1N1	179(2)	117,9(4)° – 121,1(6)°	

Tabelle 41: Ausgewählte Winkel [°] in $[\{Ag(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.
Symmetrieoperationen I: x, −y + 1/2, z; **II:** x − 1/2, y, −z + 1/2.

Atome	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**
N1 – Ag – N2^{II}	98,6(2)	C2 – Fe – C2^{I}	89,0(4)	A2C1 – A2C2 – A2N1	178(4)
P1 – Ag – N1	112,5(2)	C2 – Fe – C3	84,8(3)	A3C1 – A3C2 – A3N1	163(5)
P1 – Ag – N2^{II}	106,8(2)	C2 – Fe – N1A	91,3(3)	A4C1 – A4C2 – A4N1	160(3)
P2 – Ag – N1	106,5(2)	C3 – Fe – N1A	174,5(5)	Ag – P – C (Phenylringe)	
P2 – Ag – N2^{II}	107,2(2)	Fe – C1 – N1	178,5(6)	111,4(3)° – 117,6(2)°	
P2 – Ag – P1	122,55(6)	Fe – C2 – N2	177,2(6)	P – C – C (Phenylringe)	
C1 – Fe – C1^{I}	90,0(4)	Fe – C3 – N3	178(1)	117,2(6)° – 124,8(7)°	
C1 – Fe – C2	90,0(3)	Fe – N1A – O1A	172(1)	C – P – C (Phenylringe)	
C1 – Fe – C2^{I}	172,5(3)	Ag – N1 – C1	173,6(5)	101,3(3)° – 105,6(4)°	
C1 – Fe – C3	87,7(3)	Ag – N2^{II} – C2^{II}	172,8(5)	C – C – C (Phenylringe)	
C1 – Fe – N1A	96,2(3)	A1C1 – A1C2 – A1N1	178(3)	117,5(8)° – 122(1)°	

3.6.3 Diskussion der Strukturen von $[\{M(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\,CH_3CN$ (M = Cu, Ag)

In den Strukturen von $\{M(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}^1_\infty \cdot 4\,CH_3CN$ (M = Cu, Ag) liegen über $[Ag(PPh_3)_2]$- bzw. $[Cu(PPh_3)_2]$-Einheiten zu Ketten verknüpfte $[Fe(CN)_5NO]$-Baugruppen vor. Da die beiden Verbindungen zwar nicht streng isotyp, aber strukturell sehr ähnlich sind, soll im folgenden, insbesondere bei den graphischen Darstellungen, nur die Cu-Verbindung beschrieben werden. Etwaige Besonderheiten der Ag-Verbindung werden im Kontext erläutert. In den $[M(PPh_3)_2]$-Teilchen ist das Cu- bzw. Ag-Atom tetraedrisch von je zwei P-Atomen der PPh_3-Gruppen und je zwei N-Atomen N1 und N2 der verbrückenden Cyanidliganden der $[Fe(CN)_5NO]$-Gruppe umgeben (Abbildung 67). Die M – N-Abstände betragen für die Cu-Verbindung 204,5 und 205,8 pm, für die Ag-Verbindung sind sie zu 232,1 und 236,7 pm bestimmt worden. Die Ag – N-Abstände sind relativ lang. In der eine vergleichbare Verbrückung vorweisenden Verbindung $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 3.5) sind die entsprechenden Abstände der verbrückenden Ag-Atome mit maximal 222,5 pm etwa 10 pm kürzer. Jedoch liegt dort trigonal koordiniertes Ag vor, hier ist es aber tetraedrisch koordiniert. In der Verbindung $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (Kap. 3.2), in der Ag tetraedrisch von je zwei N- und P-Atomen umgeben ist, werden jedoch mit 227,3 pm vergleichbare Bindungslängen gefunden. Die Cu – N-Abstände sind vergleichbar mit $[Cu(C_5H_4NS)]_6$, wo sie zu 202,4 bis 204,1 pm [118] bestimmt worden sind, aber merklich länger als die entsprechenden Werte in $[Cu(PPh_3)_2CN]_6$ und $[\{(PPh_3)_2Cu(CN)Cu(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$.

Die P – C- und C – C-Abstände in beiden Verbindungen zeigen keine Auffälligkeiten. Jedoch liegen die C – C-Abstände bei der Cu-Verbindung deutlich dichter zusammen als bei der Ag-Verbindung. Hier macht sich die etwas bessere Strukturlösung der Cu-Verbindung bemerkbar. Im allgemeinen sind, wie auch bei anderen Verbindungen dieser Arbeit zu beobachten, die Streuungen der Werte für Abstände und Winkel innerhalb der Phenylringe ein relativ empfindliches Maß dafür, ob eine Strukturlösung als „gut“ oder „schlecht“ gelungen bezeichnet werden kann. Dies macht z.B. ein Vergleich der entsprechenden Werte der hier beschriebenen Ag-Verbindung mit denen von $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (Kap. 3.2) deutlich.

Im $[Fe(CN)_5NO]$-Molekül ist Fe oktaedrisch von fünf Cyanoliganden und einer Nitrosylgruppe umgeben. Der Abstand Fe – N zur NO-Gruppe beträgt für die Cu-Verbindung 165,7 pm, bei der Ag-Verbindung ist er mit 170,6 pm etwa 5 pm länger bestimmt worden. Der erste Wert ist vergleichbar mit anderen Nitroprussiaten, wohingegen der zweite Wert, im Vergleich zu Alkali- oder Erdalkaliprussiaten, wie $K_2[Fe(CN)_5]NO \cdot 0{,}8\,H_2O$ [89], $Sr[Fe(CN)_5NO] \cdot 4\,H_2O$ [119] oder $Na_2[Fe(CN)_5]NO \cdot 2\,H_2O$ [120] mit Werten von 164 – 165,5 pm merklich höher liegt. Zwar sind in wenigen Verbindungen, wie $Tl_2[Fe(CN)_5NO$ [121] mit Abständen von 167 pm oder in $Ba[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\,H_2O$ [122] mit einem Abstand von 171 pm die Werte marginal höher, jedoch werden bei der Mehrzahl der Nitroprussidverbindungen kleinere Abstände beobachtet. In der vorliegenden Arbeit sind nur noch die Abstände in der Verbindung

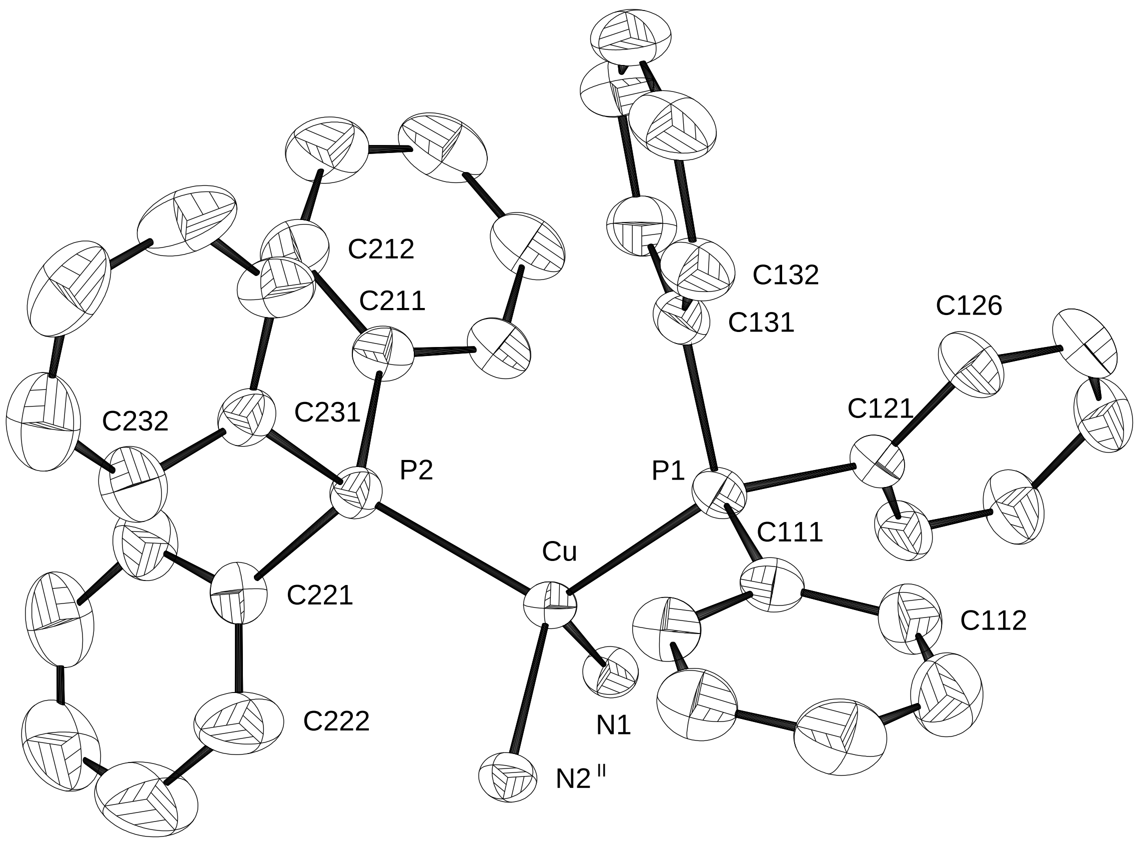

Abbildung 67: Das $[Cu(PPh_3)_2]$-Molekülfragment und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Auf die Darstellung des entsprechenden Ausschnittes der Ag-Verbindung wurde verzichtet. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.
Symmetrieoperation II: $x - 1/2, x, -z + 1/2$.

$[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\,CH_3CN \cdot H_2O$ (Kap. 4.1) mit Werten von 168,0 und 173,9 pm in derselben Größenordnung. Die Werte für die N – O-Abstände innerhalb der Nitrosylgruppe liegen mit 113,1 (Cu-Verbindung) und 114 pm (Ag-Verbindung) dicht zusammen und unterscheiden sich nicht von denen, die für die meisten anderen Nitroprussidverbindungen, auch den in dieser Arbeit beschriebenen, gefunden werden. In einigen Verbindungen wie $(AsPh_4)_2[Fe(CN)_5NO]$ mit 116 pm [123] und $Sr[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\,H_2O$ [124] mit 117 pm werden etwas höhere Werte gefunden. Jedoch sind die Strukturen einiger der zitierten Verbindungen für heutige Verhältnisse schlecht bestimmt (Filmmethoden), so daß einige der beschriebenen Unterschiede nur auf ungenaue Strukturbestimmungen zurückzuführen sind. Im Fe – N – O-Winkel innerhalb der Nitrosylgruppe unterscheiden sich die Cu- und die Ag-Verbindung mit Werten von 178,7 und 172° merklich. Der erste Wert liegt im Bereich von 175 – 179°, der bei den meisten Nitroprussiaten gefunden wird. Der Wert für die Ag-Verbindung liegt deutlich darunter, er stellt einen der kleinsten Winkel dar, der bei entsprechenden Verbindungen gefunden wird. Vergleichbar kleine Winkel finden sich bei $Cs_2[Fe(CN)_5NO]$ mit 173,96° [125] oder $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 0{,}8\,H_2O$ mit 169,3° [76]. Die Abstände Fe – C bewegen sich im Bereich von 193,8 – 196 pm bei der Cu-Verbindung

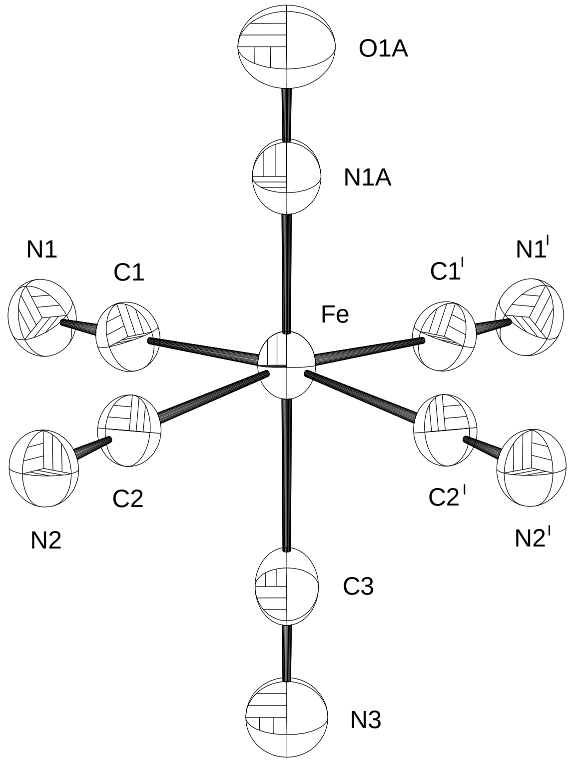

Abbildung 68: Das $[Fe(CN)_5NO]$-Molekülfragment. Auf die Darstellung des entsprechenden Ausschnittes der Ag-Verbindung wurde verzichtet. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.
Symmetrieoperation I: x, $-$y + $^1/_2$, z.

und 195,0 – 195,7 pm für die Ag-Verbindung. Hier streuen die Werte der Cu-Verbindung trotz der besseren Verfeinerung stärker als die Ag-Verbindung, eine Beobachtung, die sonst nur noch für die Winkel Fe – C – N zu machen ist. Die Größenordnung der Abstände bestätigt sich besonders bei der Cu-Verbindung bei den anderen Nitroprussidverbindungen dieser Arbeit. Sie werden aber auch bei den meisten in der Literatur beschriebenen Verbindungen, bei denen kovalente Bindungen zwischen den Gegenionen und den Komplexteilchen festzustellen sind, gefunden wie bei $Ba[Fe(CN)_5NO] \cdot 3\,H_2O$ (192,9 – 193,4 pm) [126], $Ca[Fe(CN)_5NO] \cdot 4\,H_2O$ (193,2 – 194,3 pm) [127], $Cd[Fe(CN)_5NO] \cdot 3\,H_2O$ (193,3 – 194,6 pm) [128], $Mn[Fe(CN)_5NO] \cdot 3\,H_2O$ (193,3 – 194,3 pm) [128] oder $GdNa[Fe(CN)_5NO]_2 \cdot 7\,H_2O$ (192,6 – 193,9 pm) [129]. In Gegensatz hierzu werden bei Verbindungen, die größtenteils ionisch vorliegen, wie die Nitroprussiate der Alkalimetalle merklich kürzere Abstände bestimmt, deren Streuungen zudem deutlich größer sind. Beispiele hierfür finden sich z.B. bei $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\,H_2O$ (191,8 – 193,6 pm) [120], (189,7 – 192,6 pm) [130], (192,2 – 193,7 pm) [131], oder $Cs[Fe(CN)_5NO]$ (191,8 – 195,3 pm) [125]. Daraus kann geschlossen werden, daß sich die Bindungslängen innerhalb der Nitroprussidteilchen bei Einbindung in ein über kovalente Bindungen aufgebautes Netzwerk angleichen. Die C – N-Abstände beider Verbindungen reihen sich mit ihren Werten von 113,8 – 114,1 pm (Cu) und 113,0 – 114,2 pm (Ag) bei den anderen Verbindungen dieser Arbeit ein.

Die Winkel im Nitroprussidmolekül zeigen die typische Abstufung, die für dieses Teilchen gefunden wird. Durch den Trans-Effekt, der von der Fe – N-Bindung ausgeht, ist das Fe-Atom aus der Ebene der vier zur NO-Gruppe cis-ständigen Cyanidliganden in Richtung des N-Atomes um 17 pm bei der Cu- und 13 pm bei der Ag-Verbindung ausgelenkt. Als Folge sind die Winkel N1A – Fe – C1/C2, mit 94,2 und 95,4° (Cu) und 91,3 bzw. 96,2° (Ag), größer als 90°. Die Werte des zur NO-Gruppe trans-ständigen Atom C3 sind mit 84,3 und 86,2° (Cu) und 87,7 bzw. 84,8° (Ag) kleiner als 90°.

Die $[Fe(CN)_5NO]$-Einheiten werden über $[Ag(PPh_3)_2]$-Gruppen zu einer eindimensional unendlichen Kette verknüpt. Jeweils zwei äquatoriale zueinander trans-ständige Kanten werden von je zwei $[M(PPh_3)_2]$-Gruppen mit den jeweils nächsten $[Fe(CN)_5NO]$-Einheiten verknüpft. Abbildung 69 zeigt einen Ausschnitt der Kette. Das $[Cu(PPh_3)_2]$-Molekül koordiniert über N1 die Cyanidgruppe CN1 der $[Fe(CN)_5NO]$-Einheit, unter Ausbildung einer kovalenten Ag – N-Bindung. Dieses koordiniert weiter zu N2 der Cyanidgruppe CN2 einer zweiten $[Fe(CN)_5NO]$-Einheit. Durch eine Spiegelebene wird diese (Fe–CN–Cu–NC–Fe-)Einheit zu einem 12-gliedrigen spiegelsymmetrischen $(Fe–CN–Cu–NC–)_2$-Ring vervollständigt. Die Winkel Cu – N1 – C1 und Cu^{III} – N2 – C2 verdeutlichen mit 178,0 und 176,2° die nahezu lineare Koordination. Wechselwirkungen zwischen den Cu- bzw. Ag-Atomen des Ringes können bei einem Cu – Cu-Abstand von 681,3 pm und einem Ag – Ag-Abstand von 732,2 pm ausgeschlossen werden. Die Cu-Atome verbrücken fast symmetrisch die beiden N-Atome, wie den relativ geringen Differenzen der beiden Cu – N-Abstände (Tabelle 38) zu entnehmen ist. Im Gegensatz hierzu ist die Verbrückung bei der Ag-Verbindung asymmetrischer. Die Differenz der beiden Abstände zu den N-Atomen ist vergleichbar mit denen, die in der Verbindung $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 3.5) für die verbrückenden Ag-Atome bestimmt worden sind. Auch in dieser Verbindung sind die 12-gliedrigen Ringe nicht eben sondern leicht gewellt. So beträgt die Abweichung der Cu- bzw. Ag-Atome von einer Ausgleichsebene, welche durch die restlichen Atome des Ringes gebildet wird, für beide Verbindungen

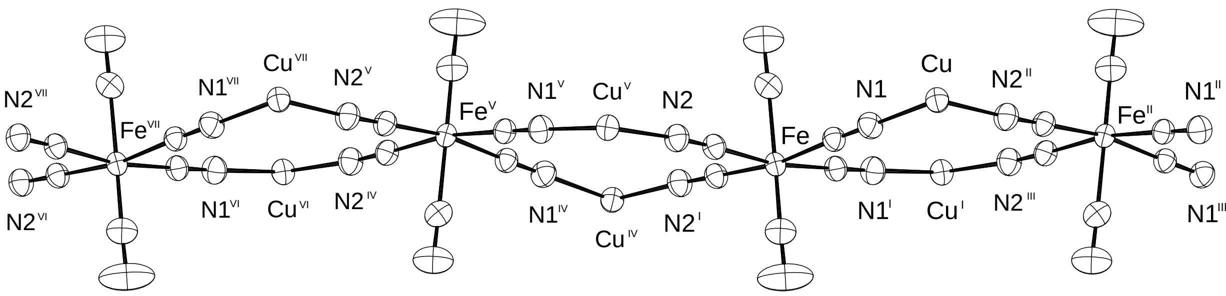

Abbildung 69: Die Verknüpfung der $[Fe(CN)_5NO]$-Teilchen durch Cu. Auf die Darstellung des entsprechenden Ausschnittes der Ag-Verbindung wurde verzichtet. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Symmetrieoperationen I: x, −y + 1/2, z; **II:** x − 1/2, y, −z + 1/2; **III:** x − 1/2, y + 1/2, z + 1/2; **IV:** x − 1/2, −y + 1/2, −z + 1/2; **V:** x + 1/2, y, −z + 1/2; **VI:** x + 1, −y + 1/2, z; **VII:** x + 1, y, z.

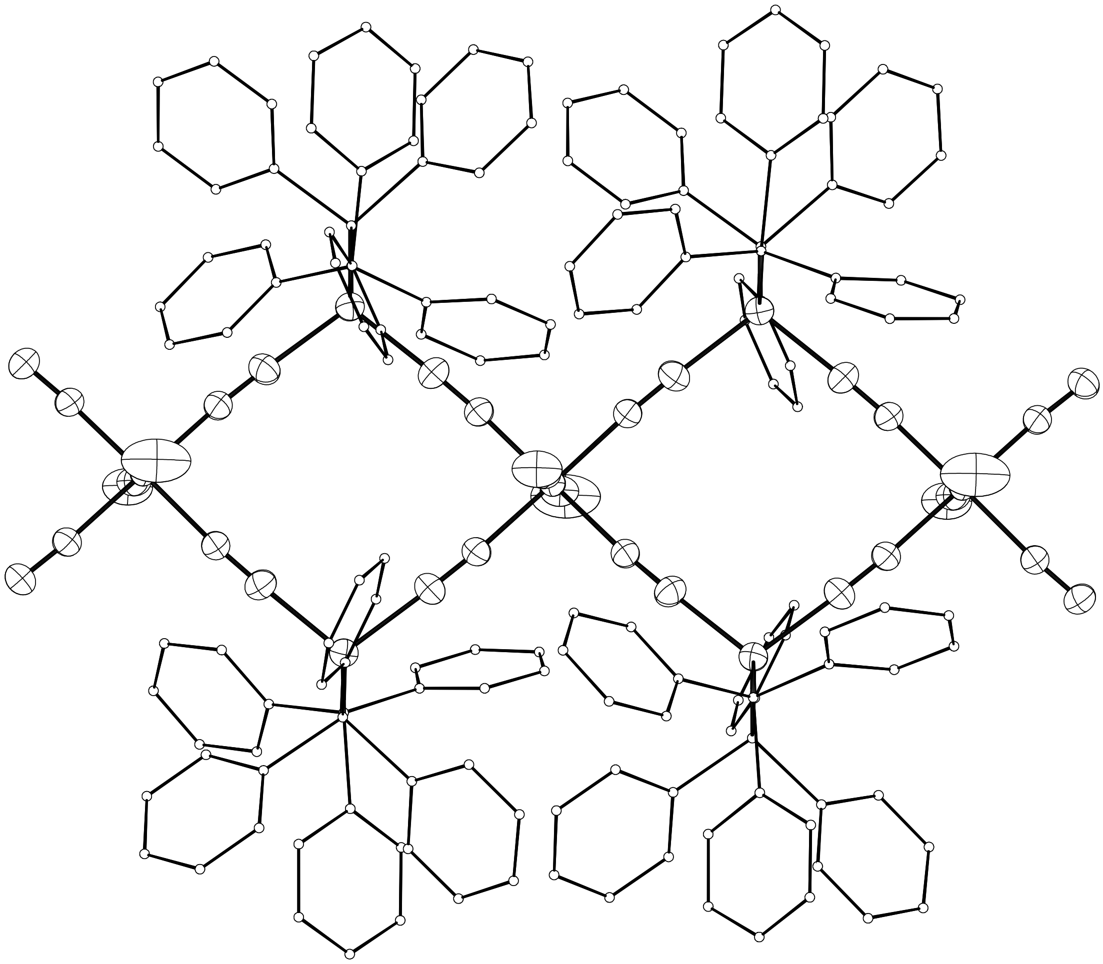

Abbildung 70: Ausschnitt aus der $Cu_2[Fe(CN)_5NO]$-Kette in einem Blick senkrecht auf die 12-gliedrigen ringförmigen Verknüpfungen der $[Fe(CN)_5NO]$-Einheiten. Der entsprechende Ausschnitt der Ag-Verbindung wurde nicht dargestellt. Zusätzlich sind die PPh_3-Gruppen wiedergegeben. Deren Atome sind mit stark verkleinerten Radien dargestellt. Die Größe der Schwingungsellipsoide der anderen Atome entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

24 pm und ist somit deutlich kleiner als in $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 3.5).

Abbildung 70 zeigt die Kette mit den zugehörenden PPh_3-Gruppen. Wie auch bei anderen Verbindungen dieser Arbeit ist die $M_2[Fe(CN)_5NO]$-Kette als „anorganischer“ Teil von organischen PPh_3-Liganden eingehüllt. Diese befinden sich jeweils an der Seite der Kette, was zur Folge hat, daß Kanäle entstehen, die nicht von PPh_3-Gruppen ausgefüllt werden können. So beträgt der Abstand zwischen an beiden Seiten der Kette liegenden PPh_3-Gruppen 390 pm bei der Cu- und 470 pm für die Ag-Verbindung. In diesen Kanälen ordnen sich nun die Lösungsmoleküle an. Die Atomlagen aller Atome der Lösungsmittelmoleküle besetzen spezielle Lagen. Alle Moleküle liegen auf den Spiegelebenen paralell zur $a-c$-Ebene. Diese Ebene verläuft genau durch die Mitte der Kette als auch der Hohlräume. Die Acetonitrilmoleküle sind bei beiden Verbindungen

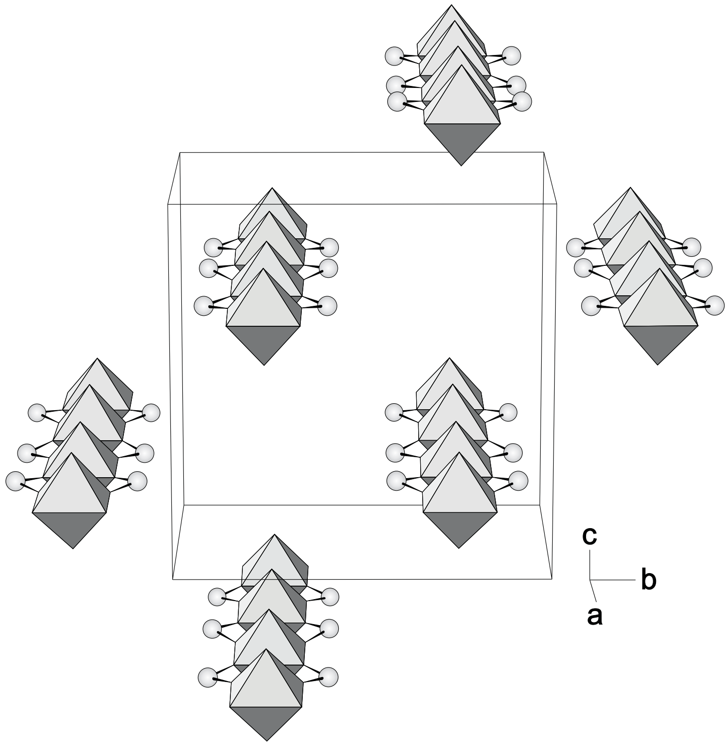

Abbildung 71: Die Elementarzelle von $[\{Cu(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$ in einem perspektivischen Blick auf die $b-c$-Ebene. Die $[Fe(CN)_5NO]$-Oktaeder sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Die PPh_3-Gruppen sind nicht dargestellt. Alle sichtbaren Atome wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

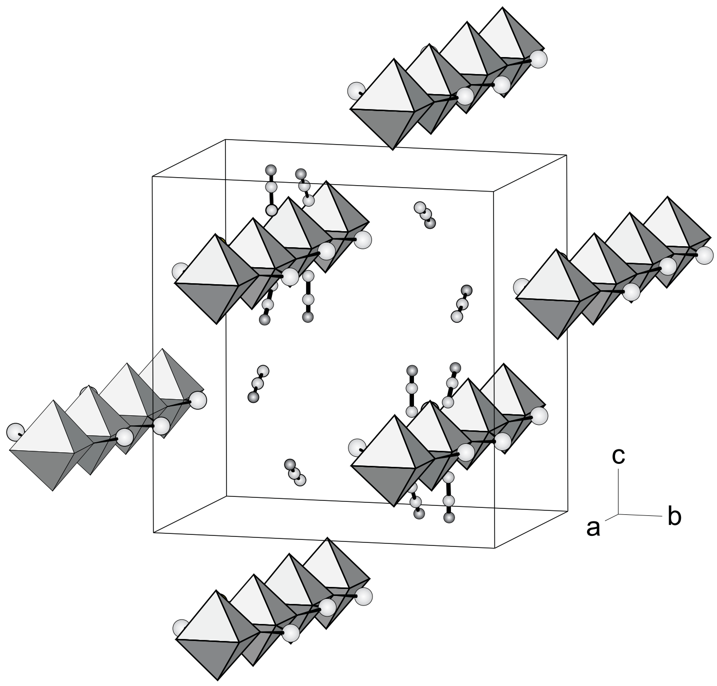

Abbildung 72: Perspektivischer Blick auf die Elementarzelle von $[\{Cu(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$. Die $[Fe(CN)_5NO]$-Oktaeder sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Die PPh_3-Gruppen sind nicht dargestellt. Zusätzlich sind die Lösungsmittelmoleküle dargestellt

nur ungenügend verfeinert. Die äquivalenten Temperaturfaktoren sind sehr hoch. Die Winkel weichen, bis auf eine Ausnahme, deutlich bis stark von 180° ab. In Anbetracht der Lage aller Lösungsmittelmoleküle in den Hohlräumen ist dieses zu verstehen, da alle Moleküle mindesten 310 pm von den nächsten Atomen der Kette entfernt sind.

Die Anordnung der Ketten innerhalb der Elementarzelle ist in Abbildung 71 dargestellt. Sie verlaufen parallel [100]. Diese Stapel sind entlang [010] derart angeordnet, daß sie immer versetzt zueinander liegen. Zwischen jeweils vier benachbarten Strängen befindet sich der Hohlraum, in dem die Lösungsmoleküle zu finden sind. Er wird von den Strängen durch deren NO- bzw. die nichtkoordinierte CN-Gruppe begrenzt. Zusätzlich bilden die PPh_3-Gruppen der benachbarten Stränge die Begrenzungen. Die Struktur ist vergleichbar mit der von $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$. In Beiden liegen kettenförmige Verknüpfungen der Komplexeinheiten vor, die sich sich nur in der Abfolge unterscheiden. In der vorliegenden Struktur liegt eine all-trans-Verknüpfung der Komplexe vor, was die lineare Kette zur Folge hat, wohingegen in $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ sich trans- und cis-Verknüpfungen abwechseln, was die dort beobachtete Wellenform der Kette bedingt. Eine lineare Kette nur mit trans-Verknüpfungen wäre dort theoretisch möglich, nur müßten dann die beiden $[Ag(PPh_3)_2]$-Gruppen zueinander trans-ständig an eines der beiden $[Fe(CN)_6]$-Moleküle koordiniert sein.