4 Die mehrdimensionalen Koordinationspolymere

Die zweidimensional verknüpften Verbindungen

Die in der Literatur bekannten zwei- und dreidimensionalen Koordinationspolymere stellen zahlenmäßig im Vergleich zu den eindimensionalen oder molekularen Verbindungen die größte Gruppe unter den Koordinationskomplexen dar. Trotz deren relativ großen Anzahl leiten sie sich, besonders bei den zweidimensionalen Verbindungen, von wenigen Grundgerüsten ab.

Zur Bildung zweidimensionaler Koordinationsverbindungen sollten Komplexe mit in einer Ebene angeordneten bifunktionalen Liganden bevorzugt sein. $[Ni(CN)_4]^{2-}$ und $[Fe(CN)_6]^{2-/3-}$ bzw. $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ haben ideale Voraussetzungen zur Bildung schichtartiger Koordinationskomplexe. $[Cd(NH_3)_2][Ni(CN)_4] \cdot 2\,C_6H_6$ [134] (Abb. 73c) zeigt eine der Möglichkeiten der Verknüpfung, die das $[Ni(CN)_4]^{2-}$-Anion herstellen kann. Das Ni- und das sechsfach koordinierte Cd-Atom sind kreuzweise über die Cyanidliganden des Tetracyanoniccolates verknüpft. Es resultiert ein zweidimensionales Netzwerk aus Tetracyanoniccolateinheiten, die über komplexierte Metallkationen verknüpft sind. Ähnliche Verbindungen sind nicht nur mit Cd^{2+}, sondern auch mit anderen Kationen möglich, wie $[Mn(NH_3)_2][Ni(CN)_4] \cdot 2\,C_6H_6$ [137], $[Ni(NH_3)_2][Ni(CN)_4]$ [138] oder $[Cu(NH_3)_2][Ni(CN)_4] \cdot 2\,C_6H_6$ [139] zeigen. Aber auch Verbindungen wie $[Cd(mea)_2][Ni(CN)_4] \cdot C_4H_5N$ [140] oder $[Cd(dma)_2][Ni(CN)_4] \cdot$ p-tol [141], in denen andere Liganden als NH_3 das Metallatom koordinieren, sind bekannt. Wie zu erkennen ist, liegen viele der oben genannten Substanzen als Solvate vor. Schon HOFMANN erkannte gegen Ende des letzten Jahrhunderts, daß bestimmte Metallsalze die Fähigkeit besitzen, kleine organische Moleküle aufzunehmen. So stellte er die Verbindung $[Ni(NH_3)_2][Ni(CN)_4] \cdot 2\,C_6H_6$ dar [69], deren Struktur erst 1952 aufgeklärt wurde [142]. Diese ist vergleichbar mit der in Abbildung 73c dargestellten Cd-Verbindung. Die zweidimensionalen Komplexnetzwerke sind derart angeordnet, daß ein Gastmolekül zwischen den Schichten eingelagert werden kann. Dieses bildet keine Bindungen zu den umgebenen Atomen aus, wie die entsprechenden Abstände zeigen, die im Bereich überhalb von 360 pm liegen. Diese Verbindungsklasse wird zu Ehren HOFMANNS, der sie als erster beschrieben hatte, „Hofmann Clathrate“ genannt.

Eine den Tetracyanoniccolat-Koordinationskomplexen verwandte Anordnung findet sich in der Struktur von $[Ni(pn)_2]_2[Fe(CN)_6]ClO_4 \cdot 2\,H_2O$ [133] (Abb. 73 b). Dort werden von den sechs Cyanoliganden des $[Fe(CN)_6]^{3-}$-Anions vier in einer Ebene angeordnete Liganden zur Weiterkoordination benutzt. Diese Cyanidgruppen koordinieren jeweils ein $[Ni(pn)_2]^{2+}$-Kation, welches wiederum ein Hexacyanoferrat koordiniert. Es ergibt sich eine zweidimensionale Schichtstruktur, welche aus cyclischen $(–Ni–NC–Fe–CN)_4$-Tetrameren als kleinste Netzeinheiten aufgebaut ist. Ähnliche Netzstrukturen finden sich auch bei $[Ni(pn)_2]_2[Fe(CN)_6]X \cdot n\,H_2O$ ($X = CF_3SO_3^-$, BzO^-, N_3^-) [115]. Diese zweidimensionalen Netzwerke können auch als ein Ausschnitt aus der Struktur des Berliner Blau angesehen werden. Eine ähnliche Anordnung

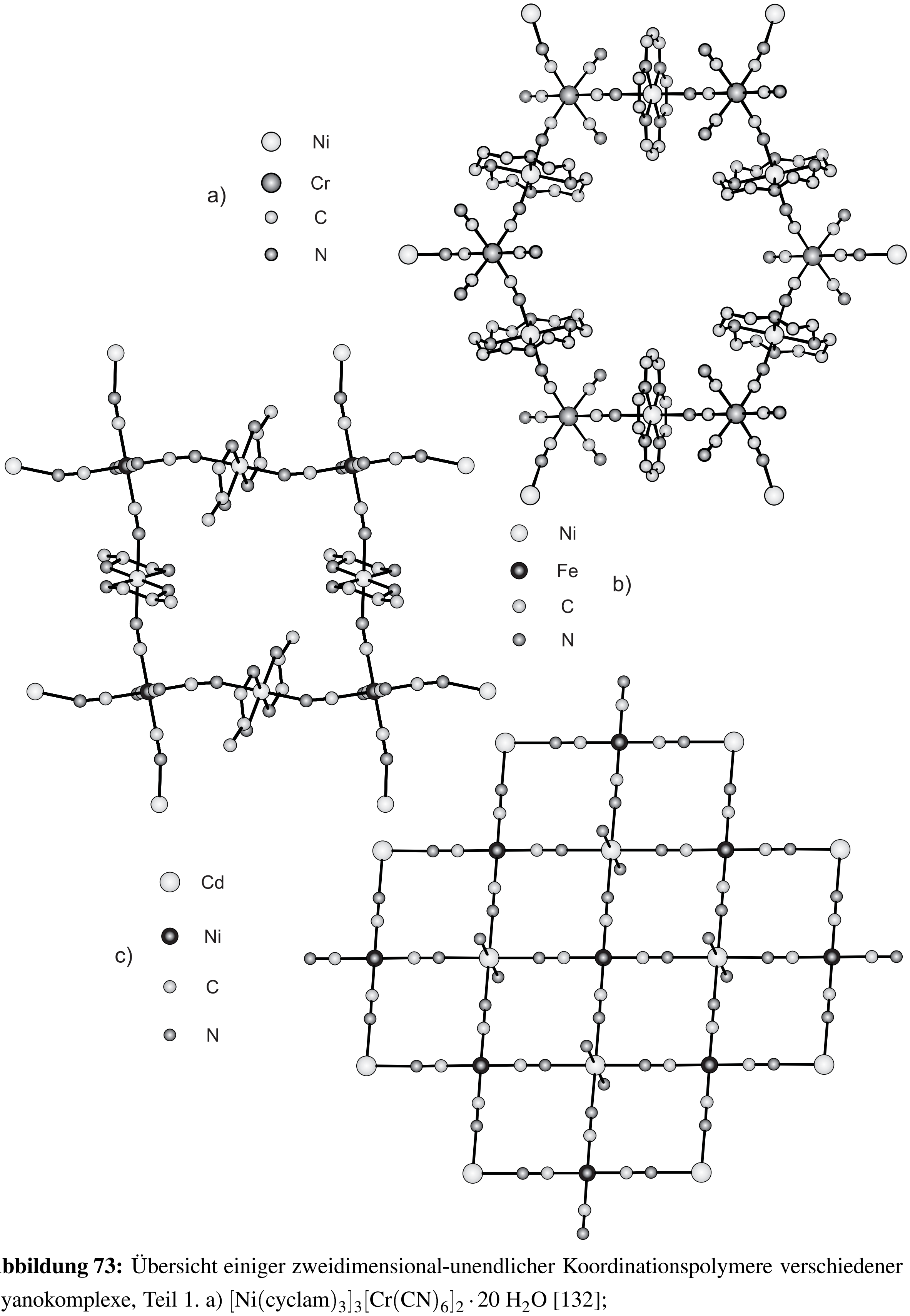

Abbildung 73: Übersicht einiger zweidimensional-unendlicher Koordinationspolymere verschiedener Cyanokomplexe, Teil 1. a) $[Ni(cyclam)_3]_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 20\ H_2O$ [132];
b) $[Ni(pn)_2]_2[Fe(CN)_6]ClO_4 \cdot 2\ H_2O$ [133]; c) $[Cd(NH_3)_2][Ni(CN)_4] \cdot 2\ C_6H_6$ [134].

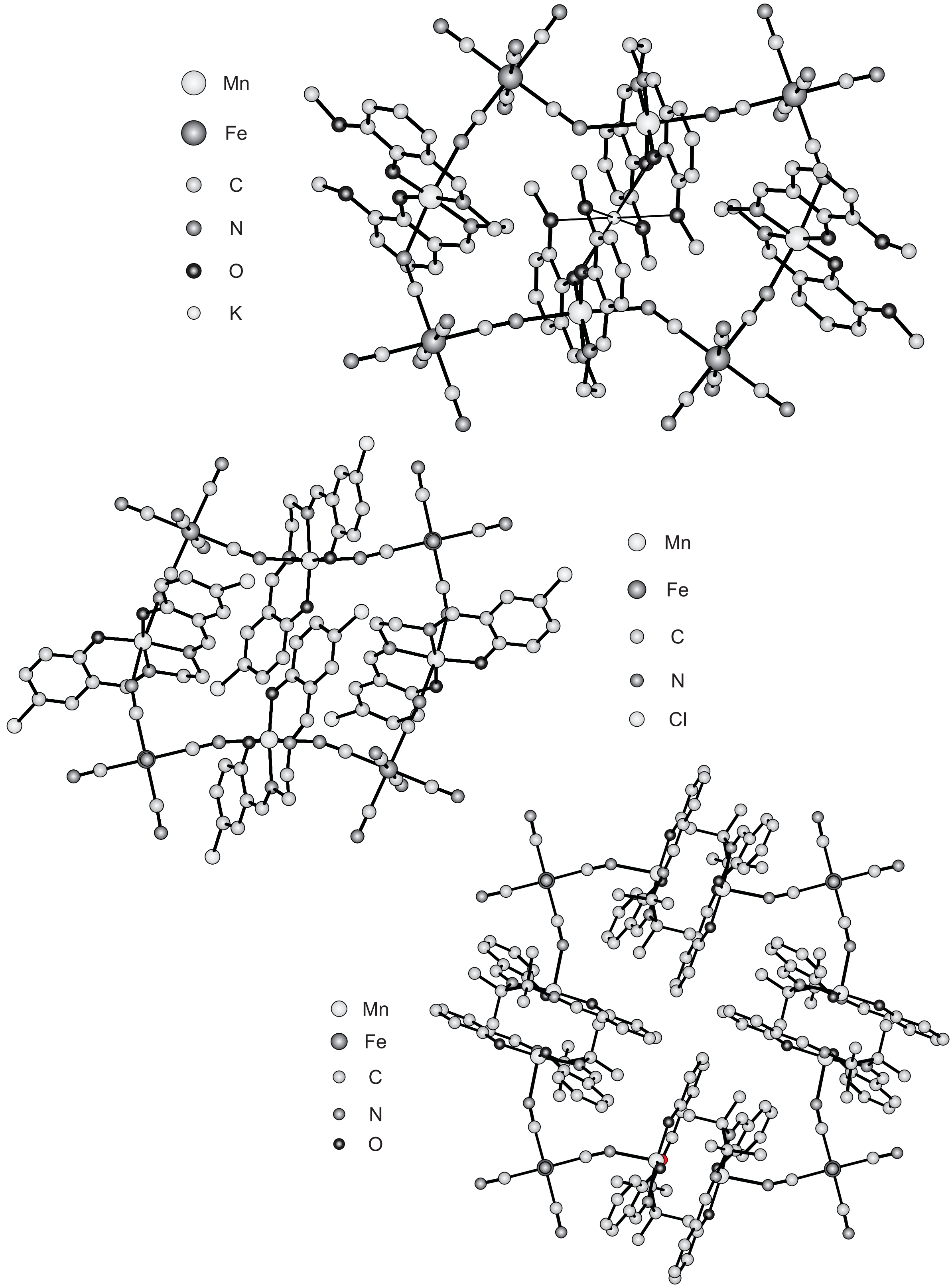

Abbildung 74: Übersicht einiger zweidimensional-unendlicher Koordinationspolymere verschiedener Cyanokomplexe, Teil 2. d) $K[Mn(3\text{-}MeOsalen)]_2[Fe(CN)_6]$ [44]; e) $[NEt_4][Mn(5\text{-}Cl\text{-}salen)]_2[Fe(CN)_6]$ [135]; f) $[Mn(saltmen)]_4[Fe(CN)_6]ClO_4 \cdot H_2O$ [136].

zeigt auch die Struktur von $K_3[Fe(CN)_6] \cdot 2\,Rh_2(O_2CMe)_4$ [46]. Dort werden $[Rh_2(O_2CMe)_4]$-Einheiten von vier in einer Ebene liegenden Cyanidgruppen des $[Co(CN)_6]^{3-}$-Anions zu einer der oben beschriebenen Verbindungen analogen Schichtstruktur verknüpft. Dieses Strukturprinzip findet sich auch bei fast allen Koordinationskomplexen, bei denen [Mn(salen)$^{2+}$]- oder [Fe(salen)$^{2+}$]-Verbindungen als kationische Bausteine zur Darstellung von Koordinationspolymeren eingesetzt werden. Verbindungen, wie $[NEt_4]$[Mn(5-Cl-salen)$]_2[Fe(CN)_6]$ [135] (Abb. 74 e) oder $[NEt_4][Fe(salen)]_2[Fe(CN)_6]$ [45] sind ähnlich den Komplexen mit Amin-substituierten Metallkationen als zweidimensionale Netzwerke aufgebaut. Nur verknüpfen jetzt die salen-substituierten Metallkationen die Cyanokomplexeinheiten. Andere Koordinationskomplexe dieser Art unterscheiden sich im jeweiligen Gegenion. Bei den Verbindungen K[Fe(3-MeOsalen)$]_2[Fe(CN)_6]$ [44] (Abb. 74 d) und K[Mn(3-MeOsalen)$]_2[Fe(CN)_6]$ [136] verbrückt das K-Atom je zwei in der tetrameren Einheit gegenüberliegende 3-MeOsalen-Liganden, so daß im Gegensatz zu den Verbindungen mit dem $[NEt_4]^+$-Kation das Gegenion beim Aufbau der mehrdimensionalen Netzwerke teilnimmt. Eine ähnliche Struktur zeigt die Verbindung $[Mn(saltmen)]_4[Fe(CN)_6]ClO_4 \cdot H_2O$ [136] (Abb. 74 f), wo anstatt eines $[Mn(salem)]^{2+}$-Kations ein dimeres $[Mn_2(saltmen)_2]^{2+}$-Kation die Hexacyanoferrateinheiten zu einer zweidimensionalen Struktur verknüpft.

Eine eigenständige, mit den bisher beschriebenen Verknüpfungsschemata nicht vergleichbare zweidimensionale Struktur, bildet die Verbindung $[Ni(cyclam)_3]_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 20\,H_2O$ [132] (Abb. 73 a). Hier werden die Schichten aus $[Fe(CN)_6]$-Einheiten gebildet, die von jeweils drei [Ni(cyclam)]-Gruppen in einer facialen Anordnung umgeben sind. Diese verbrücken jeweils zwei Hexacyanochromateinheiten in trans-Stellung. Es ergeben sich somit zwölfkernige hexagonartige Grundeinheiten, die mit benachbarten Einheiten eine honigwabenartige, zweidimensionale Schichtstruktur ergeben.

Die dreidimensional verknüpften Verbindungen

Zur Bildung dreidimensionaler Koordinationspolymere sollten Komplexe bevorzugt sein, deren Liganden sich in alle drei Raumrichtungen ausdehnen. Die beiden Komplexteilchen, die diese Bedingung in idealer Weise erfüllen, sind die beiden Hexacyanoferrate $[Fe(CN)_6]^{3-}$ und $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Mit Einschränkungen kann auch das Nitroprussidanion $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ zu dieser Gruppe hinzugenommen werden. Aber auch mit Komplexen, die keine dreidimensionale Ausdehnung der Liganden vorweisen können, sind dreidimensional aufgebaute Koordinationspolymere möglich. Wenn der Komplex die Verknüpfung in die dritte Raumrichtung nicht herstellen kann, muß das entsprechende Metallkation diese bilden. Wenn dieses durch seine komplexierenden Liganden nicht die erforderliche maximale Koordinationszahl erhält, bleiben noch Koordinationsstellen frei, die zur Verknüpfung mit neuen Komplexanionen benutzt werden können, was in den meisten Fällen zur Ausbildung dreidimensionaler Struktureinheiten führt. Als Beispiel für die Änderung der Dimensionalität einer Verbindung in Abhängigkeit von der Anzahl der

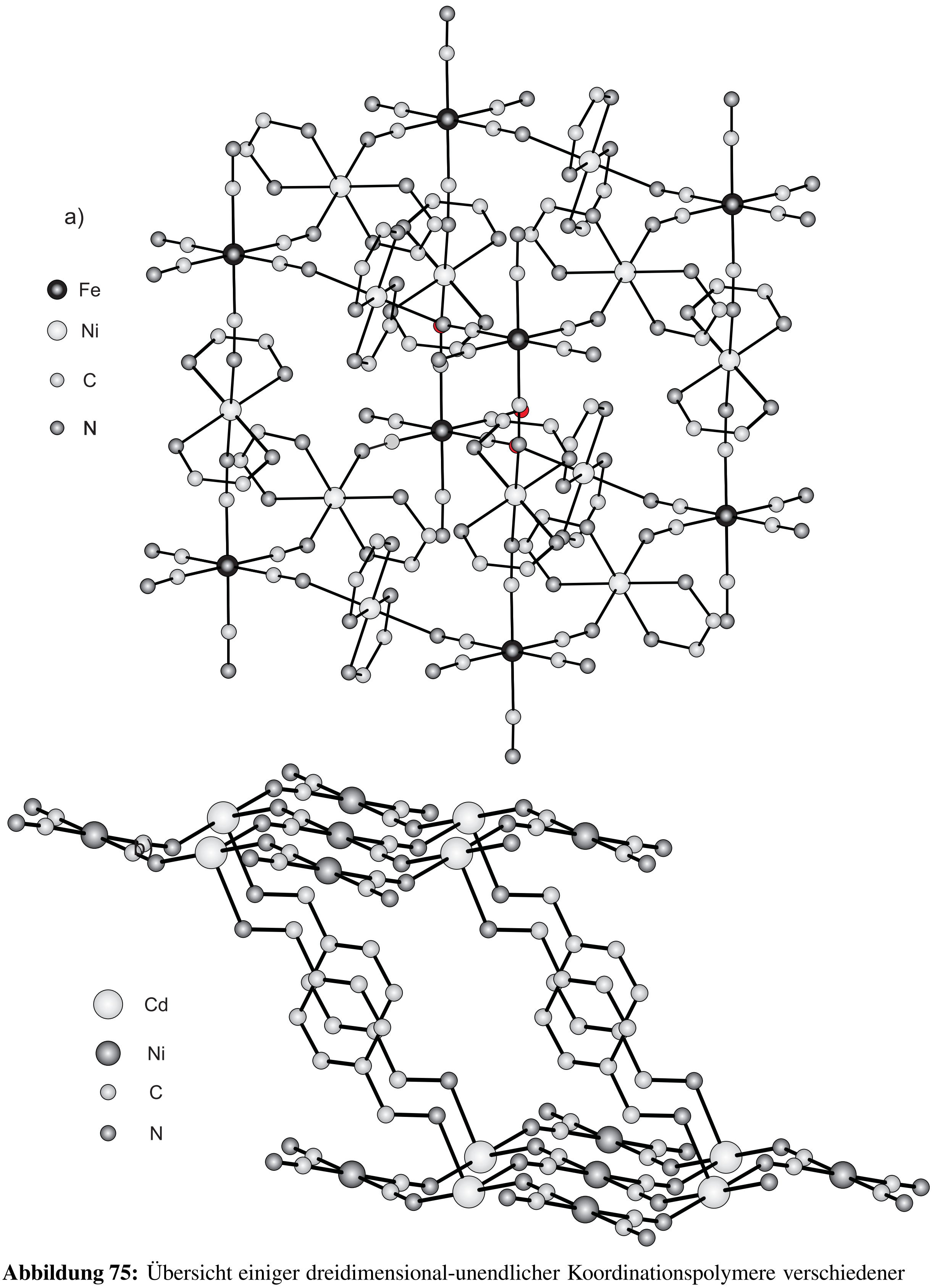

Abbildung 75: Übersicht einiger dreidimensional-unendlicher Koordinationspolymere verschiedener Cyanokomplexe, Teil 1. a) $[Ni(en)_3]_3[Fe(CN)_6](PF_6)_2$ [143]; b) $[Cd(xyldiam)][Ni(CN)_4] \cdot tol$ [144].

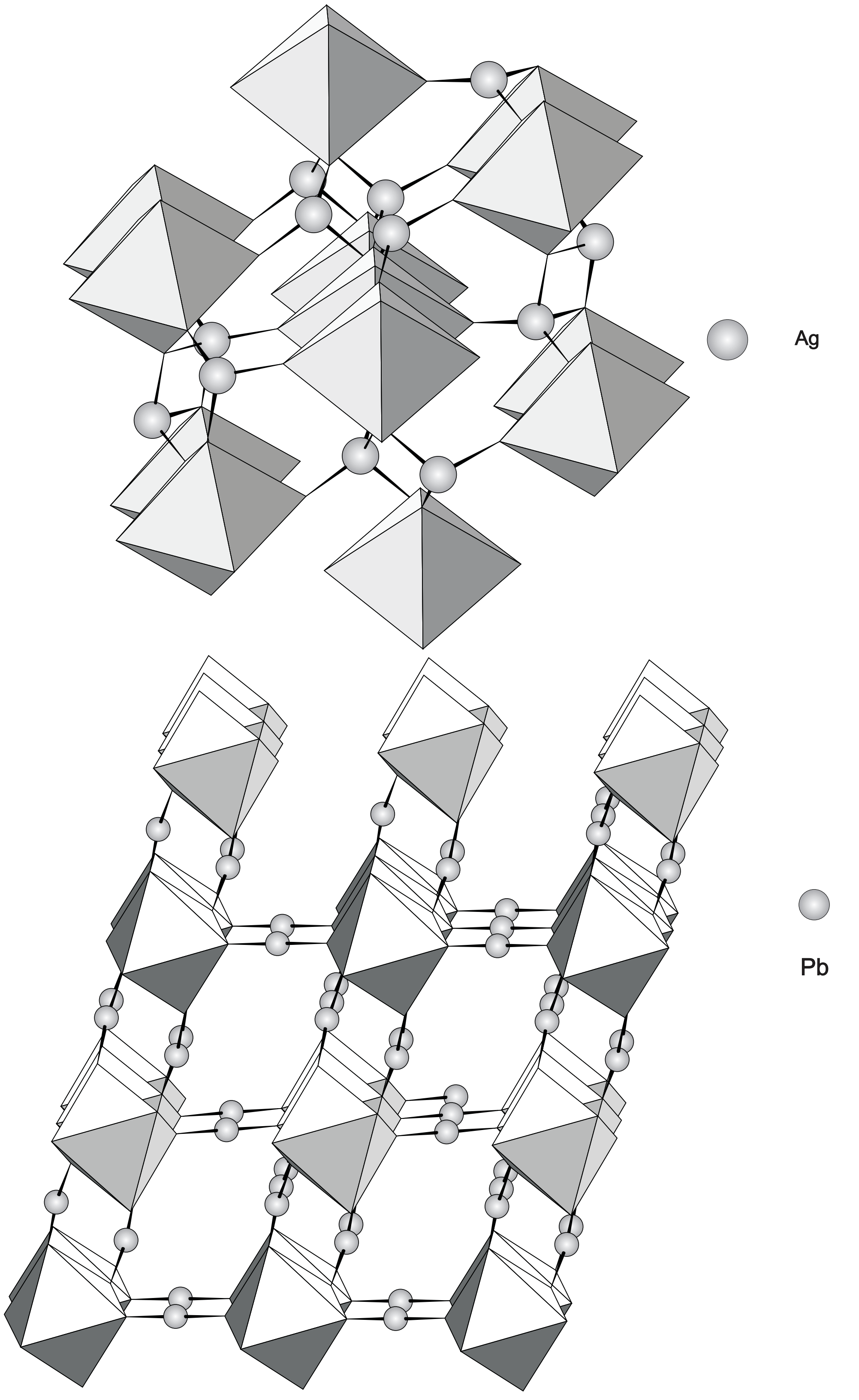

Abbildung 76: Übersicht einiger dreidimensional-unendlicher Koordinationspolymere verschiedener Cyanokomplexe, Teil 2. Die jeweiligen Cyanometallate wurden zur besseren Übersicht in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. c) $Ag(NH_3)_2Ag_2[Fe(CN)_6]$ [40]; d) $[Me_3Sn][Co(CN)_6]$ [145].

komplexierenden Liganden um das Metallkation können die Strukturen von $[Zn(en)_n][Ni(CN)_4]$ (n= 3, 2, 1) dienen. $[Zn(en)_3][Ni(CN)_4]$ ist ionisch aufgebaut [25], da dort durch die drei Ethylendiaminliganden das Zink seine maximale Koordinationszahl von sechs erreicht hat und somit zur Weiterkoordination nicht zur Verfügung stehen kann. Bei $[Zn(en)_2][Ni(CN)_4]$ [97] sind durch die beiden Ethylendiaminliganden vier Koordinationsstellen des Zn blockiert, so daß zwei zur Weiterkoordination zur Verfügung stehen. Diese bilden mit dem Komplexanion eine Kettenstruktur. In der Verbindung $[Zn(en)][Ni(CN)_4]$ [99] werden durch einen Ethylendiaminliganden nur noch zwei Koordinationsstellen blockiert. Zwei der restlichen Liganden können analog zur $[Zn(en)_2]$-Verbindung eine kettenartige Verknüpfung bilden. Jedoch sind die beiden übrigbleibenden Koordinationsstellen in der Lage, neue $[Ni(CN)_4]^{2-}$-Anionen unter Ausbildung einer dreidimensionalen Struktur zu koordinieren.

Diese Art von Verbindungen können ebenfalls kleine Gastmoleküle in den Hohlräumen der dreidimensionalen Gerüststruktur einlagern, wie ein Vergleich der Verbindungen $[Cd(en)][Ni(CN)_4]$ [146], $[Cd(en)][Ni(CN)_4] \cdot 2\ C_6H_6$ [147] und $[Cd(en)][Ni(CN)_4] \cdot 2\ C_4H_5N$ [148] zeigt. Aus diesem Grund wird diese Klasse von Verbindungen mit dem Ethylendiaminligand unter den Namen „Hoffmann en-Typ Clathrate“ geführt.

Bei dreidimensionalen Koordinationskomplexen mit Hexacyanoferraten als Komplexbausteinen liegt erwartungsgemäß eine Struktur ähnlich denen der Berlinerblau-Verbindungen als Bauprinzip nahe. Dieses wird in der Verbindung $[Ni(en)_3]_3[Fe(CN)_6](PF_6)_2$ [143] realisiert (Abbildung 75a). Das $[Fe(CN)_6]^{4-}$-Anion koordiniert über alle sechs Cyanoliganden jeweils sechs $[Ni(en)_2]^{2+}$-Kationen, welche wiederum neue Hexacyanoferratbausteine koordinieren. Es resultiert eine dreidimensionale Verknüpfung der $[Fe(CN)_6]$-Einheiten, die sich auf den Ecken eines Würfels befinden durch die $[Ni(en)_2]$-Gruppen, welche die Kanten des Würfels darstellen. Kernbaueinheit dieser Verbindung stellt eine kubische Fe_8Ni_{12}-Baueinheit dar. Diese leitet sich von der in $[Ni(pn)_2]_2[Fe(CN)_6]ClO_4 \cdot 2\ H_2O$ (Abb. 73b) gefundenen Baueinheit ab, daß die dort vorliegende zweidimensionale Grundeinheit in die dritte Dimension ausgedehnt ist. Eine ebenfalls dreidimensionale Anordnung findet sich in der Struktur von $[Ni(tren)]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6\ H_2O$ [149].

Wie schon erwähnt kann auch das $[Ni(CN)_4]^{2-}$-Anion dreidimensionale Koordinationspolymere bilden. Ein weiteres Beispiel stellt die Verbindung $[Cd(xyldiam)][Ni(CN)_4] \cdot tol$ [144] dar (Abbildung 75b), deren Struktur Verwandtschaft zu den zweidimensionalen Schichtstrukturen der „Hoffmann Clathrate“ zeigt. Die Aminliganden der komplexierten Kationen werden durch α,ω-Diaminoalkane oder andere Diamine substituiert. Durch ihre ambidentaten Eigenschaften können sie zwei benachbarte Schichten unter Bildung dreidimensionaler Strukturen verknüpfen. In diese Netzwerke lassen sich ebenfalls wie bei den zweidimensionalen „Hoffmann Clathraten“ Gastmoleküle einlagern. Durch Variation der Diaminliganden sind auf diese Weise eine sehr große Zahl von dreidimensionalen Clathratverbindungen hergestellt worden.

Eine Gruppe von dreidimensionalen Koordinationspolymeren zeichnet sich dadurch aus, daß die Gegenionen der verschiedenen Komplexe vom Typ $[R_3M]^+$ (M = Sn, Pb) sind. Bei diesen Verbindungen handelt es sich durchweg um komplizierte dreidimensional verknüpfte Polymere. In Abbildung 76d ist als Beispiel die Verbindung $[Me_3Sn]_3[Co(CN)_6]$ [145] dargestellt. Hier werden alle sechs Cyanoliganden des $[Co(CN)_6]$-Teilchens über $[Me_3Pb]$-Einheiten zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft. In der Verbindung $[Ph_3Sn]_3[Fe(CN)_6] \cdot H_2O \cdot CH_3CN$ [46] wird eine der dreidimensionalen Verknüpfung der Komplexeinheiten in der Struktur von $[Ni(en)_3]_3[Fe(CN)_6](PF_6)_2$ [143] ähnliche Anordnung beobachtet. Ein weiteres dreidimensionales Koordinationspolymer mit $[R_3Sn]^+$-Kationen stellt die Struktur von $[(n\text{-}C_4H_9)Sn]_3[M(CN)_6]$ (M = Fe, Co) [42] dar. Es sind aber mit derselben Gruppe von Kationen auch Verbindungen mit anderen Komplexbausteinen bekannt. So stellt die Struktur von $[Me_3Sn]_4[M(CN)_8]$ (M = Mo, W) [43] ebenfalls ein dreidimensionales Netzwerk dar. In ihr sind die Komplexeinheiten über $[Me_3Sn]$-Brücken an je acht andere Komplexteilchen gebunden, die die Ecken einer raumzentrierten tetragonalen Elementarzelle bilden. Einer der seltenen Koordinationspolymere mit dem $[Cu(CN)_4]^{3-}$-Anion stellt die Verbindung $[But_4N][Et_3Sn]_2[Cu(CN)_4]$ [150] dar. Sie ist aus zwei nichtlinearen $(\text{–Cu–CN–Sn–NC–})_n$-Ketten zusammengesetzt, die sich am tetraedrisch koordinierten Cu-Atom kreuzen und somit eine dreidimensionale negativ geladene $[Et_3Sn]_2[Cu(CN)_4]^-]$-Einheit ergeben. In den Hohlräumen befinden sich die $[But_4N]^+$-Kationen. Weitere Beispiele für dreidimensionale Koordinationspolymere stellen die drei Verbindungen $Ag_3(NH_3)_2[M(CN)_6]$ (M = Fe, Co) [40] (Abbildung 76c) und $Ag_4(NH_3)_5[Mo(CN)_8] \cdot 1{,}5\ H_2O$ [41] dar.

4.1 Die Struktur von $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\ CH_3CN \cdot H_2O$

Die Verbindung $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\ CH_3CN \cdot H_2O$ konnte durch Umsetzung von $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ mit $AgNO_3$ und PPh_3 dargestellt werden.

4.1.1 Darstellung von $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\ CH_3CN \cdot H_2O$

Zur Synthese wurden $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O$, $AgNO_3$ und PPh_3 gemäß Gleichung 14 umgesetzt.

$$\begin{aligned} &Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O + 2\ AgNO_3 + 2\ PPh_3 + 3\ CH_3CN \longrightarrow \\ &[Ag(PPh_3)]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ CH_3CN \cdot H_2O + 2\ NaNO_3 + H_2O \end{aligned} \tag{14}$$

Es wurden 200 mg (0,66 mmol) $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O$ in 20 ml H_2O gelöst und in einen verschließbaren Glaszylinder gegeben. Hierauf wurde vorsichtig eine Lösung von 224 mg (1,32 mmol) $AgNO_3$ und 347 mg (1,32 mmol) PPh_3 in 20 ml CH_3CN geschichtet. Der Zylinder wurde verschlossen und ruhig stehengelassen, um eine unkontrollierte Durchmischung zu vermeiden. Nach etwa einer Woche waren an der Phasengrenze tiefbraune, quaderförmige Kristalle von $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\ CH_3CN \cdot H_2O$ zu beobachten. Im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen, die auf analoge Weise synthetisiert worden sind, waren bei dieser Reaktion nahezu keine Nebenprodukte zu beobachten.

4.1.2 Strukturbestimmung von $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\ CH_3CN \cdot H_2O$

Bedingt durch die Darstellungsmethode konnte, wie auch bei den anderen ähnlich synthetisierten Verbindungen, darauf verzichtet werden, besondere Vorsichtsmaßnahmen in bezug auf Luft- oder Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Kristalle zu berücksichtigen. Eine etwaige Zersetzung außerhalb der Mutterlauge unter Abgabe von eingeschlossenem Lösungsmittel konnte jedoch nicht ausgeschlossen werden, so daß die Kristalle wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für naßchemisch gewonnene Produkte beschrieben präpariert wurden.

Weissenbergaufnahmen dienten zur Feststellung der Qualität der jeweiligen Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessungen 0,12 mm × 0,20 mm × 0,20 mm. Filmaufnahmen zeigten keine höhere Symmetrie als $\bar{1}$. Es waren keine systematischen Auslöschungen zu beobachten. Von den beiden möglichen Raumgruppen $P1$ und $P\bar{1}$ bestätigte sich letztere im Verlauf der Strukturverfeinerung. Ein Lösungsansatz konnte mit Hilfe der Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS 86 erhalten werden. Diesem waren die Lagen der Schweratome und einiger P-Atome zu entnehmen. Dieser Lösungsansatz wurde anschließend über Differenzfouriersynthesen vervollständigt und mit Hilfe des Programmes SHELXL 93 nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Eine numerische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm HABITUS durchgeführt. Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden 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 das 1,2-fache des Wertes des entsprechenden Kohlenstoffatomes festgelegt. Die Wasserstoffatome der Lösungsmittelmoleküle blieben unberücksichtigt. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind Tabelle 42 zu entnehmen.

Tabelle 42: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\ CH_3CN \cdot H_2O$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$C_{47}H_{41}Ag_2FeN_9O_2P_2$	
Gitterkonstanten	$a = 1301{,}3(1)$ pm	$\alpha = 111{,}53(1)^\circ$
	$b = 2014{,}3(2)$ pm	$\beta = 106{,}08(1)^\circ$
	$c = 2062{,}3(2)$ pm	$\gamma = 94{,}76(1)^\circ$
Zellvolumen	$4726{,}7(2) \cdot 10^6\ pm^3$	
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$	
Dichte (berechnet)	$1{,}399\ g{\cdot}cm^{-3}$	
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	$4{,}8^\circ \leq 2\theta \leq 52{,}0^\circ$	
Zahl der gemessenen Reflexe	34797	
davon systematisch ausgelöscht	0	
Auslöschung verletzende Reflexe	0	
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	17216; 3,62%	
Zahl der verfeinerten Parameter	1050	
Verhältnis Reflexe : Parameter	16,4	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 12{,}3\ cm^{-1}$	
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 10 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}	
Gütefaktoren $^{a)}$	$wR(F^2) = 9{,}90\%$	
	$R(\lvert F \rvert) = 7{,}29\%$ für alle Reflexe	
	$R(\lvert F \rvert) = 4{,}00\%$ für 11347 Reflexe mit $F > 4\sigma F$	
Maximale und minimale Restelektronendichte $[e/10^6 pm^3]$	$+1{,}08 \ / \ -0{,}54$	

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

$w = (\sigma^2(F_o^2) + (\mathbf{0{,}049} \times P)^2 + \mathbf{0} \times P)^{-1}$; $P = (\frac{1}{3}$ (Max. (0 oder F_o^2)) $+ \frac{2}{3} \times F_c^2)$

Tabelle 43: Ausgewählte Abstände [pm] in $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\ CH_3CN \cdot H_2O$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ag1 – N12	234,7(4)	Fe1 – C14	192,1(5)	C24 – N24	113,6(7)
Ag1 – N13	226,7(4)	Fe1 – C15	193,5(6)	C25 – N25	113,9(7)
Ag1 – N21	234,3(5)	Fe1 – N1A	173,9(5)	N2A – O2A	111,8(7)
Ag1 – P1	240,8(1)	C11 – N11	114,7(6)	A1C1 – A1C2	144(2)
Ag2 – N11	229,8(4)	C12 – N12	113,6(6)	A1C2 – A1N1	113,8(9)
Ag2 – N24	222,9(4)	C13 – N13	113,4(6)	A2C1 – A2C2	145(2)
Ag2 – A1N1	271,5(8)	C14 – N14	113,0(7)	A2C2 – A2N1	113(2)
Ag2 – P2	239,0(1)	C15 – N15	114,6(6)	A3N1 – A3C2	105(5)
Ag3 – N14	232,4(5)	N1A – O1A	113,6(7)	A3C2 – A3C1	125(4)
Ag3 – N15	226,1(5)	Fe2 – C21	195,0(5)	Ag2 – A1N1	272(1)
Ag3 – N22	233,4(4)	Fe2 – C22	194,1(4)	Ag2 – A1C2	328(1)
Ag3 – P3	241,3(1)	Fe2 – C23	194,6(5)	Ag4 – O1WA	251(2)
Ag4 – N23	224,7(4)	Fe2 – C24	194,1(5)	Ag4 – O1WB	349(3)
Ag4 – N25	227,4(4)	Fe2 – C25	195,5(6)	P – C (Phenylringe)	
Ag4 – P4	239,4(1)	Fe2 – N2A	168,0(5)	181,5(6) pm – 183,8(5) pm	
Fe1 – C11	193,5(4)	C21 – N21	113,9(6)	C – C (Phenylringe)	
Fe1 – C12	194,0(5)	C22 – N22	114,7(6)	134(2) pm – 140,0(8) pm	
Fe1 – C13	195,1(4)	C23 – N23	113,6(6)		

Tabelle 44: Ausgewählte Winkel [°] in $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\ CH_3CN \cdot H_2O$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
P1 – Ag1 – N12	116,3(2)	C15 – Fe1 – N1A	177,7(3)	C22 – Fe2 – C25	89,9(2)
P1 – Ag1 – N13	124,4(2)	C11 – Fe1 – C15	87,1(2)	C23 – Fe2 – C25	87,1(3)
P1 – Ag1 – N21	117,4(2)	C12 – Fe1 – C15	86,9(3)	C21 – Fe2 – C25	170,4(3)
N12 – Ag1 – N13	100,5(2)	C13 – Fe1 – C15	86,4(2)	C22 – Fe2 – C23	174,5(3)
N12 – Ag1 – N21	89,9(2)	C14 – Fe1 – C15	85,0(3)	Fe2 – C21 – N21	176,5(5)
N13 – Ag1 – N21	102,0(2)	C11 – Fe1 – C12	90,7(2)	Fe2 – C22 – N22	175,1(6)
P2 – Ag2 – N11	117,6(2)	C13 – Fe1 – C14	89,9(2)	Fe2 – C23 – N23	175,0(5)
P2 – Ag2 – N24	140,7(2)	C12 – Fe1 – C13	89,6(2)	Fe2 – C24 – N24	177,7(5)
N11 – Ag2 – N24	98,7(2)	C11 – Fe1 – C14	88,9(2)	Fe2 – C25 – N25	178,7(5)
A1N1 – Ag2 – A1C2	19,1(2)	C11 – Fe1 – C13	173,5(3)	Fe2 – N2A – O2A	176,7(8)
A1N1 – Ag2 – N24	83,8(3)	C12 – Fe1 – C14	171,9(3)	Ag1 – N12 – C12	164,8(5)
A1N1 – Ag2 – N11	89,0(3)	Fe1 – C11 – N11	177,8(5)	Ag1 – N13 – C13	171,5(5)
A1N1 – Ag2 – P2	110,0(2)	Fe1 – C12 – N12	177,0(5)	Ag1 – N21 – C21	155,1(5)
P3 – Ag3 – N14	94,1(2)	Fe1 – C13 – N13	179,6(5)	Ag2 – N11 – C11	173,1(5)
P3 – Ag3 – N15	94,5(2)	Fe1 – C14 – N14	178,5(6)	Ag2 – N24 – C24	161,3(5)
P3 – Ag3 – N22	103,4(2)	Fe1 – C15 – N15	178,2(5)	Ag3 – N14 – C14	171,3(6)
N14 – Ag3 – N15	102,1(2)	Fe1 – N1A – O1A	176,8(7)	Ag3 – N15 – C15	167,3(4)
N14 – Ag3 – N22	135,6(2)	C21 – Fe2 – N2A	93,2(3)	Ag3 – N22 – C22	177,3(5)
N15 – Ag3 – N22	115,9(2)	C22 – Fe2 – N2A	92,4(3)	Ag4 – N23 – C23	172,8(5)
P4 – Ag4 – N23	122,5(2)	C24 – Fe2 – N2A	177,3(3)	Ag4 – N25 – C25	164,0(6)
P4 – Ag4 – N25	114,8(2)	C23 – Fe2 – N2A	92,6(3)	Ag – P – C (Phenylringe)	
N23 – Ag4 – N25	106,4(2)	C25 – Fe2 – N2A	96,3(3)	110,5(2)° – 120,2(2)°	
O1WA – Ag4 – N23	91,5(4)	C21 – Fe2 – C24	84,6(2)	P – C – C (Phenylringe)	
O1WA – Ag4 – N25	97,0(3)	C22 – Fe2 – C24	89,1(2)	116,8(5)° – 124,7(4)°	
C11 – Fe1 – N1A	92,5(3)	C23 – Fe2 – C24	86,0(2)	C – P – C (Phenylringe)	
C12 – Fe1 – N1A	95,5(3)	C25 – Fe2 – C24	85,9(3)	102,7(3)° – 105,6(3)°	
C13 – Fe1 – N1A	93,9(3)	C21 – Fe2 – C22	88,3(2)	C – C – C (Phenylringe)	
C14 – Fe1 – N1A	92,7(3)	C21 – Fe2 – C23	93,9(2)	117,7(5)° – 122,2(7)°	

4.1.3 Diskussion der Struktur von $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\ CH_3CN \cdot H_2O$

In $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\ CH_3CN \cdot H_2O$ liegen jeweils über $[Ag(PPh_3)]$-Moleküle zu einer zweidimensional-unendlichen Anordnung verknüpfte $[Fe(CN)_5NO]$-Einheiten vor. Die vier in der asymmetrischen Einheit vorliegenden $[Ag(PPh_3)]$-Molekülfragmente lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Ag1 bildet ebenso wie Ag3 je drei kovalente Bindungen zu den N-Atomen N12, N13 und N21 bzw. N14, N15 und N22 aus. Zusätzlich ist an jedes Ag-Atom noch ein P-Atom einer PPh_3-Gruppe gebunden. Es resultieren jeweils tetraedrische Koordinationen um Ag1 und Ag3. Die Ag – N-Abstände betragen für Ag1 226,7, 234,3 und 234,7 pm, für Ag3 sind sie zu 226,1, 232,4 und 233,1 pm bestimmt worden. An jedem Ag-Atom sind je zwei längere und ein kürzerer Abstand zu finden. Die längeren Abstände sind vergleichbar mit denen, die in $[\{Ag(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$ (Kap. 3.6 (232,1 – 236,7 pm)) oder $[\{tpdp\}\{Ag(py)_3\}_2][ClO_4]_2$ [88] (233,8 – 240,3 pm) gefunden worden sind. Die kürzeren Abstände sind vergleichbar mit denen, die in $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (Kap. 3.2) mit 227,3 pm, oder in $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ (Kap. 4.3) mit 218 – 229,4 pm bestimmt worden sind. Die Ag – P-Abstände liegen bei beiden Atomen mit 240,8 und 241,3 pm dicht zusammen und sind vergleichbar mit den Werten von $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 3.5). Sie sind aber merklich kleiner als die Werte, die für andere Triphenylphosphanverbindungen wie cis–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$ (Kap. 2.4) oder $[Ag(PPh_3)_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 2\ H_2O$ (Kap. 2.2) aufgeführt sind.

Ag2 und Ag4 sind im Gegensatz zu den anderen beiden Ag-Atomen jeweils verzerrt trigonal koordiniert. Ag2 bildet zwei kovalente Bindungen zu N11 und N24. Zusätzlich wird eine Bindung zu einem P-Atom einer PPh_3-Gruppe ausgebildet. Das Molekülfragment ist in Abbildung 79 dargestellt. Die Ag – N-Abstände betragen 222,9 und 229,8 pm. Sie liegen damit in dem Bereich, der auch bei $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 3.5) gefunden wird, wobei aber der zweite Wert schon nahe an den Werten liegt, die für die tetraedrisch koordinierten Atome Ag3 und Ag1 gefunden werden. Der Ag – P-Abstand ist bei beiden Atomen mit 239,0 pm für Ag2 und 239,4 pm für Ag4 fast gleich groß bestimmt worden. Zusätzlich ist ein Acetonitrilmolekül über sein N-Atom im Abstand von 271,5 pm an Ag2 koordiniert. Der Wert ist vergleichbar mit dem, der in $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 4.2) für das dortige Acetonitrilmolekül bestimmt worden ist. Ag4 ist ebenfalls trigonal koordiniert. Es bildet wie Ag2 je zwei kovalente Bindungen zu N23 und N25. Zusätzlich wird eine Bindung zu einem P-Atom einer PPh_3-Gruppe ausgebildet. Die Ag – N-Abstände betragen 224,7 und 227,4 pm. Ihre Werte sind vergleichbar mit dem Längeren der beiden Ag – N-Abstände, die für Ag2 bestimmt worden sind. Der Ag – P-Abstand ist mit 239,4 pm mit dem der anderen drei Ag-Atome vergleichbar. Bei den äquivalenten Temperaturfaktoren der Ag-Atome zeigen sich kleine, aber signifikante und auch die jeweilige Umgebung der Atome wiederspiegelnde Unterschiede. Die Atome Ag1 und Ag3 haben mit 3,45 und 3,77 $[10^4 pm^2]$ im Vergleich zu denen von Ag2 und Ag4 mit 3,88

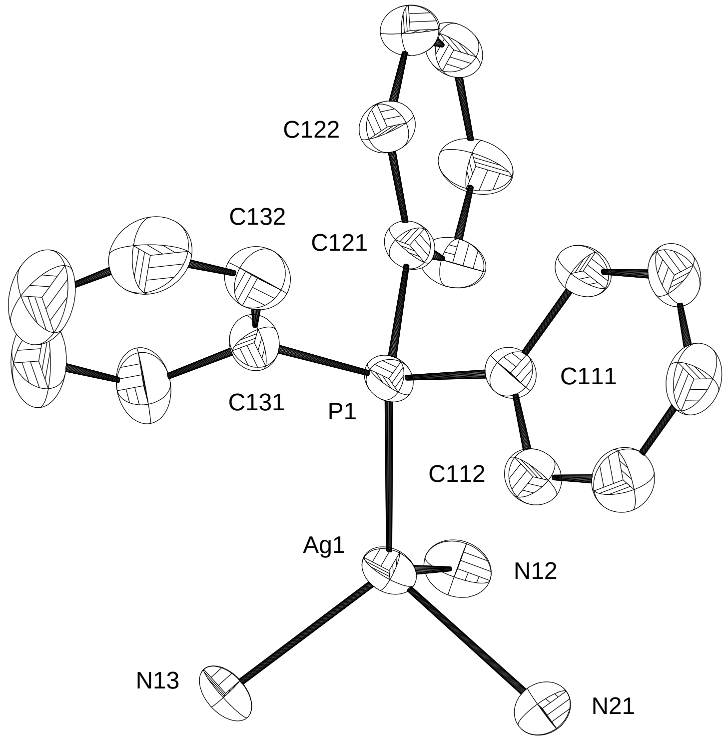

Abbildung 77: Das $[Ag(PPh_3)]$-Molekülfragment mit Ag1 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

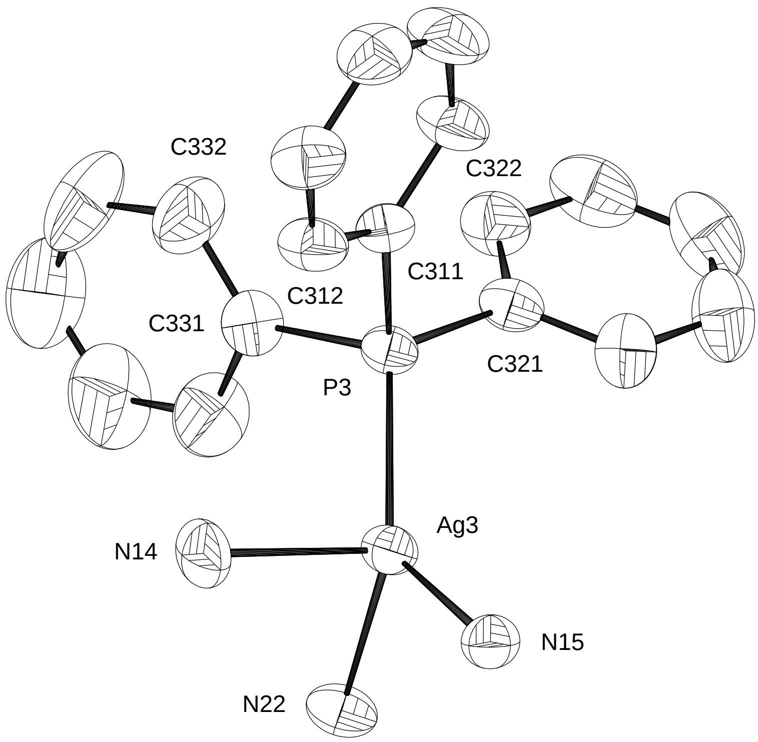

Abbildung 78: Das $[Ag(PPh_3)]$-Molekülfragment mit Ag3 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

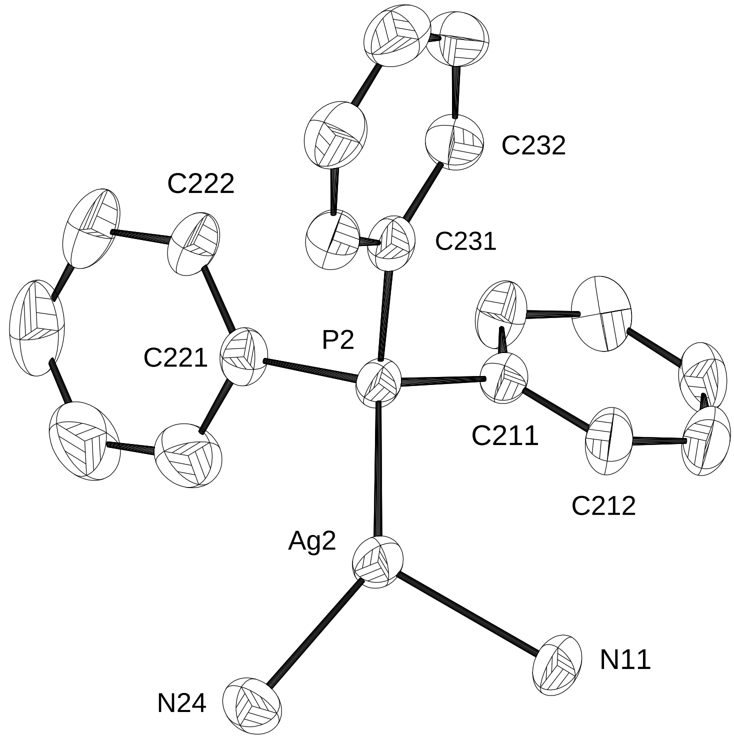

Abbildung 79: Das [Ag(PPh_3)]-Molekülfragment mit Ag2 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

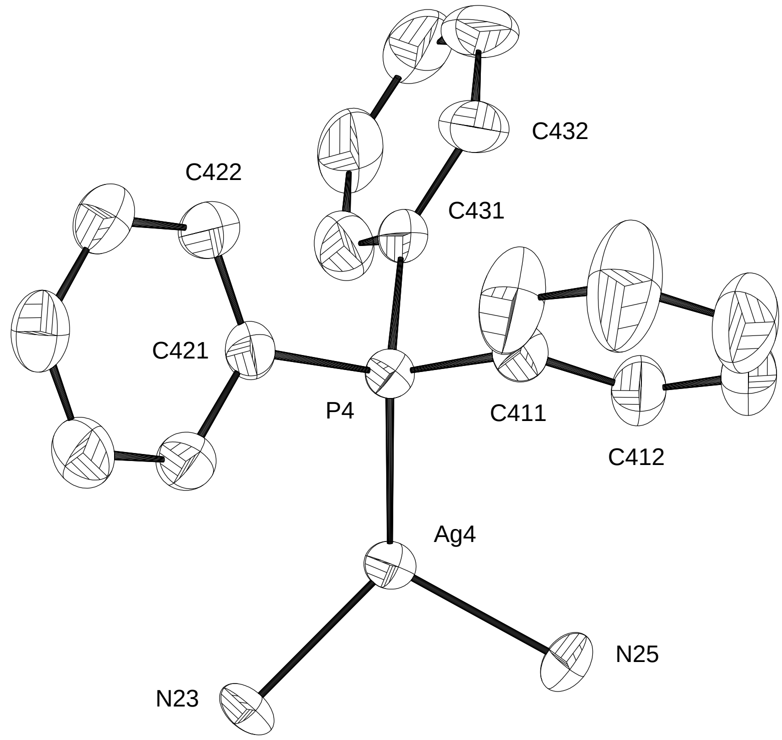

Abbildung 80: Das [Ag(PPh_3)]-Molekülfragment mit Ag4 als Zentralatom und seine nächste Umgebung durch N-Atome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

und 4,47 [$10^4 pm^2$], leicht bis deutlich kleinere Temperaturfaktoren, wobei die von Ag3 und Ag2 annähernd gleich groß sind. Der von Ag4 ist aber deutlich der Größte unter den vier Ag-Atomen.

Fe1 und Fe2 sind beide oktaedrisch von jeweils fünf Cyano- und einem Nitrosylliganden umgeben (Abbildung 81). Der Abstand Fe – N beträgt 168,0 pm für Fe2 und 173,9 pm für Fe1. Besonders der Wert für Fe2, aber auch der für Fe1, ist deutlich länger als in den meisten Alkali- und Erdalkalinitroprussiaten, wie sie in $K_2[Fe(CN)_5]NO \cdot 0{,}8\ H_2O$ [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 gefunden werden. Es sind aber auch einige Verbindungen wie $Tl_2[Fe(CN)_5NO]$ [121] mit Abständen von 167(5) pm, oder $Ba[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O$ [122] mit entsprechenden Werten von 171 pm bekannt, die vergleichbar große Fe – N-Abstände vorweisen. Der für Fe2 ist der größte in dieser Arbeit für eine solche Bindungslänge bestimmte Wert. Alle anderen Abstände liegen in einem Bereich um 165 pm. Die bestimmten Werte für die N – O-Abstände unterscheiden sich mit 111,8 pm für Fe2 und 113,6 pm für Fe1 um etwa 2 pm. Der größere der beiden ist vergleichbar mit dem in $[\{Ag(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$ (Kap. 3.6) oder in $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$ (Kap. 2.3). Er liegt in der NO-Gruppe, die auch den langen Fe – N-Abstand zeigt. Der für Fe2 ist demgegenüber im Vergleich zu den in dieser Arbeit bestimmten Abständen, die alle im Bereich von 113,0 – 113,8 pm liegen, merklich kleiner. Die Fe – C-Abstände sind mit 192,1 – 195,1 pm für Fe1 und 194,1 – 195,5 pm für Fe2 bestimmt worden. Die durchschnittlichen Abstände differieren zwischen Fe1 mit 193,6 pm und Fe2 mit 194,6 pm um 1 pm. Sie sind beide vergleichbar

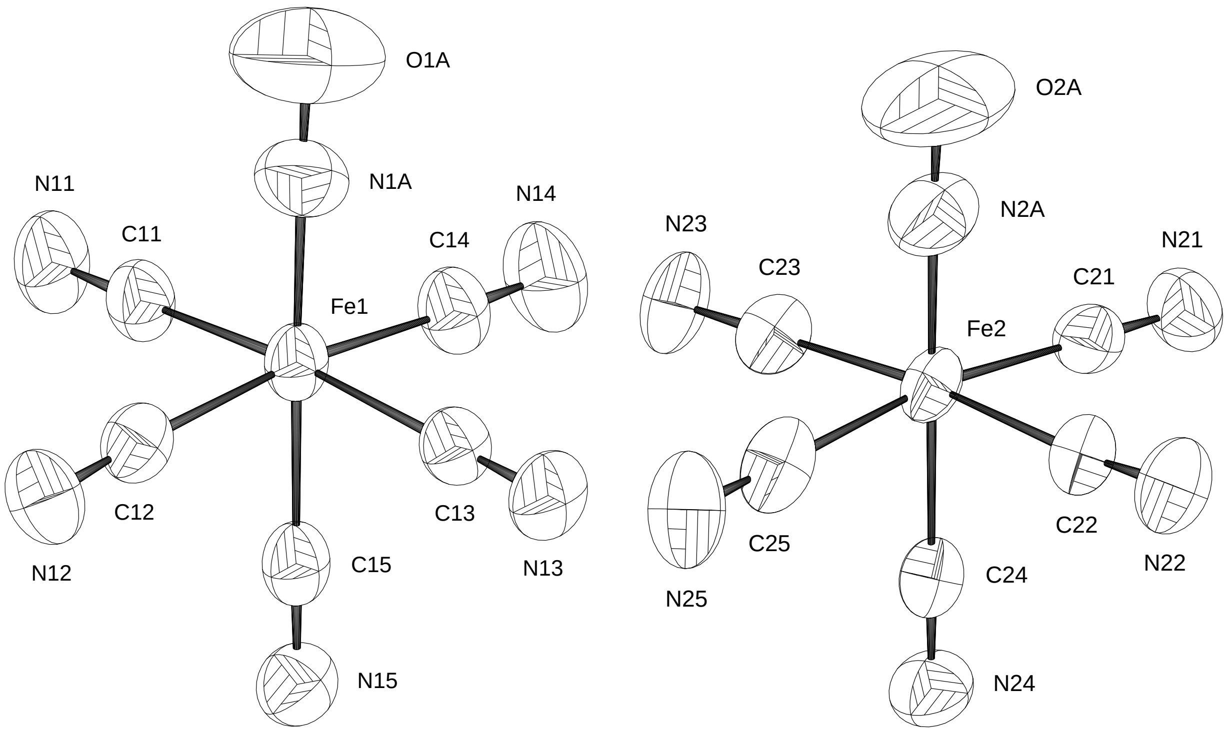

Abbildung 81: Die $[Fe(CN)_5NO]$-Molekülfragmente mit Fe1 (links) und Fe2 (rechts) als Zentralatome. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

mit Verbindungen wie $Ba[Fe(CN)_5NO] \cdot 3\,H_2O$ (192,9 – 193,4 pm) [126]. Die C – N-Abstände beider Komplexteilchen bewegen sich mit 113,0 – 114,7 pm für Fe1 und 113,6 – 114,7 pm für Fe2 ohne größere Unterschiede in dem Rahmen, der auch für ähnliche Verbindungen bestimmt worden ist.

Die Winkel im $[Fe(CN)_5NO]$-Teilchen zeigen die typische Abstufung, die für diese Verbindungen beobachtet wird. Durch den Trans-Effekt der Fe – N-Bindung ist das Fe-Atom aus der Ebene der vier zur NO-Gruppe jeweils cis-ständigen Cyanidliganden in Richtung des Stickstoffes verschoben. Diese Abweichung beträgt für beide $[Fe(CN)_5NO]$-Oktaeder 12,3 pm. Vergleicht man hiermit die Werte der anderen Nitroprussidverbindungen dieser Arbeit wie die in $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\,H_2O$ (21 pm), $[\{Cu(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\,CH_3CN$ (13 pm), $[\{Ag(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\,CH_3CN$ (17 pm), $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ (16 pm) und $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$ (15 pm), so ist zu erkennen, daß die ionische Verbindung mit 21 pm die größte Auslenkung vorzuweisen hat. Diese reduziert sich in dem Maße, in dem die Verknüpfung der $[Fe(CN)_5NO]$-Moleküle zu mehrdimensionalen Strukturen zunimmt.

Die beiden $[Fe(CN)_5NO]$-Einheiten sind über $[Ag(PPh_3]$-Gruppen zu einer zweidimensional-unendlichen Struktur verknüpft. Diese Verknüpfung soll im folgenden ausgehend von einer Untereinheit sukzessive entwickelt werden. Als kleinste Baueinheit kann man ein Dimer, entstanden durch die Verknüpfung zweier $[Fe(CN)_5NO]$-Einheiten, betrachten. Abbildung 82 zeigt die Verknüpfung der beiden Einheiten durch Ag1 und Ag3. Das $[Fe(CN)_5NO]$-Oktaeder um Fe1 koordiniert über den Cyanidliganden CN15 das $[Ag(PPh_3)]$-Molekül mit Ag3 als Zentralteilchen. Dieses $[Ag(PPh_3)]$-Molekül koordiniert weiter den Cyanidliganden CN22, der zum $[Fe(CN)_5NO]$-Oktaeder um Fe2 gehört. Der zum Cyanidligand CN22 cis-ständige Ligand CN21 koordiniert seinerseits das $[Ag(PPh_3)]$-Molekül mit Ag1 als Zentralteilchen. Dieses wiederum koordiniert über den Liganden CN13 das schon erwähnte $[Fe(CN)_5NO]$-Molekül mit Fe1 als Zentralteilchen. Es ergibt sich wie bei allen anderen mehrdimensionalen Koordinationspolymeren dieser Arbeit ein 12-gliedriger (Fe1–CN15–Ag3–CN22–Fe2–CN21–Ag1–CN13)-Ring. Dieser ist nicht planar. Die Abweichung der beiden Silberatome von einer Ausgleichsebene, welche durch die restlichen Atome des Ringes gebildet wird, beträgt 59 pm bei Ag1 und 19 pm bei Ag3.

Da die beiden Atome Ag1 und Ag3 μ_3-verbrückend sind, bei der obigen Dimerenbildung aber nur jeweils zwei N-Atome an jedem Ag-Atom zur Verbrückung herangezogen werden, bleibt jeweils ein N-Atom übrig. Das $[Ag(PPh_3)]$-Molekül mit Ag1 als Zentralteilchen koordiniert zusätzlich zu CN13 und CN21 den Cyanidliganden CN12, der zu einem neuen $[Fe(CN)_5NO]$-Oktaeder um Fe1 gehört. Das $[Ag(PPh_3)]$-Molekül mit Ag3 hingegen koordiniert zusätzlich zu CN22 und CN15 den Cyanidliganden CN14, der ebenfalls zu einem neuen $[Fe(CN)_5NO]$-Oktaeder mit Fe1 als Zentralteilchen gehört. Von diesen beiden neuen Komplexteilchen werden wiederum über Ag1 und Ag3 jeweils die oben beschriebenen Zweierverknüpfungen her-

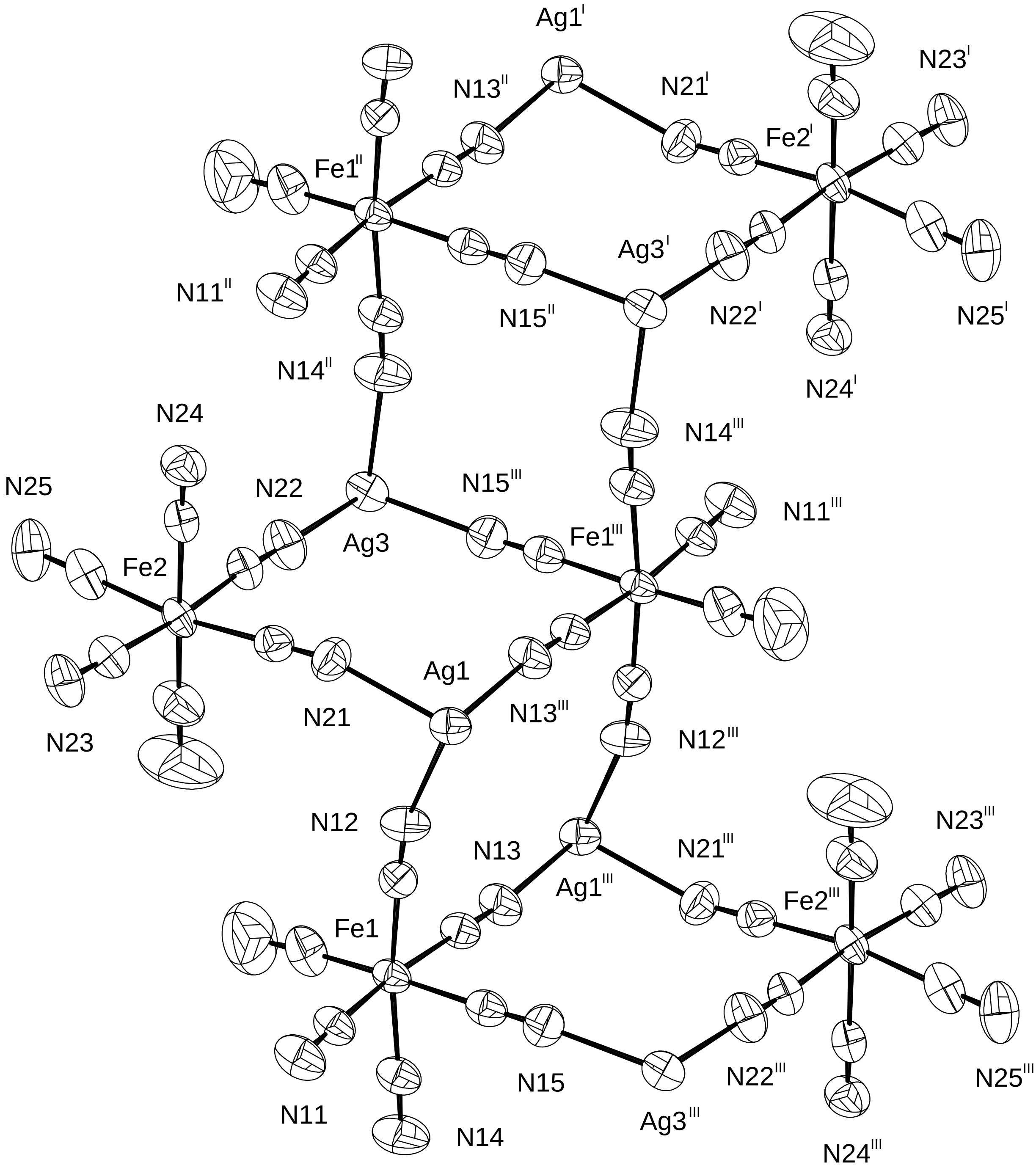

Abbildung 82: Die Verknüpfung der [Fe(CN)$_5$NO]-Teilchen durch Ag1 und Ag3 . Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.
Symmetrieoperationen I: $-x, -y, -z$; **II:** $x-1, y, z$; **III:** $-x+1, -y, -z$.

gestellt. Zusätzlich werden mit der dritten Koordinationsstelle an den beiden Ag-Atomen neue $[Fe(CN)_5NO]$-Oktaeder koordiniert. Es resultiert eine Kette von über jeweils zwei Kanten verknüpften Oktaederdoppeleinheiten, die über die μ_3-verbrückenden Ag- Atome unter Ausbildung einer eindimensional-unendlichen Kette von Oktaederdoppeleinheiten verknüpft sind (Abbildung 82). Durch diese Verknüpfung entstehen neue 12-gliedrige Ringe. Insgesamt entstehen durch die Verknüpfungen vier verschiedene Ringsysteme. Diese Ringe sind ebenfalls nicht eben. So liegt für den Ring, gebildet von $Fe1^{III}$, Ag1, $Ag1^{III}$ und Fe1, die Abweichung der beiden Silberatome von einer Ausgleichsebene, welche durch die restlichen Atome des Ringes gebildet werden jeweils bei 37 pm. In dem von Ag3, $Fe1^{II}$, $Ag3^{I}$ und $Fe1^{III}$ gebildete Ring weisen die beiden Ag-Atome eine Abweichung von der Ausgleichsebene von 27 pm auf. Die in Abbildung 82 gezeigte Doppelkette kann auch als Kette, aufgebaut aus den vier verschiedenen 12-gliedrigen Ringen beschrieben werden, indem sich eine feste Abfolge der Ringe immer wiederholt. Die Kette hat die Form einer „Treppe“, die nach jeweils zwei „Stufen“ etwa 90° versetzt weitergeführt wird. Wie auch bei $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 3.5), $[\{Cu(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$ (Kap. 3.6) und $[\{Ag(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$ (Kap. 3.6) sind die Winkel, die in den oben beschriebenen verknüpfenden Ringen liegen ausnahmslos kleiner als 90°. Bei den Winkeln C – N – Ag innerhalb der Ringe (Tabelle 44) ist bei den Atomen Ag1 und Ag3 zu beobachten, daß die von Ag3 merklich dichter zusammenliegen als die von Ag1, deren Werte sich von 155,1 – 171,5° erstrecken.

Zusätzlich zu dieser Verknüpfung ist die oben beschriebene Kette seitlich von Ag2 verbrückt. Abbildung 83 zeigt diese Verknüpfung. Ausgehend vom $[Fe(CN)_5NO]$-Oktaeder um Fe2 koordiniert der Cyanidligand CN24 das $[Ag(PPh_3)]$-Molekül mit Ag2 als Zentralteilchen. Dieses koordiniert weiter den Cyanidliganden CN11, der zu einem $[Fe(CN)_5NO]$-Molekül mit Fe2 als Zentralteilchen gehört. Es entsteht somit ein neuer 12-gliedriger Ring, diesmal gebildet von Ag2, Fe1, $Ag3^{IV}$ und $Fe2^{IV}$. Die Winkel, die in diesem verbrückenden Ring liegen, sind ebenfalls kleiner als 90°. Er ist ebenfalls nicht planar. Die Abweichung der beiden Silberatome von einer Ausgleichsebene, welche durch die restlichen Atome des Ringes gebildet werden, beträgt 59 pm bei Ag2 und 2 pm bei Ag3. Hierin zeigt sich die Sonderstellung der Verknüpfung durch Ag2. Die eigentliche Hauptverknüpfung der $[Fe(CN)_5NO]$-Moleküle wird durch Ag1 und Ag3 ausgeführt. Die relativ starre Einbindung bedingt eine gewisse Angleichung der durch die Verbrückungen gebildeten Ringe, da ein stärkeres Abweichen der Ag-Atome von der durch die Cyanidliganden aufgespannten Ebene, entweder extremere N – Ag – N-Winkel oder stärkere Abweichungen der Winkel an den Nitroprussidteilchen bedingen würde. Da Ag2 aber nur zwei Cyanidliganden verbrückt, braucht es sich nicht so stark der übrigen Kette anzupassen. Dies zeigt sich besonders an den Winkeln um Ag2 und mit Einschränkungen auch an den Ag – N-Abständen. Ag2 verbrückt, wie auch in der Struktur von $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 3.5), die beiden N-Atome der Cyanidliganden in unsymmetrischer Weise.

Die Doppelkette wird über Ag4 mit weiteren Doppelketten zu einer Schicht, bestehend aus den

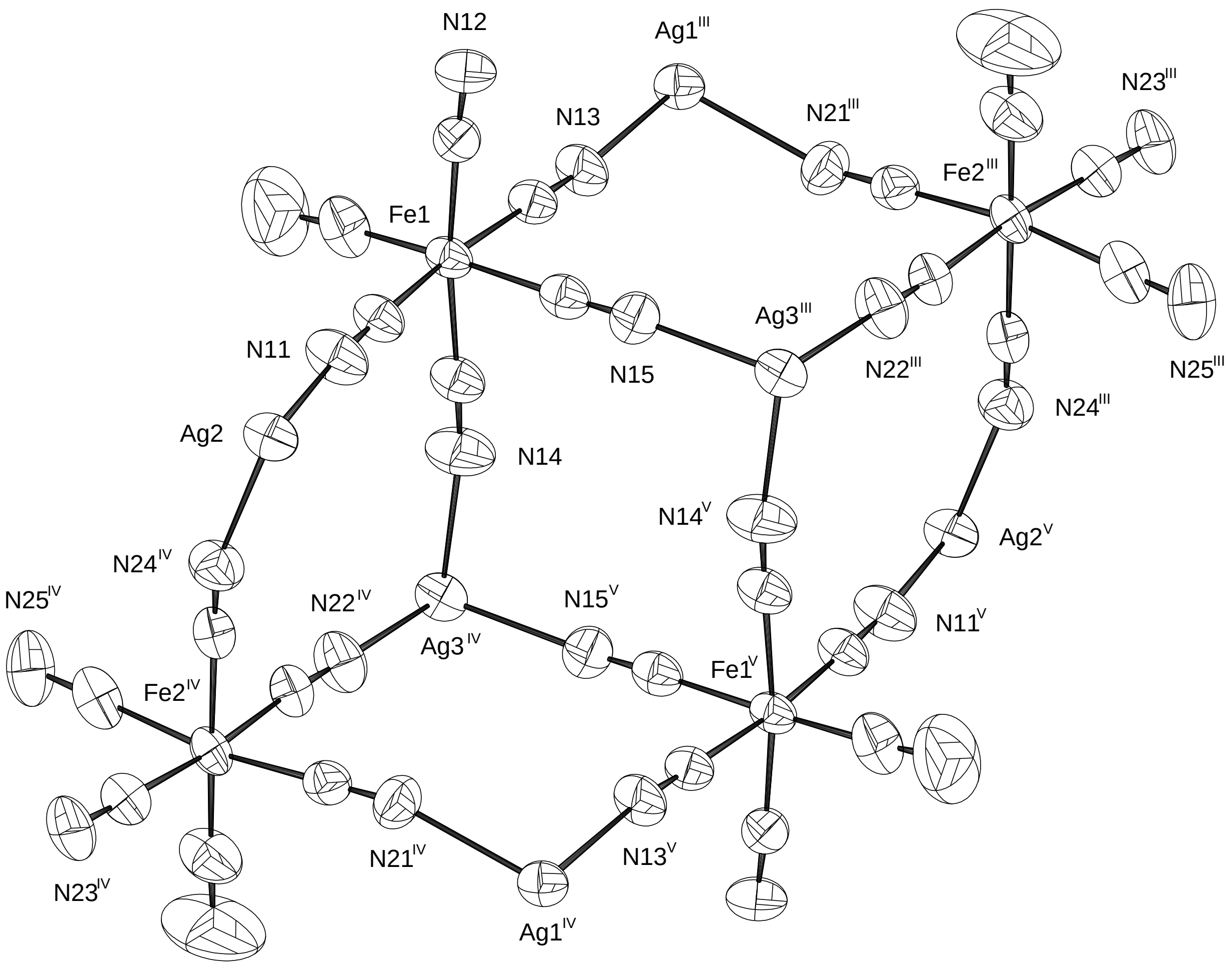

Abbildung 83: Die Verknüpfung der $[Fe(CN)_5NO]$-Teilchen durch Ag1, Ag2 und Ag3. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.
Symmetrieoperationen III: $-x+1, y, z$; **IV:** $x+1, y, z$; **V:** $-x+2, -y, -z$.

Doppelkettensträngen, verknüpft. In Abbildung 84 ist eine Verknüpfungsstelle wiedergegeben. Ausgehend von einem $[Fe(CN)_5NO]$-Oktaeder um Fe2 koordiniert das $[Ag(PPh_3)]$-Molekül mit Ag4 als Zentralteilchen diesen über den Cyanidliganden CN23. Dieses $[Ag(PPh_3)]$-Teilchen koordiniert weiter den Cyanidliganden CN25 eines zweiten $[Fe(CN)_5NO]$-Oktaeders, der ebenfalls von Fe2 gebildet wird. Der zum Cyanidliganden CN25 cis-ständige Ligand CN23 koordiniert wiederum ein $[Ag(PPh_3)]$-Molekül, welches seinerseits über CN25 das erste $[Fe(CN)_5NO]$-Molekül koordiniert. Es entsteht ein zentrosymmetrischer 12-gliedriger Ring mit dem Inversionszentrum in der Mitte des Ringes, gebildet aus Fe2, Ag4, Fe2^{VI} und Ag4^{VI} und den entsprechenden Cyanidgruppen. Dieser Ring ist ebenfalls gewellt. Die Abweichung der Ag-Atome von einer Ausgleichsebene, die von den restlichen Atome des Ringes gebildet werden, beträgt 29 pm. Vergleicht man nun die jeweiligen äquivalenten Temperaturfaktoren der vier Ag-Atome unter Berücksichtigung der jeweiligen Verknüpfung, so zeigt sich, daß Ag1 und Ag3, die jeweils μ_3-verbrückend die Hauptverknüpfung herstellen, die kleinsten Temperaturfaktoren aufweisen.

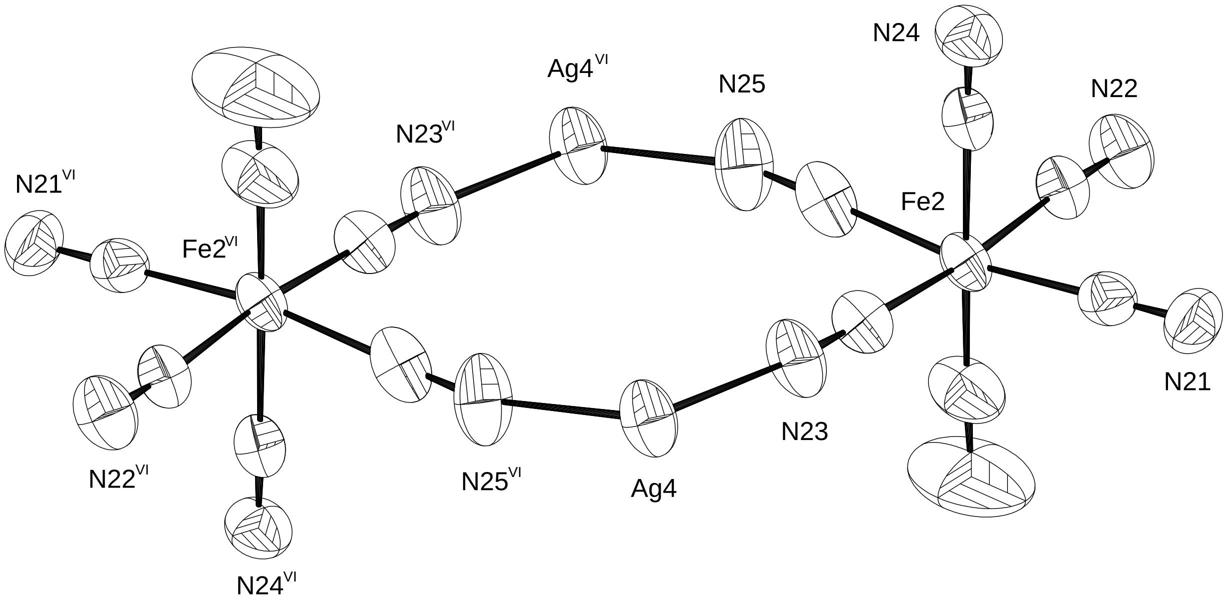

Abbildung 84: Die Verknüpfung der $[Fe(CN)_5NO]$-Teilchen durch Ag4. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.
Symmetrieoperation VI: $-x+1, -y, -z+1$.

Danach kommt mit relativ geringen Abstand Ag2, daß nur μ_2-verbrückend an der Verknüpfung teilnimmt. Der größte Wert ist für Ag4 bestimmt worden, welches die Doppelstränge verbindet.

In Abbildung 85 ist ein Ausschnitt aus der schichtförmigen Anordnung der verknüpften $[Fe(CN)_5NO]$-Oktaeder dargestellt. Deutlich erkennt man die jeweiligen Oktaederdoppeleinheiten. Diese werden über Ag1, Ag3 und Ag2 mit weiteren Einheiten verknüpft. Es ergibt sich der in Abbildung 82 gezeigte Doppelstrang, wobei aufeinanderfolgende Doppeleinheiten immer gegeneinander versetzt sind. Als Folge hiervon erscheint die Doppelkette in der Ebene gewellt. Je zwei Doppelketten werden über Ag4 derart verknüpft, daß sich die beiden wellenförmigen Stränge immer gegenphasig anordnen. Durch diese Verknüpfung entstehen Hohlräume in der Schicht mit einem Durchmesser von etwa 1100 pm. Alle Sauerstoffatome der NO-Gruppen sind in Richtung dieser Hohlräume gerichtet. Wie in Abbildung 85 an einem Hohlraum gezeigt, befinden sich in diesen das auf zwei Lagen fehlgeordnete Wassermolekül.

Die verknüpften $[Fe(CN)_5NO]$-Oktaeder liegen alle nahezu ein einer Ebene, wie aus Abbildung 86 entnommen werden kann. Dort ist die Schicht in einem Blick von der Seite dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, daß die verbrückenden Ag-Atome die Schicht nach beiden Seiten flankieren. In der Mitte der Abbildung ist der Hohlraum angedeutet. Daß dieser nicht von Phenylringen der PPh_3-Gruppen ausgefüllt wird, ist Abbildung 87 zu entnehmen. Dort ist die Schicht mit den dazugehörenden PPh_3-Liganden wiedergegeben. Da die Ag-Atome sich alle über- oder unterhalb der Schicht befinden und die PPh_3-Gruppen durch die tetraedrische bzw. trigonale Koordination zusammen mit der μ_3- oder μ_2-Verbrückung an den Ag-Atomen alle von der Schicht abstehen müssen, wird diese wie auch bei anderen in dieser Arbeit beschriebenen

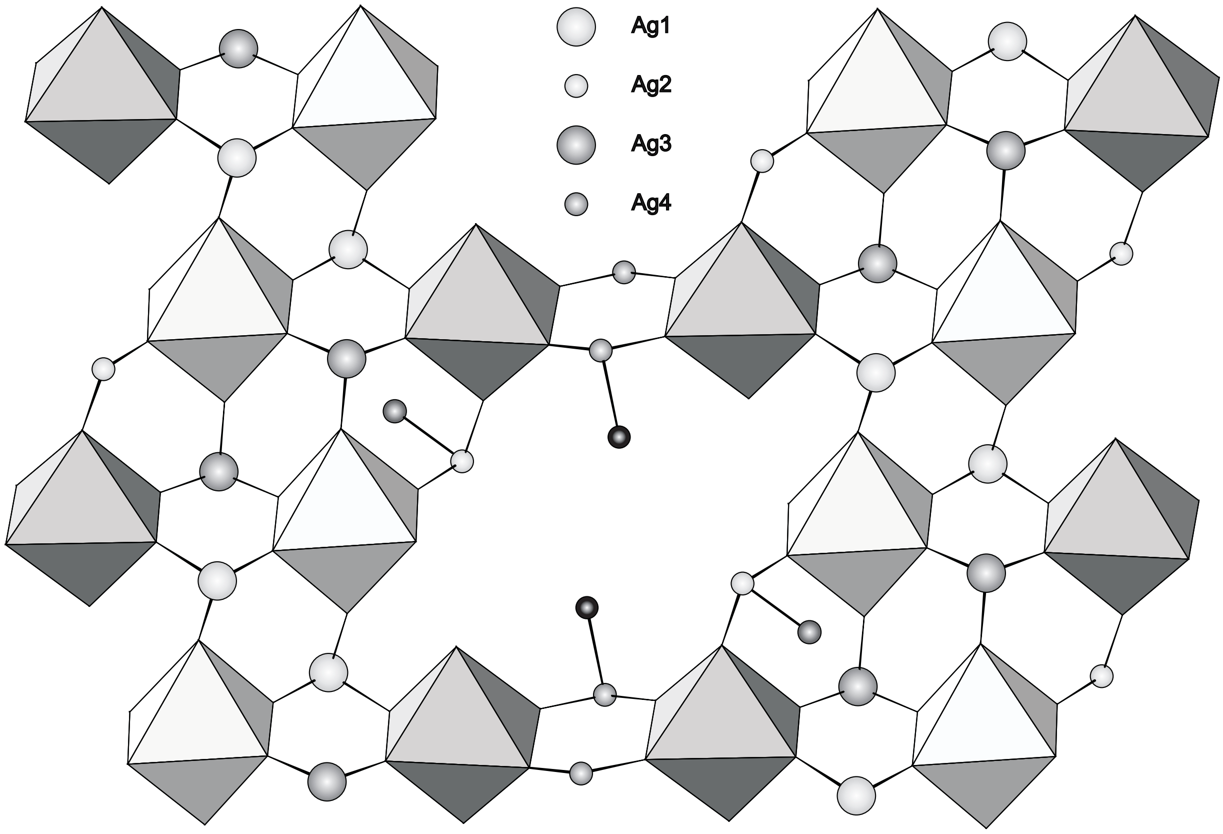

Abbildung 85: Aufsicht auf die Verknüpfung der $[Fe(CN)_5NO]$-Teilchen durch alle Ag-Atome. Die $[Fe(CN)_5NO]$-Moleküle wurden in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Die Polyeder mit einer dunkelgrauen Füllung stellen diejenigen mit Fe2 als Zentralteilchen dar. Hellgrau gefüllte Polyeder geben die mit Fe1 als Zentralteilchen wieder. Die Ag-Atome sind mit frei gewählten Radien dargestellt. Zusätzlich sind die O-Atome, der in dem Hohlraum sich befindenden Wassermolküle, dargestellt, wobei aber nur eine, die dem Ag4 nähere Splitlage gezeichnet ist. Weiterhin sind einige N-Atome der Acetonitrilmoleküle dargestellt.

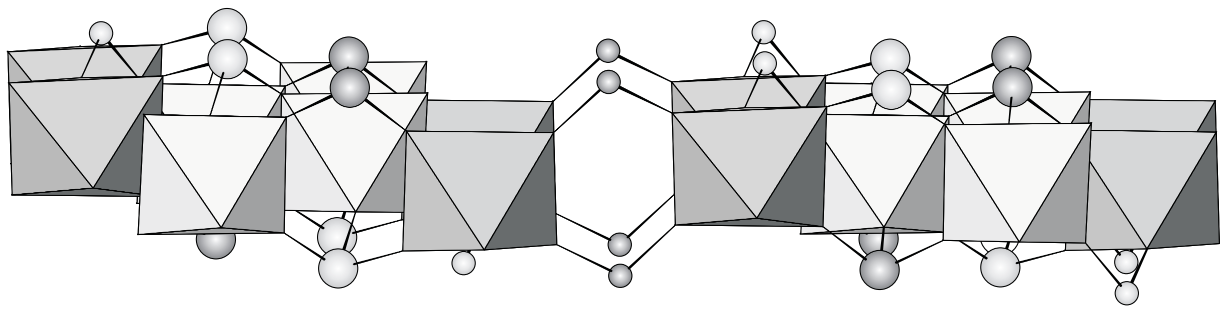

Abbildung 86: Seitenansicht der Verknüpfung der $[Fe(CN)_5NO]$-Teilchen durch alle Ag-Atome. Es ist derselbe Ausschnit wie in Abbildung 85 dargestellt. Die $[Fe(CN)_5NO]$-Moleküle wurden in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Die Polyeder mit einer dunkelgrauen Füllung stellen diejenigen mit Fe2 als Zentralteilchen dar. Hellgrau gefüllte Polyeder geben die mit Fe1 als Zentralteilchen wieder. Die Ag-Atome sind mit frei gewählten Radien dargestellt.

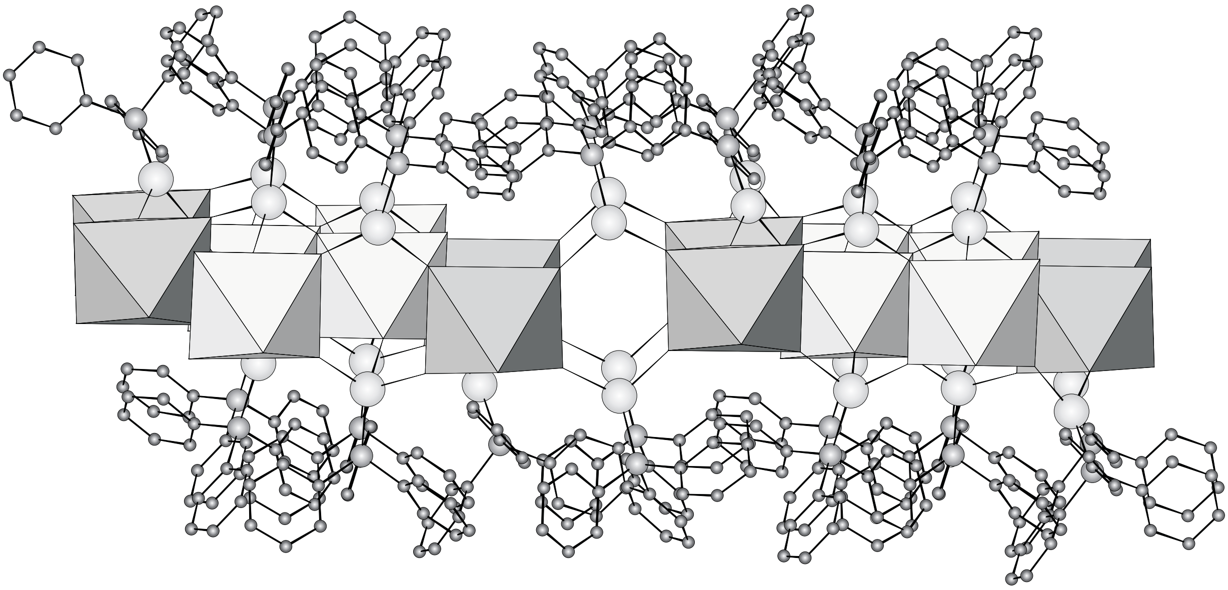

Abbildung 87: Darstellung der $[Ag_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$-Schicht mit den PPh_3-Gruppen. Die Komplexeinheiten sind in einer Polyederdarstellung ausgeführt. Der Ausschnitt und die Wahl der Graustufen zur Unterscheidung der $[Fe(CN)_5NO]$-Moleküle und der Ag-Atome entspricht der in Abbildung 86.

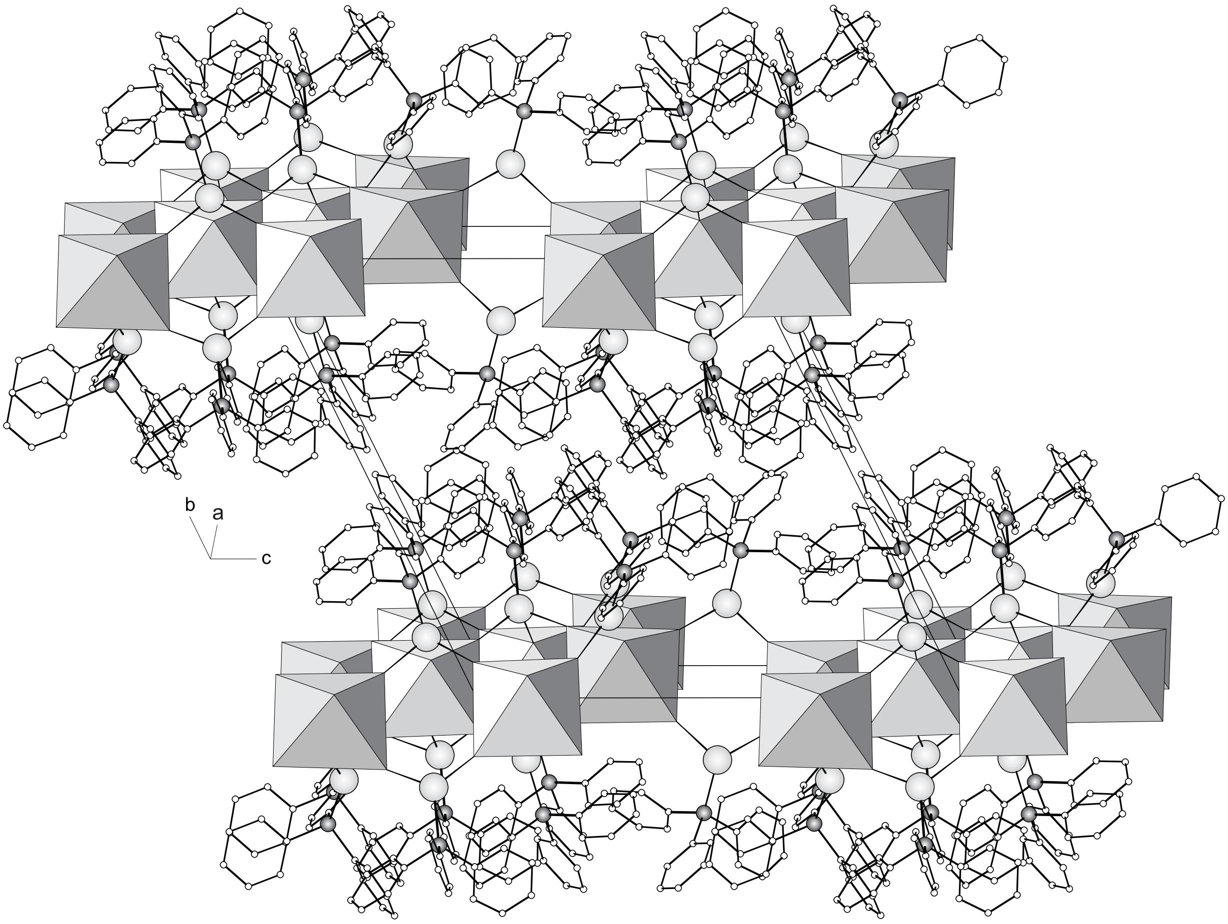

Abbildung 88: Darstellung der Elementarzelle von $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\ CH_3CN \cdot H_2O$ in einer kombinierten Polyeder-Kugeldarstellung.

Verbindungen als „anorganischer“ Teil vollständig von organischen PPh_3-Liganden eingehüllt. Die Anordnung der Schichten innerhalb der Elementarzelle zeigt Abbildung 88. Die Schichten verlaufen parallel der $a-c$-Ebene und sind entlang [010] gestapelt. Die Struktur zeigt einen ausgeprägten „Schichtcharakter“. Der „anorganischen“ Schicht, bestehend aus der verknüpften $[Ag_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$-Einheit, folgen zwei Schichten von PPh_3-Liganden, worauf wieder die $[Ag_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$-Schicht folgt.

4.2 Die Struktur von $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$

4.2.1 Darstellung von $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$

Zur Darstellung von $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$ wurde $AgNO_3$, 2,2′-Bipyridyl und $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ gemäß Gleichung 15 umgesetzt.

$$\begin{gathered} 2\ AgNO_3 + Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O + bpy + CH_3CN \longrightarrow \\ Ag\{Ag(bpy)\}[Fe(CN)_5NO] \cdot CH_3CN + 2NaNO_3 + 2\ H_2O \end{gathered} \tag{15}$$

Hierzu wurden 131 mg (0,44 mmol) $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ in 20 ml H_2O gelöst und in einen verschließbaren Glaszylinder gegeben. Hierauf wurde vorsichtig eine Lösung von 0,15 g (0,88 mmol) $AgNO_3$ und 140 mg (0,88 mmol) 2,2′-Bipyridyl in 20 ml CH_3CN geschichtet. Der Zylinder wurde verschlossen und ruhig stehen gelassen, um eine unkontrollierte Durchmischung der beiden Phasen zu verhindern. Nach etwa drei Wochen waren an der Phasengrenze rötliche, stäbchenförmige Kristalle von $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$ in sehr geringer Ausbeute (max. 5 %) zu beobachten.

4.2.2 Strukturbestimmung von $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$

Da die Kristalle von $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$, bedingt durch die Darstellungsmethode weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich waren, konnte auf besondere Vorsichtsmaßnahmen bei der Handhabung verzichtet werden. Es war aber nicht auszuschließen, daß bedingt durch eventuelle Lösungsmitteleinschlüsse sich die Kristalle außerhalb der Mutterlauge unter Abgabe des Lösungsmittels zersetzen konnten. Daher wurden die Kristalle wie im Anhang (Kap. 6.1.5) für naßchemisch gewonnene Produkte beschrieben präpariert.

Durch Weissenbergaufnahmen wurde die Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung sichergestellt. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessungen 0,08 mm × 0,08 mm × 0,64 mm. Filmaufnahmen zeigten die monokline Gittersymmetrie mit der Laueklasse $2/m$. Die Auslöschungsbedingungen $h0l$ nur vorhanden für $h+l=2n$ und $0k0$ nur vorhanden für $k=2n$ führten zur Raumgruppe $P2_1/n$. Diese wurde durch den Verlauf der Strukturverfeinerung bestätigt. Ein Lösungsansatz konnte mit den Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS 97 erhalten werden. Diesem waren die Lagen der Schweratome und einiger N-Atome zu entnehmen. Vervollständigt wurde dieser Ansatz zur Strukturlösung durch Differenzfouriersynthesen und mit Hilfe des Programmes SHELXL 93 nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Der Datensatz wurde unter Zuhilfenahme des Programmes HABITUS einer numerischen Absorptionskorrektur unterworfen.

Außer den Wasserstoffatomen wurden alle anderen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Verfeinerungsrechnung berücksichtigt. Die Wasserstoffatome, auch die des Acetonitrilmoleküls, konnten ohne Restriktionen bezüglich der Lage oder des Temperaturfaktors mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert werden. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 45 aufgeführt.

Tabelle 45: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$C_{17}H_{10}Ag_2FeN_9O$	
Gitterkonstanten	$a = 805{,}06(7)$ pm	
	$b = 2355{,}3(3)$ pm	$\beta = 91{,}43(2)^\circ$
	$c = 1120{,}4(2)$ pm	
Zellvolumen	$2123{,}6(1) \cdot 10^6\ pm^3$	
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 4$	
Dichte (berechnet)	$1{,}967\ g \cdot cm^{-3}$	
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	$5{,}0^\circ \leq 2\theta \leq 52{,}0^\circ$	
Zahl der gemessenen Reflexe	15426	
davon systematisch ausgelöscht	200	
Auslöschung verletzende Reflexe	0	
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	3985; 2,39%	
Zahl der verfeinerten Parameter	315	
Verhältnis Reflexe : Parameter	12,3	
Absorptionskoeffizient	$\mu = 25{,}3\ cm^{-1}$	
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 9 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}	
Gütefaktoren $^{a)}$	$wR(F^2) = 6{,}29\%$	
	$R(\vert F\vert) = 2{,}99\%$ für alle Reflexe	
	$R(\vert F\vert) = 2{,}28\%$ für 3377 Reflexe mit $F > 4\sigma F$	
Maximale und minimale Restelektronendichte $[e/10^6 pm^3]$	$+0{,}87$ / $-0{,}50$	

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

$w = (\sigma^2(F_o^2) + (\mathbf{0{,}0406} \times P)^2 + \mathbf{0{,}48} \times P)^{-1}$; $P = (\frac{1}{3}$ (Max. (0 oder F_o^2)) $+ \frac{2}{3} \times F_c^2)$

Tabelle 46: Ausgewählte Abstände [pm] in $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstand	Atome	Abstand	Atome	Abstand
Ag1 – N2	218,0(2)	Fe – C5	193,1(3)	A1C2 – A1C1	141,7(8)
Ag1 – N3	222,1(3)	Fe – C4	193,9(3)	N – C (Bipyridyl)	
Ag1 – N4	224,9(3)	Fe – C3	193,9(3)	133,4(4) pm – 134,4(4) pm	
Ag1 – A1N1	275,9(4)	Fe – C2	194,4(3)	C – C (Bipyridyl)	
Ag1 – A1C2	303,8(4)	C1 – N1	113,4(4)	136,2(6) pm – 148,9(4) pm	
Ag2 – N1	218,0(3)	C2 – N2	113,8(4)	C – H (Bipyridyl)	
Ag2 – N5	225,1(3)	C3 – N3	114,1(4)	84(4) pm – 97(5) pm	
Ag2 – N21	234,3(2)	C4 – N4	114,2(4)	C – H (Acetonitril)	
Ag2 – N22	238,6(3)	C5 – N5	114,0(4)	88(6) pm – 100(11) pm	
Fe – N1A	165,4(2)	N1A – O1A	113,2(3)		
Fe – C1	193,0(3)	A1N1 – A1C2	114,1(6)		

Tabelle 47: Ausgewählte Winkel [°] in $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	Winkel	Atome	Winkel	Atome	Winkel
N3 – Ag1 – N2	120,6(2)	C4 – Fe – N1A	95,0(2)	Ag2 – N1 – C1	175,6(3)
N4 – Ag1 – N2	117,4(2)	C5 – Fe – N1A	92,8(2)	Ag1 – N2 – C2	160,1(3)
N4 – Ag1 – N3	112,2(2)	C1 – Fe – C2	84,4(2)	Ag1 – N3 – C3	164,1(3)
N2 – Ag1 – A1N1	120,8(2)	C1 – Fe – C3	88,1(2)	Ag1 – N4 – C4	172,7(3)
N3 – Ag1 – A1N1	86,5(2)	C1 – Fe – C4	170,3(2)	Ag2 – N5 – C5	156,1(3)
N4 – Ag1 – A1N1	92,1(2)	C1 – Fe – C5	90,9(2)	A1C1 – A1C2 – A1N1	178,3(5)
A1N1 – Ag1 – A1C2	41,8(2)	C2 – Fe – C3	86,6(2)	Ag – N – C (Bipyridyl)	
N3 – Ag1 – A1C2	76,5(2)	C2 – Fe – C4	86,0(2)	117,2(2)° – 124,3(3)°	
N4 – Ag1 – A1C2	78,1(2)	C2 – Fe – C5	85,2(2)	C – C – N (Bipyridyl)	
N5 – Ag2 – N1	111,7(2)	C3 – Fe – C4	89,5(2)	117,0(3)° – 123,8(4)°	
N21 – Ag2 – N1	114,6(2)	C3 – Fe – C5	171,8(2)	C – C – C (Bipyridyl)	
N21 – Ag2 – N5	129,4(2)	C4 – Fe – C5	90,1(2)	117,9(4)° – 122,4(3)°	
N22 – Ag2 – N1	130,0(2)	Fe – C1 – N1	177,6(3)	C/N – C – H (Bipyridyl)	
N22 – Ag2 – N5	94,8(2)	Fe – C2 – N2	179,4(3)	113(4)° – 125(3)°	
N22 – Ag2 – N21	70,16(9)	Fe – C3 – N3	178,7(3)	C – N – C (Bipyridyl)	
C1 – Fe – N1A	94,6(2)	Fe – C4 – N4	179,6(3)	118,2(3)° – 118,5(3)°	
C2 – Fe – N1A	177,7(2)	Fe – C5 – N5	177,8(3)	H – C – H (Acetonitril)	
C3 – Fe – N1A	95,5(2)	Fe – N1A – O1A	177,5(3)	83(6)° – 124(6)°	

4.2.3 Diskussion der Struktur von $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$

In $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$ liegen über Ag-Atome bzw. [Ag(bpy)]-Moleküle zu Schichten verknüpfte $[Fe(CN)_5NO]$-Einheiten vor. Ag1 bildet jeweils drei kovalente Bindungen zu den N-Atomen N2, N3 und N4 aus. Zusätzlich ist an dieses Atom noch ein Acetonitrilmolekül koordiniert. Die Ag – N-Abstände betragen für die Bindungen zu den N-Atomen der verbrückenden Cyanidgruppen 218,0, 222,1 und 224,9 pm. Diese Werte sind ähnlich denen, die in $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 3.5) für vergleichbar trigonal koordiniertes Ag gefunden wird. Auch in cis–$[Ag(PPh_3)_2]_2[Fe(CN)_4(PPh_3)_2] \cdot H_2O$ (Kap. 2.4) und seinem trans-Isomer (Kap. 2.5) sind mit 219,1 und 217,5 pm ähnliche Abstände bestimmt worden. Das Ag-Atom mit seiner nächsten Umgebung ist in Abbildung 89 dargestellt. Das Acetonitrilmolekül ist nicht, wie in den anderen Verbindungen dieser Arbeit, als η^1-koordinierendes Lösungsmittelmolekül ausschließlich über den Stickstoff an das Silber gebunden, sondern hier liegt eine η^2-Bindung des Lösungsmittelmoleküls über das N- und das C-Atom der Nitrilgruppe vor. Ähnliche η^2-Bindungen eines Acetonitrilmoleküls finden sich in $[Ni\{P(C_6H_{11})_3\}\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}CH_3CN]_4$ [151], $WCl_2(PMe_3)\eta^2\text{-}CH_3CN$ [152], $[W(bpy)Cl(PMe_3)_2\eta^2\text{-}CH_3CN]PF_6$ [153] oder $[MoCl(dmpe)_2\eta^2\text{-}CH_3CN]BPh_4$ [154]. Der Abstand zu dem N-Atom des Lösungsmittelmoleküls beträgt 275,9 pm und liegt somit in derselben Größenordnung, wie er auch in $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\,CH_3CN \cdot H_2O$ (Kap. 4.1) mit 271,5 pm bestimmt worden ist. Die Entfernung Ag1 – A1C2 ist mit 303,8 pm deutlich länger als

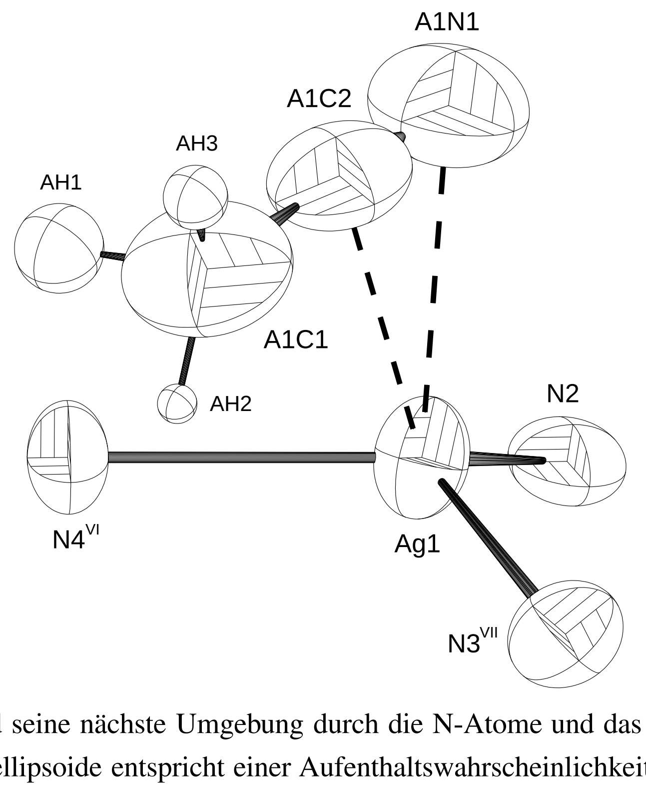

Abbildung 89: Ag1 und seine nächste Umgebung durch die N-Atome und das Acetonitrilmolekül. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.
Symmetrieoperation VI: x + 1/2, −y − 1/2, z + 1/2; **II:** x − 1/2, −y − 1/2, z + 1/2.

die meisten Ag – C-Abstände, die zu η^2-gebundenen Alken- oder Alkingruppen gefunden werden. So beträgt ein vergleichbarer Abstand in der Struktur von $Ag[Pt(PPh_3)(2pa)_2]_2ClO_4 \cdot CHCl_3$ max. 271 pm [155]. Fast gleichgroße Abstände sind in der Verbindung $[Ag(PMe_3)_2(tmse)_2]^1_\infty$ mit max. 309,1 pm [156] bestimmt worden. Wie der Abbildung 89 entnommen werden kann, liegt das Acetonitrilmolekül nahezu parallel zur Ag1 – N1-Bindung. Der Winkel zwischen Ag1 und A1C2 bzw A1N1 beträgt 41,8° und liegt damit leicht über den Werten, die z.B. in den oben aufgeführten η^2-Acetonitrilverbindungen mit Werten von 35,9 – 38,2° gefunden werden. Die Winkel zu den anderen N-Atomen der Cyanidliganden befinden sich mit 112,2 – 120,6° relativ nahe an den Werten, die für trigonale Koordination erwartet werden. Ihre Streuungen sind deutlich geringer als in $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 3.5). Da in dieser Verbindung aber je zwei N-Atome von Cyanidgruppen und ein P-Atom einer PPh_3-Gruppe an die Ag-Atome gebunden sind, hier aber drei Cyanid-Stickstoffatome, zeigt sich in den Unterschieden der Streuung der jeweiligen Winkel, welchen Einfluß der große PPh_3-Ligand auf die Größe der anderen Winkel ausübt.

Ag2 bildet dagegen vier kovalente Bindungen zu den N-Atomen N1 und N5 der verbrückenden Cyanidliganden und zu N21 und N22 des 2,2′-Bipyridyl-Liganden. Die Abstände zu den N-Atomen der Cyanidgruppen liegen mit 218,0 und 225,1 pm in dem Bereich, der auch für Ag1

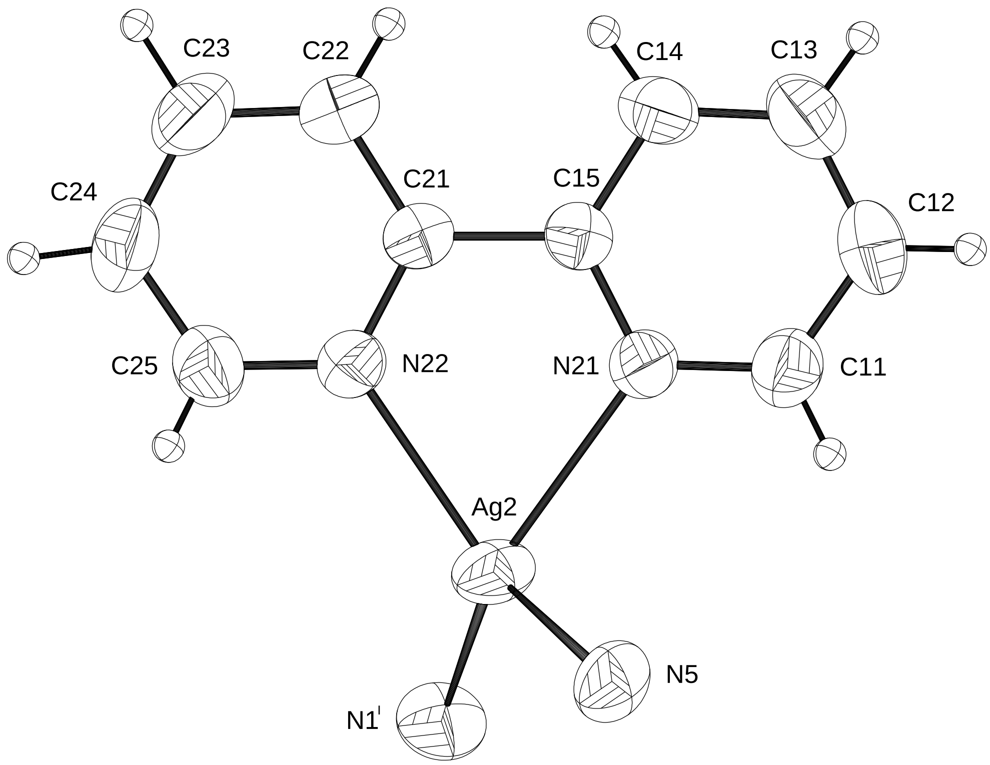

Abbildung 90: Das Ag2 und seine nächste Umgebung. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Die Radien der dargestellten H-Atome ist sind gewählt. **Symmetrieoperation I:** x – 1, y, z.

bestimmt worden ist. Die Bindungslängen zu den N-Atomen des 2,2′-Bipyridyl betragen 234,3 und 238,6 pm und sind damit deutlich länger als die zu den anderen beiden N-Atomen. Die Werte sind jedoch vergleichbar mit denen, die in $[Ag(bpy)]SCN \cdot bpy$ [157] mit 231,1 – 239,8 pm oder in $[Ag(6\text{-}Me\text{-}bpy)_2]NO_3$ [158] mit 227,7 und 233,4 pm bestimmt worden sind. Der Winkel, den Ag2 mit den beiden N-Atomen des Bipyridylringes aufspannt, ist mit 70,1° deutlich der kleinste Winkel um Ag2. Dieselbe Größenordnung findet sich auch in den [Ag(bpy)]-Gruppierungen der Verbindung $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ (Kap. 4.3). Ebenso wird sie auch in den entsprechenden Winkeln anderer [Ag(bpy)]-Verbindungen bestätigt [158] [157]. Die übrigen Winkel um Ag2 weichen mit Werten von bis zu 130,0° deutlich von der idealen tetraedrischen Koordination ab. Die Abstände und Winkel innerhalb der Bipyridylgruppe liegen alle in dem Bereichen, die auch bei $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$ (Kap. 2.3) und $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ (Kap. 4.3) zu finden sind. Die Bipyridylringe sind wie in den anderen Verbindungen fast ideal planar. Die maximale Abweichung der Atome von einer Ausgleichsebene durch die Ligandatome beträgt maximal 6 pm.

Im $[Fe(CN)_5NO]$-Teilchen, das in Abbildung 91 dargestellt ist, wird Fe oktaedrisch von fünf Cyano- und einem Nitrosylliganden umgeben. Der Abstand Fe – N beträgt 165,4 pm und ist damit vergleichbar mit denen, die für viele andere Alkali- und Erdalkalinitroprussiate, wie $K_2[Fe(CN)_5]NO \cdot 0{,}8\ H_2O$ [89], $Sr[Fe(CN)_5NO] \cdot 4\ H_2O$ [119] oder $Na_2[Fe(CN)_5]NO \cdot 2\ H_2O$

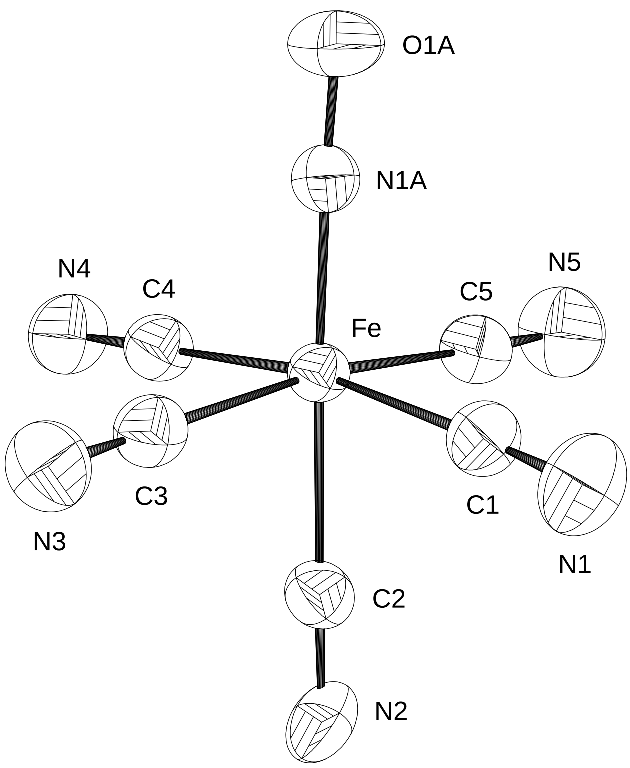

Abbildung 91: Das $[Fe(CN)_5NO]$-Molekülfragment in $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

[120], mit Werten von 164 – 165,5 pm gefunden werden. In einigen wenigen Verbindungen, wie $Ba[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O$ [122], ist mit 170,6 pm auch ein etwas höherer Abstand bestimmt worden. In der vorliegenden Arbeit sind in Verbindungen, wie $[\{Cu(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$ (Kap. 2.3) oder $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ (Kap. 4.3), ähnliche Werte beobachtet worden. Der N – O-Abstand beträgt 113,2 pm. Er ist vergleichbar mit denen, die in $[\{Ag(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$ (Kap. 3.6), $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$ (Kap. 2.3) oder $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ (Kap. 4.3) gefunden worden sind. Die Fe – C-Abstände sind zu 193,0 – 194,4 pm bestimmt worden, die C – N-Abstände liegen ihrerseits mit Werten von 113,4 – 114,2 pm sehr dicht zusammen.

Die Winkel im $Fe(CN)_5NO$-Teilchen zeigen die typische Abstufung, die für Nitroprussidverbindungen beobachtet wird. Durch den Trans-Effekt der Fe – N-Bindung, ist das Fe-Atom aus der Ebene der vier zur NO-Gruppe jeweils cis-ständigen Cyanidliganden in Richtung des Stickstoffes verschoben. Diese Abweichung beträgt 15 pm und ist vergleichbar mit der in ähnlich vernetzten Verbindungen, wie $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\ CH_3CN \cdot H_2O$ (Kap. 4.1) oder $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ (Kap. 4.3).

Die $[Fe(CN)_5NO]$-Einheiten sind über Ag1 und Ag2 zu einer Schichtstruktur verknüpft. In Abbildung 92 ist ein Ausschnitt aus dieser Schicht dargestellt. Die Komplexeinheiten werden von

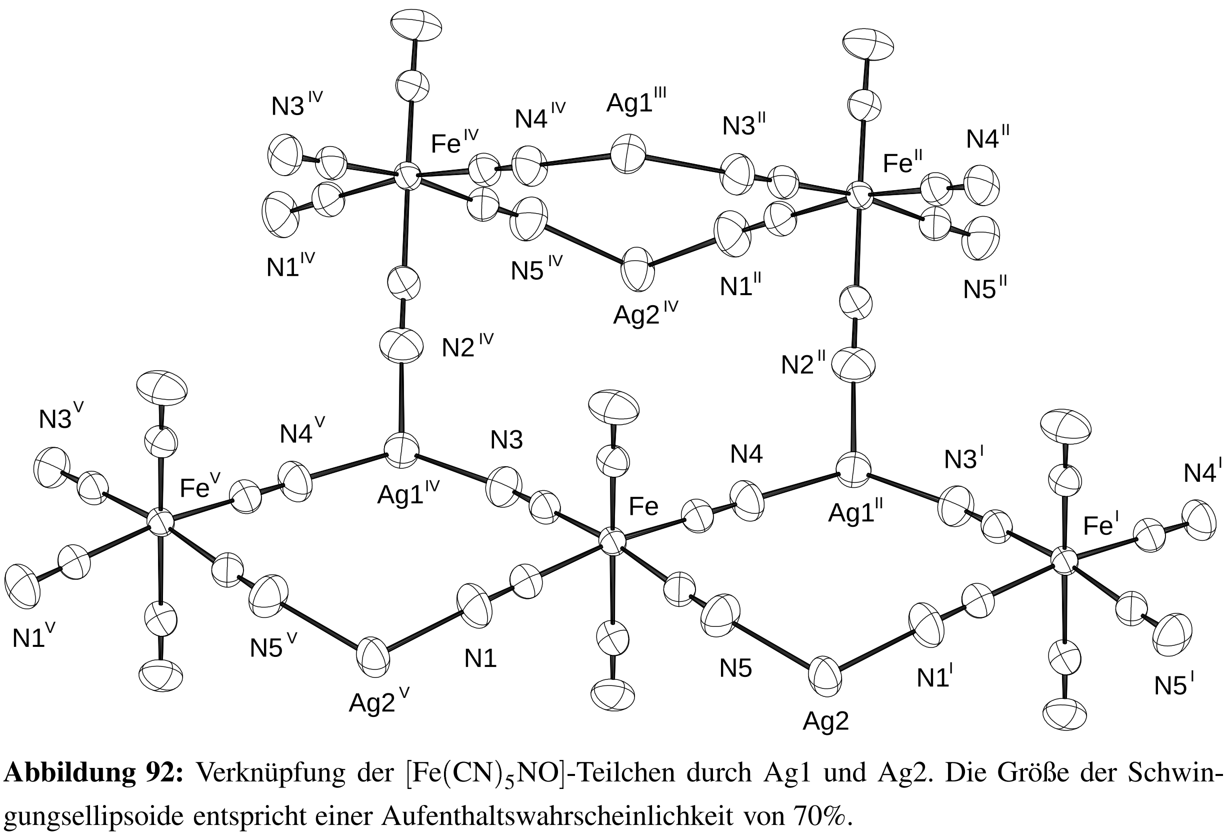

Abbildung 92: Verknüpfung der $[Fe(CN)_5NO]$-Teilchen durch Ag1 und Ag2. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.
Symmetriepoerationen I: x – 1, y, z; **II:** x – 1/2, –y – 1/2, z – 1/2; **III:** x , y , z - 1;
IV :x + 1/2 , - y - 1/2 , z - 1/2; **V** :x + 1, y, z.

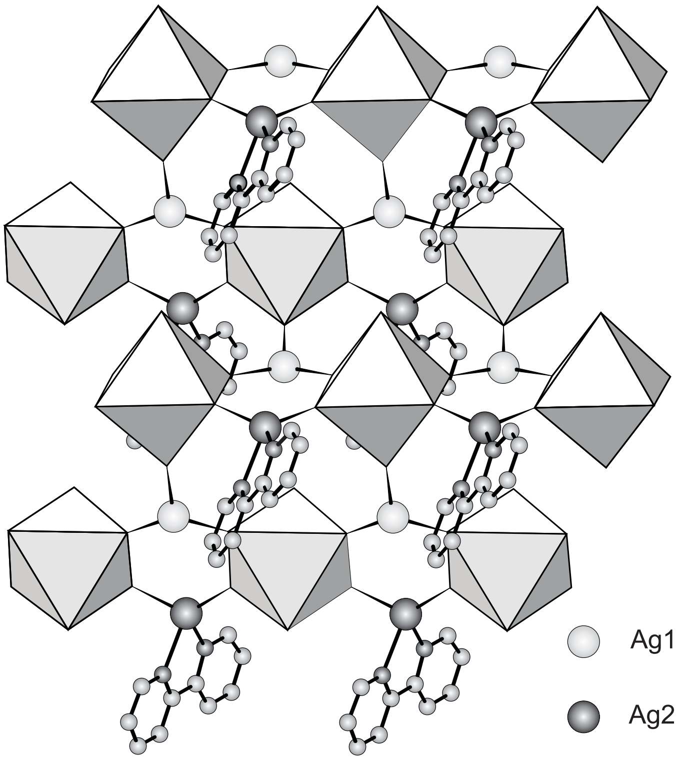

Abbildung 93: Verknüpfung der [Fe(CN)$_5$NO]-Teilchen durch Ag1 und Ag2 in einem Blick auf die schichtförmige Verknüpfung. Die Acetonitrilmoleküle sind nicht dargestellt. Die [Fe(CN)$_5$NO]-Oktaeder wurden in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Alle anderen Atome wurden mit frei gewählten Radien dargestellt.

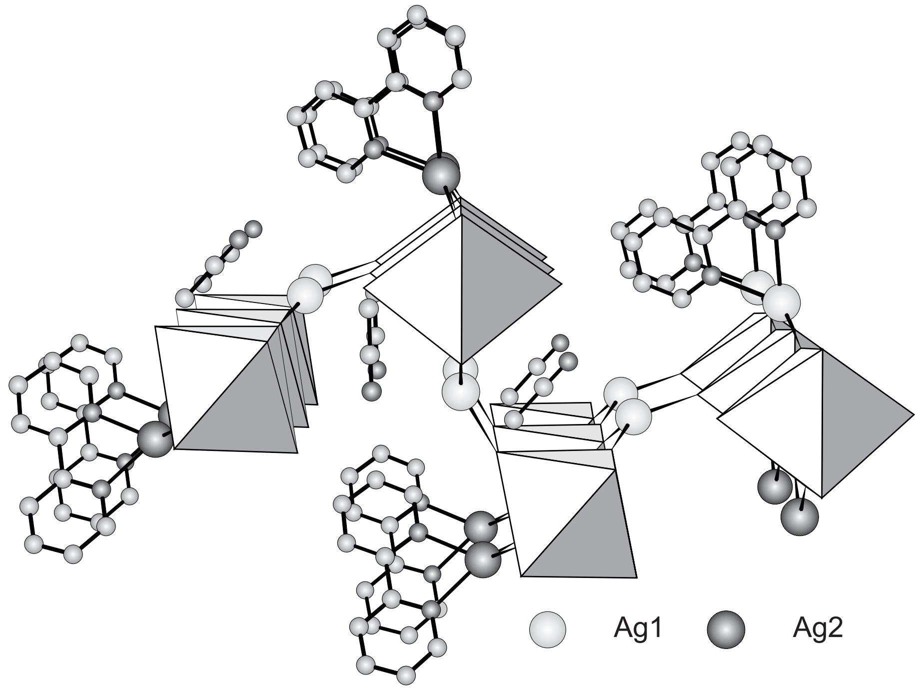

Abbildung 94: Verknüpfung der [Fe(CN)$_5$NO]-Teilchen durch Ag1 und Ag2 in einem Blick seitlich auf die schichtförmige Verknüpfung. Die [Fe(CN)$_5$NO]-Oktaeder wurden in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Alle anderen Atome wurden mit frei gewählten Radien dargestellt.

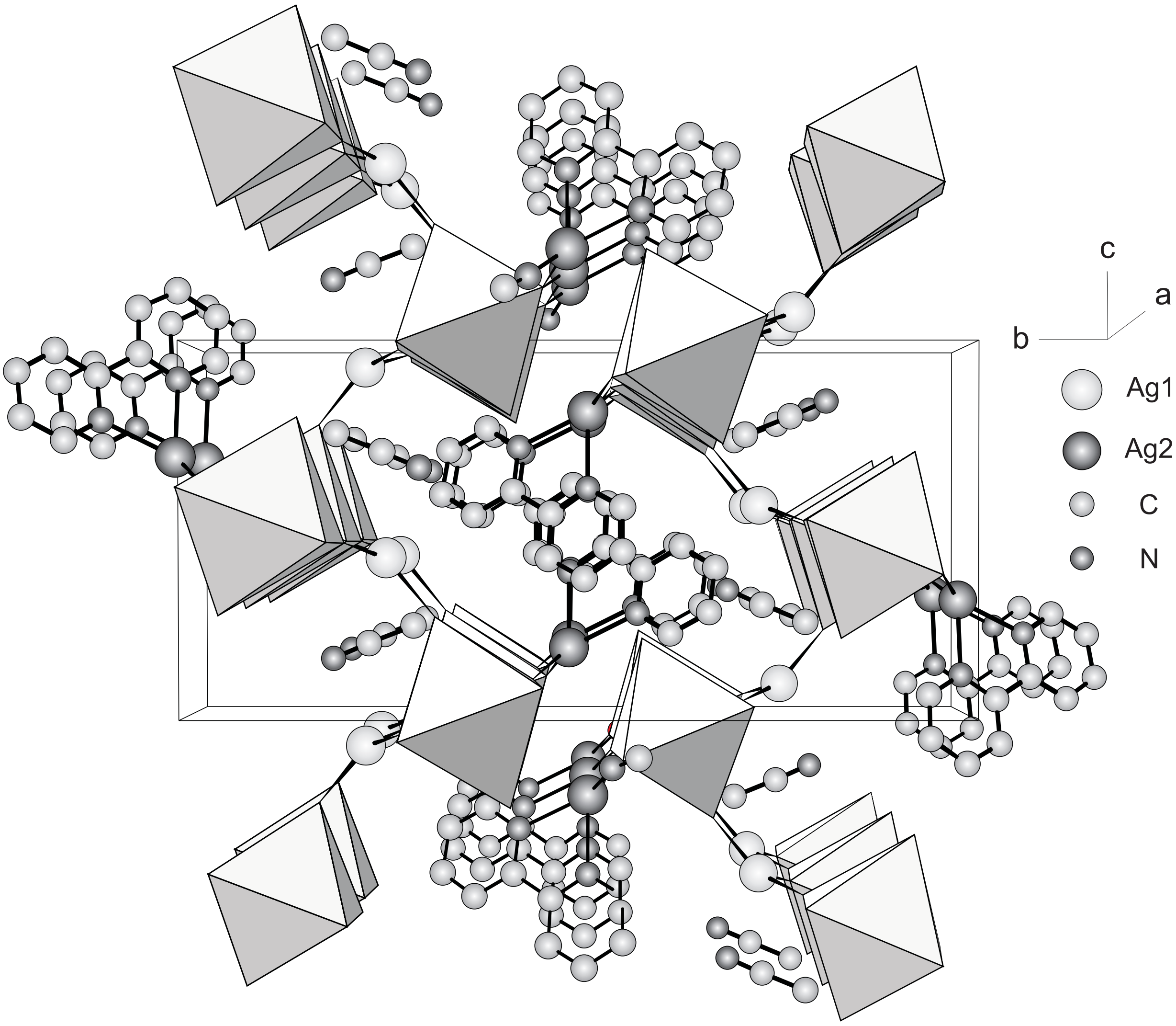

Abbildung 95: Die Elementarzelle von $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$. Die $[Fe(CN)_5NO]$-Einheiten sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Alle anderen Atome wurden mit frei gewählten Radien dargestellt.

den beiden Ag-Atomen über je zwei Kanten zu einer Kette verknüpft. Diese Verknüpfung vergleichbar mit der von $[\{Ag(PPh_3)_2\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^1_\infty \cdot 4\ CH_3CN$ (Kap. 3.6). Der Cyanidligand CN5 koordiniert das Ag-Atom Ag2, welches weiterhin eine Bindung zu dem Cyanidliganden CN1 einer neuen $[Fe(CN)_5NO]$-Einheit bildet. Der zu diesem Cyanidliganden in einer Ebene cisständig liegende Ligand CN3 koordiniert seinerseits Ag1, welches wiederum den Ligand CN4 des ersten Komplexteilchens koordiniert. Durch diese Verknüpfung entsteht wie auch bei den anderen mehrdimensionalen Verbindungen ein 12-gliedriger (Fe–CN5–Ag2–CN1–Fe–CN3–Ag1–CN4)-Ring. Durch Aneinanderreihung dieser Ringe entsteht eine kettenförmige Unterstruktur. Da aber Ag1 im Gegensatz zu Ag2, welches nur μ_2-verbrückend ist, drei Cyanidliganden unter Ausbildung einer μ_3-Verbrückung verknüpft, muß dieses Ag-Atom noch eine weitere Bindung ausbilden. Mit dieser verknüpft es jeweils die kettenförmigen Untereinheiten über den Cyanidliganden CN2, so daß eine zweidimensional-unendliche Schichtanordnung entsteht. Durch die Verknüpfung der Stränge über den senkrecht dazu stehenden Cyanidliganden sind die Ketten jeweils gegeneinander verkippt, was sich in einer Welligkeit der Schichten auswirkt. Diese Verkippung ist Abbildung 93 zu entnehmen. Zusätzlich ist zu erkennen, daß die Bipyridyl-Gruppen jeweils oberhalb und unterhalb der Schicht angeordnet sind. In Abbildung 94 sind in einem Blick seitlich auf die Kette die Lage der Lösungsmittelmoleküle in bezug auf Ag1 zu erkennen. In der Elementarzelle, die in Abbildung 95 dargestellt ist, sind die Schichten parallel zur $a-c$-Ebene angeordnet. Diese Schichten sind ihrerseits entlang [010] gestapelt. Die Bipyridylgruppen flankieren ähnlich, wie in den Verbindungen mit dem PPh_3-Liganden den „anorganischen" Teil der Kette, jedoch ist durch die deutlich geringere Größe des Liganden die räumliche Trennung der beiden Ketten viel geringer. So beträgt der kleinste Abstand zwischen benachbarten Ketten etwa 380 pm. Die wellenförmigen Schichten sind derart gegeneinander angeordnet, daß sie sich immer gegenphasig gegenüberstehen. Die Bipyridylringe benachbarter Schichten überlappen sich teilweise (Abbildung 95). Die Entfernung zwischen den beiden überlappenden Ringsystemen beträgt 435 – 440 pm, was aber deutlich länger ist als im elementaren Graphit gefunden wird [3], so daß eine Wechselwirkung der überlappenden Ringe unwahrscheinlich ist.

4.3 Die Struktur von $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$

4.3.1 Darstellung von $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$

$[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ konnte als Hauptprodukt der Umsetzung von $AgNO_3$, 2,2′-Bipyridyl und $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O$ gemäß Gleichung 16 erhalten werden.

$$\begin{gathered} 4\ AgNO_3 + 2\ Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O + 2\ bpy \longrightarrow \\ Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2[Fe(CN)_5NO] + Fe(CN)_2 + 4\ NaNO_3 + HCN + HNO_2 + 4\ H_2O \end{gathered} \tag{16}$$

Die in Kapitel 2.3 beschriebene Verbindung $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$ war als Nebenprodukt bei dieser Reaktion zu beobachten. Zur Darstellung wurden 0,15 g (0,88 mmol) $AgNO_3$, 140 mg (0,88 mmol) 2,2′-Bipyridyl und 131 mg (0,44 mmol) $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ in eine Glasampulle mit den Abmessungen 14 mm × 2,2 mm × 100 mm gefüllt. Anschließend wurde die Ampulle mit 1 ml H_2O befüllt. Diese wurde unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff unter Vakuum abgeschmolzen. Das Reaktionsgemisch wurde in einem senkrecht stehenden Röhrenofen acht Tage bei ca. 130°C erhitzt und anschließend mit einer Abkühlrate von etwa 20°C/d auf Raumtemperatur abgekühlt. Während dieser Zeit kristallisierten in der Ampulle neben wenigen dunkelroten, quaderförmigen Kristallen von $[Fe(bpy)_3][Fe(CN)_5NO] \cdot 3\ H_2O$ (Kap. 2.3), gelblich-rote, stäbchenförmige Kristalle von $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ in unerwartet hoher Ausbeute. Schätzungsweise betrug diese etwa 60 – 80 %.

4.3.2 Strukturbestimmung von $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$

Die das Reaktionsprodukt enthaltende Glasampulle wurde an der Spitze geöffnet und die Kristalle mit der Mutterlauge in ein Porzellanschiffchen überführt. Da ausgeschlossen werden konnte, daß die entstandene Verbindung luftempfindlich war, jedoch Kristallwasser enthalten konnte, wurde die Präparation der Kristall wie im Anhang (Kap. 6.1.5) beschrieben durchgeführt.

Durch Weissenbergaufnahmen wurde die Qualität der Kristalle bezüglich der Röntgenbeugung sichergestellt. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mittels eines Flächendetektordiffraktometers an einem Kristall der ungefähren Abmessung 0,20 mm × 0,12 mm × 0,36 mm. Filmaufnahmen zeigten die monokline Gittersymmetrie mit der Laueklasse $2/m$. Die Auslöschungsbedingungen $h0l$ nur vorhanden für $l = 2n$ und $0k0$ nur vorhanden für $k = 2n$ führten zur Raumgruppe $P2_1/c$. Ein Lösungsansatz konnte mit den Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS 97 erhalten werden. Diesem waren die Lagen zweier Ag-Atome, des Fe-Atomes und einiger N-Atome zu entnehmen. Vervollständigt wurde die Strukturlösung durch Differenzfouriersynthesen und mit Hilfe des Programmes SHELXL 93 nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Numerisch absorptionskorrigiert wurde der Datensatz unter Zuhilfenahme des Programmes HABITUS.

Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren in der Verfeinerungsrechnung brücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden ohne Restriktionen in bezug auf ihre Lage oder des Temperaturfaktors mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 48 aufgelistet.

Tabelle 48: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung und -verfeinerung von $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimalstelle.

Summenformel	$C_{27}H_{16}Ag_4FeN_{10}O$
Gitterkonstanten	a = 749,43(6) pm
	b = 2994,4(4) pm $\beta = 99{,}46(1)^\circ$
	c = 1422,8(2) pm
Zellvolumen	$3170{,}1(1) \cdot 10^6\,pm^3$
Zahl der Formeleinheiten	Z = 4
Dichte (berechnet)	$2{,}120\,g \cdot cm^{-3}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Meßtemperatur	Raumtemperatur, 295 K
verwendete Röntgenstrahlung	Mo-$K_{\bar{\alpha}}$; $\lambda = 71{,}073$ pm
Diffraktometer	Stoe IPDS , Flächendetektor
Meßbereich; Abtastung	$5{,}0^\circ \leq 2\theta \leq 48{,}1^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	18941
davon systematisch ausgelöscht	211
Auslöschung verletzende Reflexe	4
Zahl der unabhängigen Reflexe; R_{int}	4680; 2,84%
Zahl der verfeinerten Parameter	470
Verhältnis Reflexe : Parameter	10,0
Absorptionskoeffizient	$\mu = 29{,}2\,cm^{-1}$
Absorptionskorrektur	numerisch, Beschreibung des Kristalls über 9 Flächen, Optimierung der Flächen über Minimierung von R_{int}
Gütefaktoren $^{a)}$	$wR(F^2) = 8{,}09\%$
	$R(\lvert F\rvert) = 3{,}55\%$ für alle Reflexe
	$R(\lvert F\rvert) = 2{,}91\%$ für 4010 Reflexe mit $F > 4\sigma F$
Maximale und minimale Restelektronendichte $[e/10^6pm^3]$	+1,61 / −1,48

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

$w = (\sigma^2(F_o^2) + (\mathbf{0{,}0428} \times P)^2 + \mathbf{5{,}57} \times P)^{-1}$; $P = (\frac{1}{3}$ (Max. (0 oder F_o^2)) $+ \frac{2}{3} \times F_c^2)$

Tabelle 49: Ausgewählte Abstände [pm] in $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	**Abstand**	**Atome**	**Abstand**	**Atome**	**Abstand**
Ag1 – N1	228,1(4)	Ag4 – N31	233,4(5)	N1A – O1A	113,3(6)
Ag1 – N4	229,4(4)	Ag4 – N41	223,4(4)	N2 – Ag2	227,2(4)
Ag1 – N5	229,0(4)	Fe – N1A	164,8(4)	N4 – Ag1	229,4(4)
Ag1 – N1B	223,9(5)	Fe – C1	193,6(5)	N5 – Ag1	229,0(4)
Ag2 – N2	227,2(4)	Fe – C2	193,6(4)	Ag4 – Ag4	315,3(1)
Ag2 – N3	218,6(4)	Fe – C3	194,7(5)	N – C (Bipyridyl)	
Ag2 – N2B	214,8(4)	Fe – C4	194,7(5)	132,3(7) pm – 134,5(7) pm	
N1B – C1B	111,3(7)	Fe – C5	193,7(5)	C – C (Bipyridyl)	
N2B – C2B	111,9(7)	C1 – N1	113,7(6)	133(2) pm – 149,2(4) pm	
Ag3 – C2B	206,0(5)	C2 – N2	114,7(6)	C – H (Bipyridyl)	
Ag3 – N11	223,7(4)	C3 – N3	113,8(6)	73(9) pm – 103(8) pm	
Ag3 – N21	236,7(4)	C4 – N4	113,9(6)		
Ag4 – C1B	205,0(6)	C5 – N5	113,4(6)		

Tabelle 50: Ausgewählte Winkel [°] in $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte angegebene Stelle.

Atome	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**	**Atome**	**Winkel**
N1 – Ag1 – N1B	106,9(2)	C1 – Fe – N1A	93,0(3)	Fe – C5 – N5	177,6(5)
N4 – Ag1 – N1B	130,8(2)	C2 – Fe – N1A	92,2(2)	Fe – N1A – O1A	176,3(5)
N5 – Ag1 – N1B	102,1(2)	C5 – Fe – N1A	96,6(3)	Ag1 – N1 – C1	151,0(5)
N1 – Ag1 – N5	121,2(2)	C3 – Fe – N1A	97,2(2)	Ag2 – N2 – C2	163,1(4)
N1 – Ag1 – N4	100,9(2)	C4 – Fe – N1A	178,7(2)	Ag2 – N3 – C3	164,2(4)
N4 – Ag1 – N5	96,8(2)	C1 – Fe – C2	85,9(2)	Ag1 – N4 – C4	173,7(5)
N2 – Ag2 – N2B	117,5(2)	C1 – Fe – C3	92,4(2)	Ag1 – N5 – C5	166,5(5)
N3 – Ag2 – N2B	137,8(2)	C1 – Fe – C4	86,7(2)	Ag – N – C (Bipyridyl)	
N2 – Ag2 – N3	103,4(2)	C1 – Fe – C5	170,4(3)	114,0(4)° – 124,8(5)°	
N11 – Ag3 – N21	72,0(2)	C2 – Fe – C3	170,6(2)	C – C – N (Bipyridyl)	
N21 – Ag3 – C2B	131,0(2)	C2 – Fe – C4	86,5(2)	116,2(4)° – 123,8(9)°	
N11 – Ag3 – C2B	156,7(2)	C2 – Fe – C5	92,5(2)	C – C – C (Bipyridyl)	
N31 – Ag4 – N41	72,1(2)	C3 – Fe – C4	84,1(2)	118,0(7)° – 123,4(6)°	
N31 – Ag4 – C1B	130,2(2)	C3 – Fe – C5	87,6(2)	C/N – C – H (Bipyridyl)	
N41 – Ag4 – C1B	157,2(2)	C4 – Fe – C5	83,8(2)	100(7)° – 136(7)°	
Ag1 – N1B – C1B	172,1(5)	Fe – C1 – N1	176,3(4)	C – N – C (Bipyridyl)	
Ag4 – C1B – N1B	175,2(6)	Fe – C2 – N2	176,2(4)	117,2(5)° – 120,0(7)°	
Ag2 – N2B – C2B	178,8(6)	Fe – C3 – N3	177,7(4)		
Ag3 – C2B – N2B	174,1(6)	Fe – C4 – N4	178,5(5)		

4.3.3 Diskussion der Struktur von $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$

In der Struktur von $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ liegen über $[Ag\{NCAg(bpy)\}]$-Gruppen zu einer Schichtstruktur verknüpfte $[Fe(CN)_5NO]$-Einheiten vor. Diese sind über Ag – Ag-Wechselwirkungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Ag1 bildet drei kovalente Bindungen zu den N-Atomen N1, N4 und N5 aus, deren Bindungslängen mit 228,1, 229,4 und 229,0 pm dicht zusammen liegen. Sie bewegen sich in dem Bereich, der auch für andere tetraedrisch koordinierte Ag-Atome in $[\{Ag(PPh_3)\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot 3\ CH_3CN \cdot H_2O$ (Kap. 4.1) oder dem kurzen Ag – N-Abstand in $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (Kap. 3.2) gefunden wird. Sie sind jedoch deutlich länger als die Abstände in der vergleichbaren Struktur von $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 4.2). Bei den Winkeln um Ag1 ist die Tendenz zu beobachten, daß die Winkel zu N1B des $[Ag(bpy)CN]$-Moleküles mit 102,1, 106,9 und 130,8° im allgemeinen größer sind als die Winkel die Ag1 mit N1, N4 oder N5 aufspannt (96,8 – 121,1°). Eine vierte kovalente Bindung wird zum N-Atom der $[Ag(bpy)CN]$-Gruppierung ausgebildet. Deren Bindungslänge ist mit 223,9 pm deutlich kürzer als die der anderen Bindungen. Im $[Ag(bpy)CN]$-Molekülfragment, welches in Abbildung 96 dargestellt ist, übernimmt die gesamte Gruppierung die Funktion eines Liganden. Von Ag1 ausgehend wird über die verbrückende CN1B-Cyanidgruppe Ag4 koordiniert. Es entsteht eine lineare Ag–NC–Ag-Gruppierung, die strukturell den entsprechenden Gruppen in $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$ (Kap. 2.6), $[Ag(PPh_3)_3]_2[Fe(CN)_5NO] \cdot [(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3]CN \cdot CH_3CN$ (Kap. 2.7) oder auch einem Ausschnitt aus der kettenförmigen Struktur der Verbindung $[\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(CN)_2\}]^1_\infty$ (Kap. 3.2) entspricht. Im Vergleich zur ersten Verbindung sind hier die Zuordnungen der Atomlagen der Cyanidgruppen eindeutig. C1B bildet zu Ag4 eine kovalente Bindung, deren Abstand 205,0 pm beträgt. Dieser ist vergleichbar mit den entsprechenden Abständen in 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]. In $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$ (Kap. 2.6) wurde die verbrückende Cyanidgruppe als statistisch mit Stickstoff- und Kohlenstoffatomen besetzt verfeinert. Die dort bestimmten Ag – C/N-Abstände von 226,3 und 225,4 pm unterscheiden sich deutlich von den hier bestimmten. Die gesamte Gruppierung ist wenig stärker gebogen als die entsprechende Gruppierung in $[(PPh_3)_3Ag(CN)Ag(PPh_3)_3][Ag(CN)_2]$ (Kap. 2.6), wie ein Vergleich der jeweiligen Winkel (Tab. 50 und 18) zeigt. Ag4 bildet zusäzlich zu der zu CB1 noch zwei kovalente Bindungen zu N31 und N41 der Bipyridylgruppe. Deren Abstände von 233,4 und 223,4 pm unterscheiden sich deutlich. Der Längere ist im Einklang mit den entsprechenden Abständen die für $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 4.2) bestimmt worden sind. Im Gegensatz hierzu ist der zweite Abstand 10 pm kleiner und liegt damit schon im Bereich, der für Ag – N-Abstände zu verbrückenden Cyanidgruppen bei trigonal koordinierten Ag-Atomen in Verbindungen wie $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 3.5) gefunden wird. Der Winkel, den Ag4 mit den beiden N-Atomen aufspannt, ist mit 72,1° vergleichbar dem, der auch

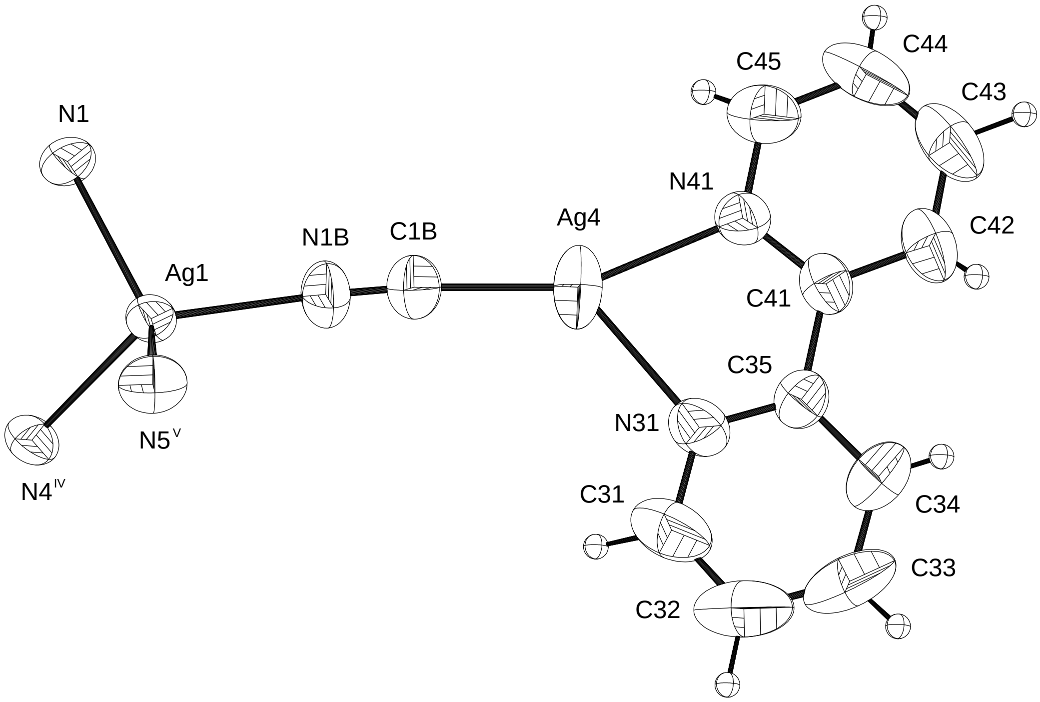

Abbildung 96: Das Ag-Atom Nr. 1 und seine Umgebung. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Die Radien der Wasserstoffatome sind frei gewählt. **Symmetrieoperation IV:** x, $-y+{}^3/_2$, $z+{}^1/_2$; **V:** $x+1$, $-y+{}^3/_2$, $z+{}^1/_2$.

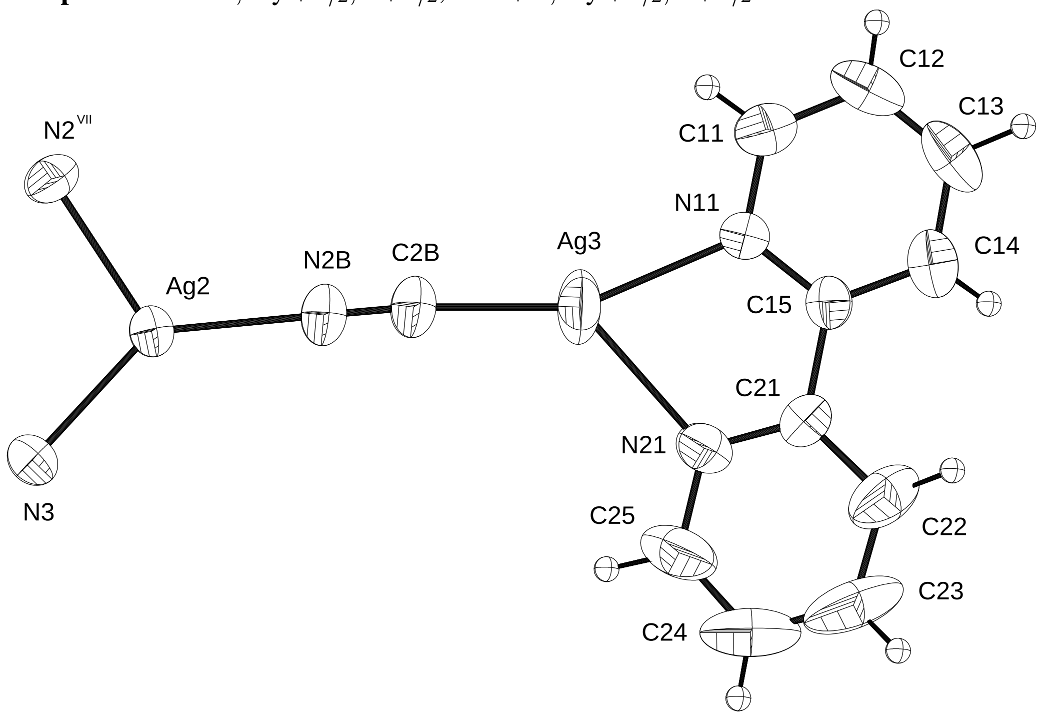

Abbildung 97: Das Ag-Atom Nr. 2 und seine Umgebung. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%. Die Radien der Wasserstoffatome sind frei gewählt. **Symmetrieoperation VII:** x, $-y+{}^3/_2$, $z-{}^1/_2$.

in $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 4.2) bestimmt worden ist. Die Bipyridylgruppe ist asymmetrisch an das Ag koordiniert, was sich im großen Unterschied der beiden Winkel C1B – Ag4 – N41/N31 mit 157,2 und 130,2° äußert.

Ag2 bildet je zwei kovalente Bindungen zu N2 und N3 mit Bindungslängen von 227,2 und 218,6 pm. Der längere der beiden ist vergleichbar mit den Abständen um Ag1. Er ist für trigonal koordiniertes Ag relativ lang, was auch im Vergleich mit entsprechenden Abständen in $([\{Ag(PPh_3)_2\}\{Ag(PPh_3)\}_2][Fe(CN)_6])^1_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 3.5) ersichtlich ist. Der zweite Abstand liegt dagegen in dem Bereich, der für die entsprechende Koordination erwartet wird. Eine dritte kovalente Bindung wird zu einem N-Atom einer zweiten [Ag(bpy)CN]-Gruppierung ausgebildet. Deren Bindungslänge ist mit 214,8 pm fast 10 pm kürzer als der analoge Abstand an Ag1. Er ist aber ebenfalls mit dem vergleichbar, was bei trigonal koordiniertem Ag erwartet wird. Bei den Winkeln um Ag2 zeigt sich, daß der Winkel zwischen den N-Atomen der Cyanidliganden mit 103,4° den kleinste Winkel darstellt, und die gemischten Winkel deutlich größer sind. Die nächste Umgebung um Ag2 mit der [Ag(bpy)CN]-Gruppe ist in Abbildung 97 dargestellt. Wie den Tabellen 49 und 50 zu entnehmen ist, unterscheiden sich die Abstände und Winkel innerhalb des [Ag(bpy)CN]-Moleküles nur marginal von denen, die in der weiter oben beschriebenen Gruppierung gefunden worden sind. Einzig die Ag2–NC2–Ag3-Gruppierung ist weniger stark gebogen als die um Ag1 und Ag4.

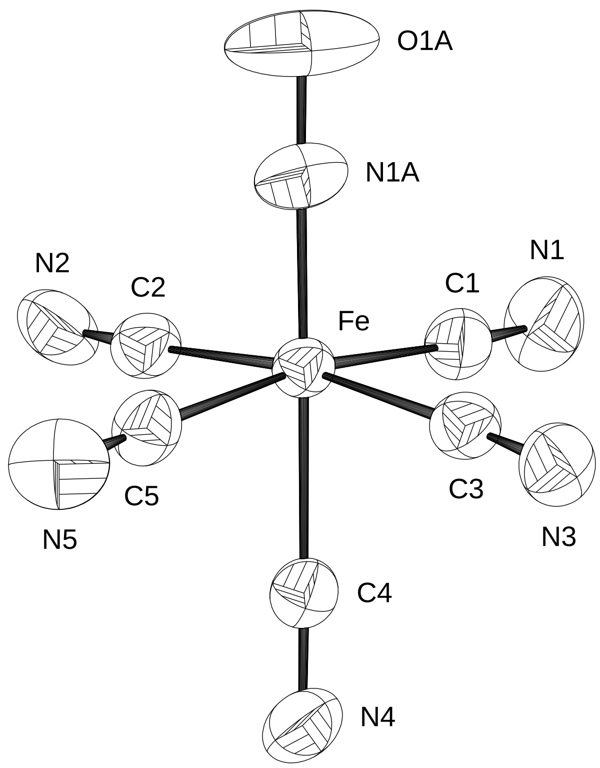

Abbildung 98: Das $[Fe(CN)_5NO]$-Teilchen. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.

Fe ist oktaedrisch von jeweils fünf Cyano- und einem Nitrosylliganden umgeben (Abbildung 98). Der Abstand Fe – N beträgt 164,8 pm, der Wert für den N – O-Abstand beträgt 133,3 pm. Die Fe – C-Abstände sind mit Werten von 193,6 – 194,7 pm in relativ engen Rahmen bestimmt worden. Die C – N-Abstände bewegen sich mit 113,4 – 114,7 pm in dem Rahmen, der auch für andere Verbindungen dieser Arbeit bestimmt worden ist.

Die $[Fe(CN)_5NO]$-Einheiten sind über Ag1 und Ag2 zu einer zweidimensional-unendlichen Schichtstruktur verknüpft. In Abbildung 99 ist ein Ausschnitt aus dieser Schicht dargestellt. Die Komplexeinheiten werden von den beiden Ag-Atomen über zwei cis-ständige Oktaederkanten verbrückt. Im einzelnen wird vom Cyanidliganden CN3 das Ag-Atom Ag2 koordiniert. Dieses bildet weiterhin eine Bindung zu dem Cyanidliganden CN2 einer neuen $[Fe(CN)_5NO]$-Einheit. Der zu diesem Cyanidliganden cis-ständige Ligand CN1 koordiniert seinerseits Ag1. Von Ag1 wird wiederum der Ligand CN4 des ersten Komplexteilchens koordiniert. Es entsteht somit eine Kette von jeweils über axiale und äquatoriale Kanten verknüpfte $[Fe(CN)_5NO]$-Einheiten. Charakteristische Einheit dieser Verknüpfung ist wiederum ein 12-gliedriger (Fe–CN3–Ag2–CN2–Fe–CN1–Ag1–CN4)-Ring. Durch Aneinanderreihung der 12-gliedrigen Ringe entsteht die kettenförmige Unterstruktur. Da Ag1 im Gegensatz zu Ag2 μ_3-verbrückend ist, muß dieses Ag-Atom noch eine weitere Bindung ausbilden. Es verknüpft die kettenförmigen Untereinheiten über den Cyanidliganden CN5, so daß sich die zweidimensional unendliche Schichtanordnung ergibt. Wie auch bei den anderen mehrdimensionalen Nitroprussid- als auch Hexacyanoferratverbindungen dieser Arbeit sind die Winkel, die in den verknüpfenden Ringen liegen, fast ausnahmslos kleiner als 90°. Die Winkel C – N – Ag zeigen keine Systematik. So überstreichen die Winkel zu Ag1 mit Werten von 151,0 – 173,7° einen sehr großen Wertebereich, im Vergleich zum entsprechenden μ_3-verbrückenden Ag-Atom in der Verbindung $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 4.2), wo die Werte der Winkel nur zwischen 160,1 und 172,7° schwanken. Genau umgekehrt verhält es sich bei den beiden μ_2-verbrückenden Ag-Atomen der beiden Verbindungen. In $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 4.2) liegen die beiden C – N – Ag2-Winkel mit 156,1 und 175,6° sehr weit auseinander. Im Gegensatz hierzu sind in der vorliegenden Verbindung die C – N – Ag2-Winkel mit 163,1 und 164,2° fast gleich groß. In der Abbildung 100 sind die verschiedenen Verknüpfungsschemata in den Strukturen von $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 4.2) und $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ (Kap. 4.3) gegenübergestellt. Beiden Strukturen gemeinsam ist eine Kette von verknüpften $[Fe(CN)_5NO]$-Oktaedern, die über einen der Verknüpfungsbildner mit weiteren Ketten zu einer Schicht von verknüpften Ketten verbunden ist. Der Unterschied besteht nun darin, daß bei $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$ (Kap. 4.2) die Ketten über jeweils zwei äquatoriale Kanten verknüpft werden und nicht über je eine äquatoriale und eine axiale Kante. Dies hat zur Folge, daß nicht mehr der zur NO-Gruppe trans-ständige Cyanidligand die Ketten verknüpft, sondern ein cis-ständiger Ligand. Dadurch ist die Schicht auch nicht mehr gewellt wie Abbildung 101 zeigt. Zusätzlich ist zu erkennen, daß die $[Ag\{NCAg(bpy)\}]$-Gruppen jeweils über- und unterhalb der Schicht angeordnet sind.

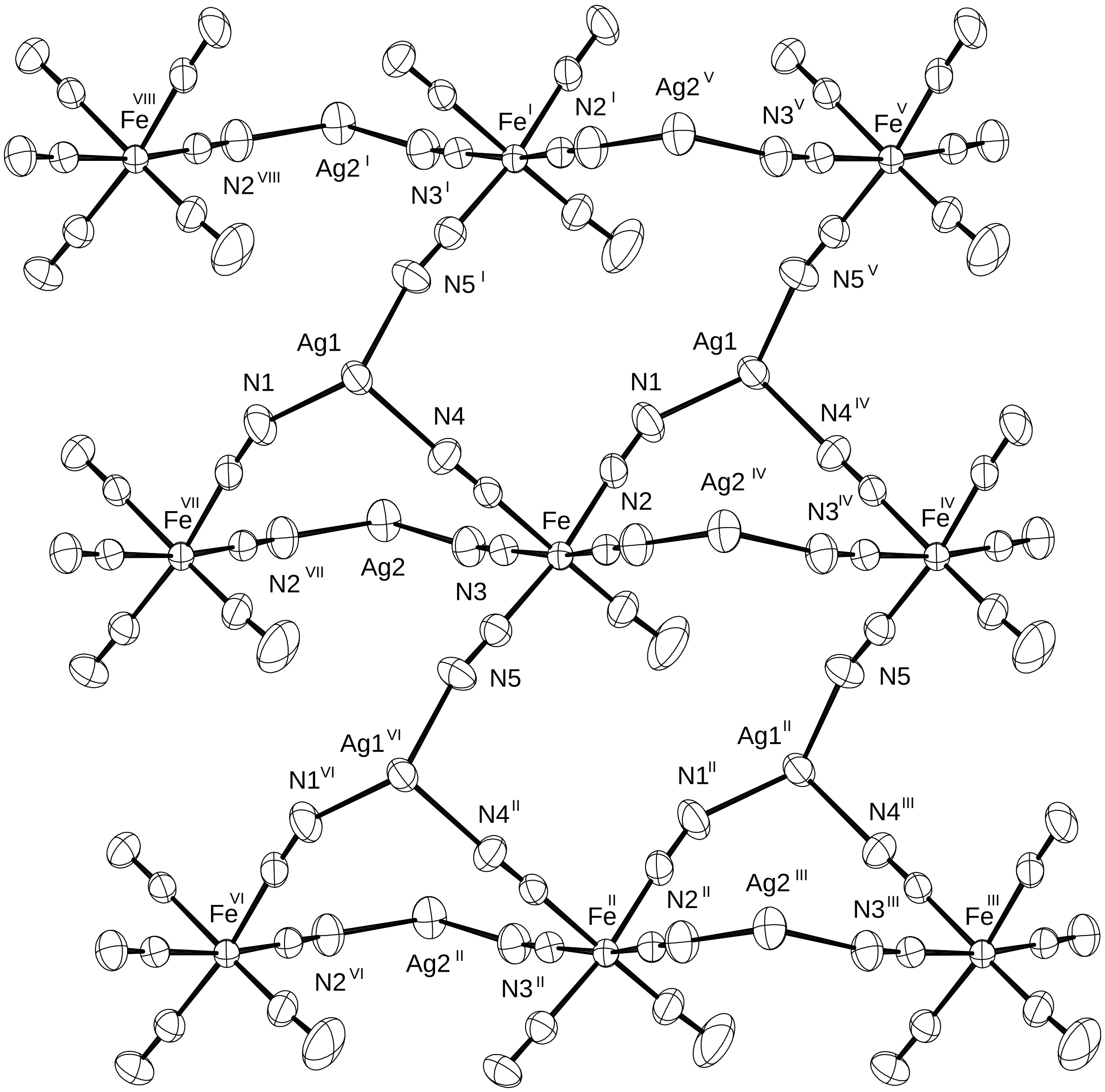

Abbildung 99: Die Verknüpfung der $[Fe(CN)_5NO]$-Teilchen durch Ag1 und Ag2. Die Größe der Schwingungsellipsoide entspricht einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70%.
Symmetrieoperationen I: $x+1$, y, z; **II:** $x-1$, y, z; **III:** $x-1$, $-y+{}^{3}/_{2}$, $z+{}^{1}/_{2}$; **IV:** x, $-y+{}^{3}/_{2}$, $z+{}^{1}/_{2}$; **V:** $x+1$, $-y+{}^{3}/_{2}$, $z+{}^{1}/_{2}$; **VI:** $x-1$, $-y+{}^{3}/_{2}$, $z-{}^{1}/_{2}$; **VII:** x, $-y+{}^{3}/_{2}$, $z+{}^{1}/_{2}$;
VIII: $x+1$, $-y+{}^{3}/_{2}$, $z-{}^{1}/_{2}$.

In der Elementarzelle, welche in Abbildung 103 wiedergegeben ist, sind die Schichten parallel zur $a-c$-Ebene angeordnet. Diese Schichten sind ihrerseits entlang [010] gestapelt. Die $[Ag\{NCAg(bpy)\}]$-Gruppen flankieren ähnlich wie in den Verbindungen mit dem PPh_3-Liganden den „anorganischen“ Teil der Kette. Durch die relativ lange Ag–CN–Ag-Gruppe überlappen sich die Bipyridylliganden nicht nur, sie verschränken sich sogar ineinander. Hierbei werden benachbarte Schichten durch Ag – Ag-Wechselwirkungen verknüpft. Diese Wechselwir-

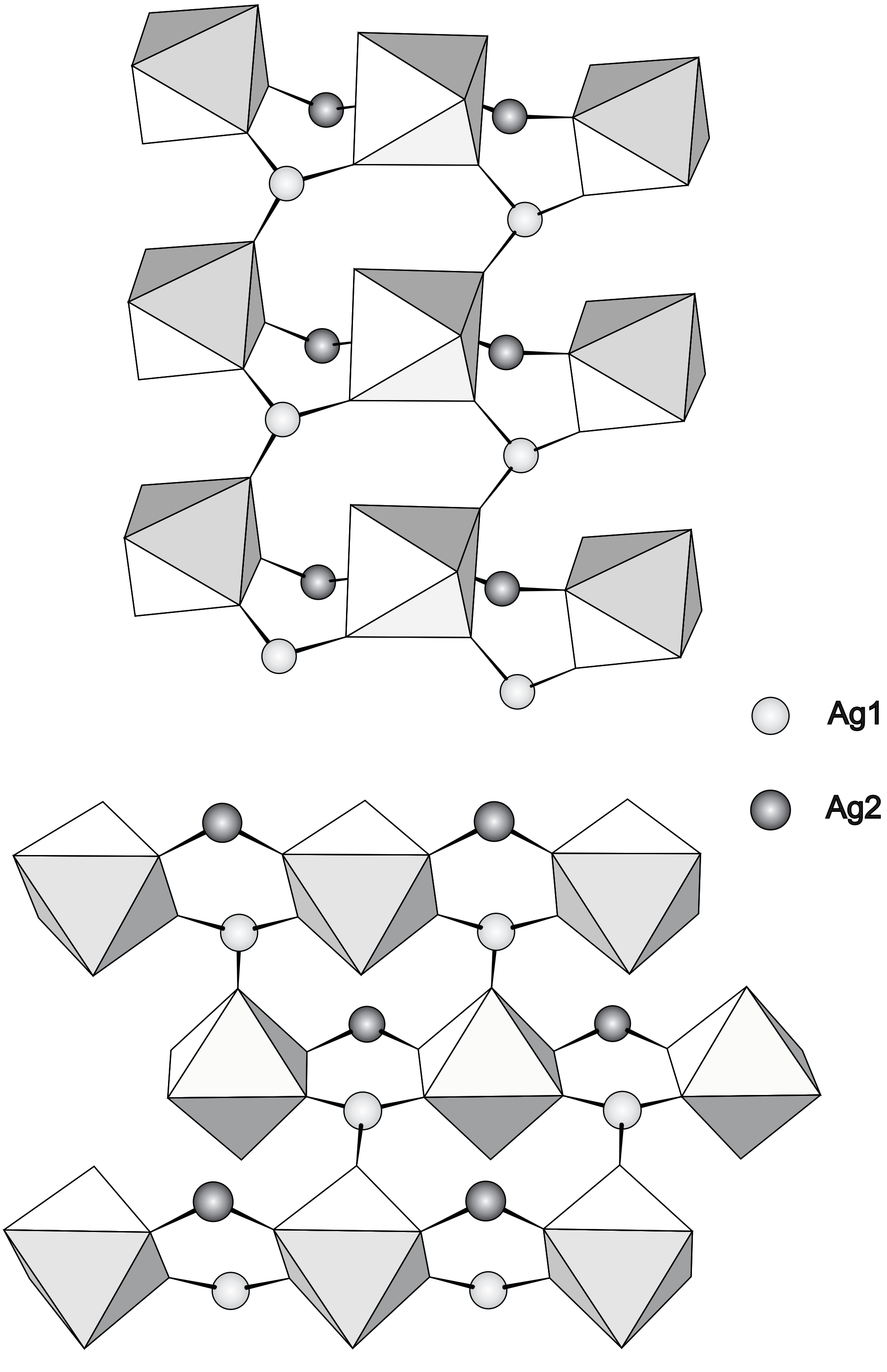

Abbildung 100: Vergleich der Verknüpfungen der $[Fe(CN)_5NO]$-Teilchen in den beiden Verbindungen $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$ (oben) und $[Ag\{Ag(bpy)\}\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty \cdot CH_3CN$ (unten). Die Komplexteilchen sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Die Ag-Atome wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

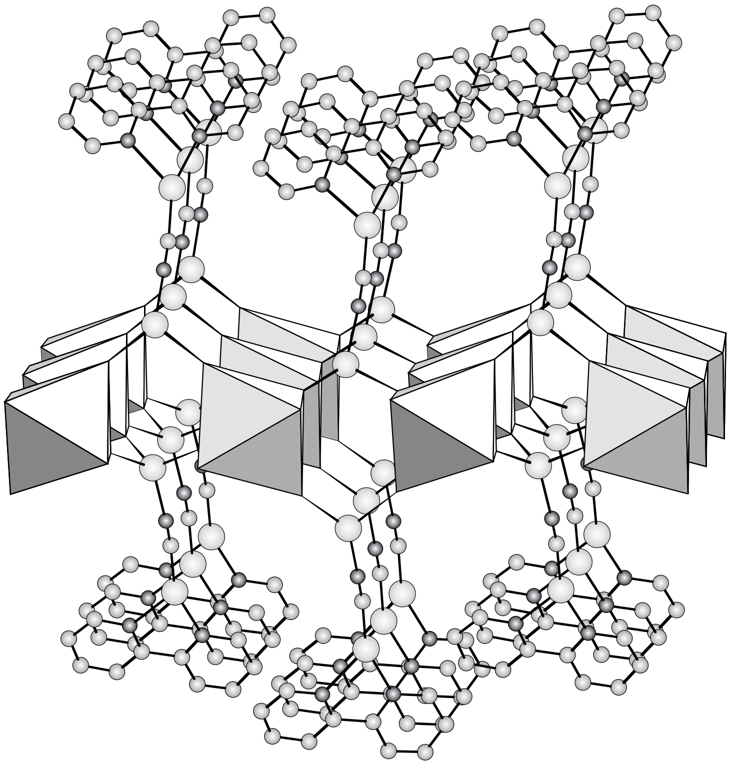

Abbildung 101: Verknüpfung der $[Fe(CN)_5NO]$-Teilchen in einem seitlichen Blick auf die Schicht. Zusätzlich sind die [Ag(bpy)CN]-Einheiten dargestellt. Die Komplexteilchen sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Alle anderen Atome wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

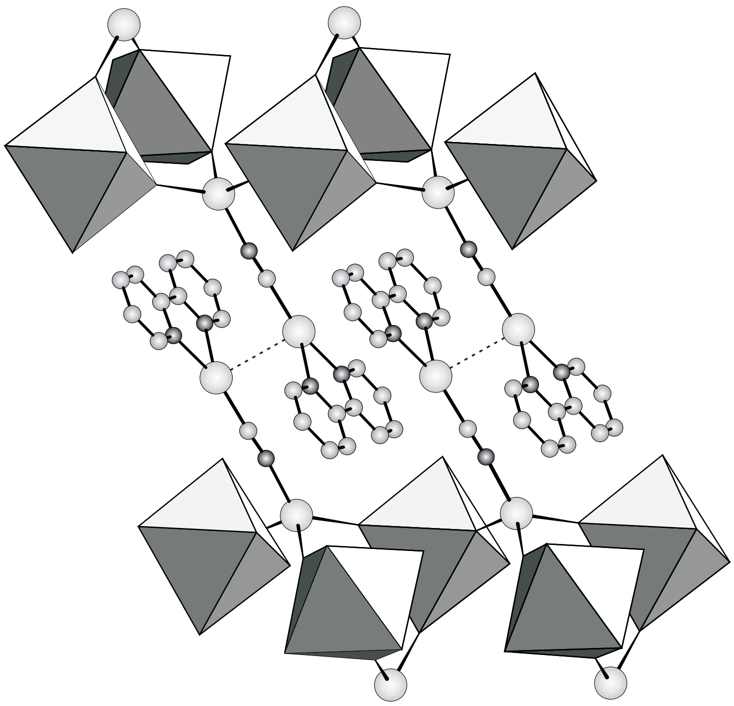

Abbildung 102: Darstellung der Verknüpfung der Schichten durch Ag – Ag-Wechselwirkungen. Die Komplexteilchen sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Alle anderen Atome wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

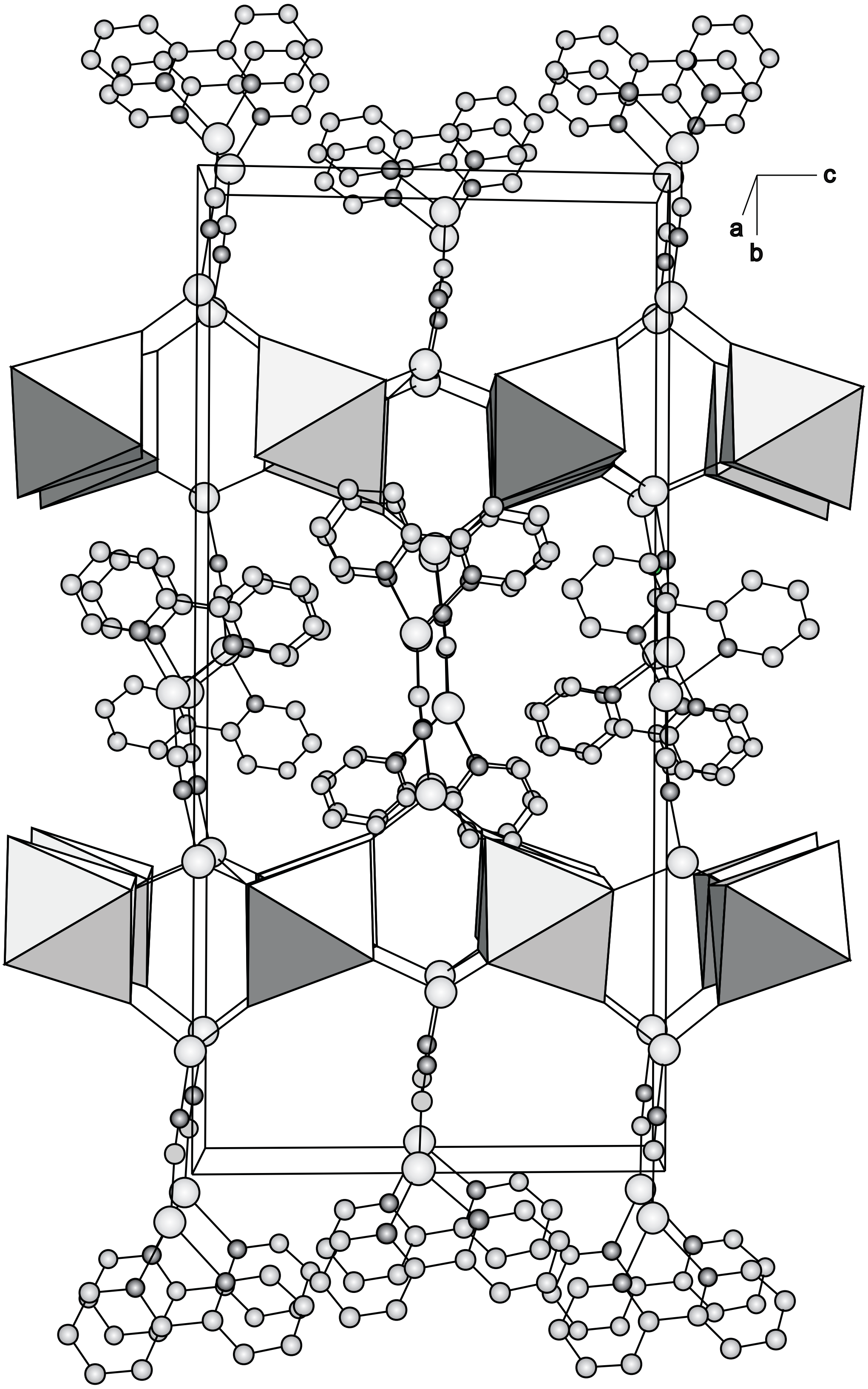

Abbildung 103: Die Elementarzelle von $[Ag_2\{Ag(bpy)CN\}_2\{Fe(CN)_5NO\}]^2_\infty$. Die Komplexteilchen sind in einer Polyederdarstellung wiedergegeben. Alle anderen Atome wurden mit frei gewählten Radien in die graphische Darstellung übernommen.

kungen sind bekannt unter dem Begriff der $d^{10}-d^{10}$-Wechselwirkungen. Hierunter versteht man, daß Metallatome mit einer abgeschlossenen d^{10}-Konfiguration, wie Cu^+, Au^+, Ag^+ oder auch $Pt^{\pm 0}$ in der Lage sind, besonders kurze Metall–Metall-Abstände zu bilden. Um diese Abstände einzuordnen, müssen Vergleiche zu anderen Metall–Metall-Abständen herangezogen werden. Jedoch besteht z. B. bei Vergleichen mit den Abständen im Metall das Problem, daß dort die Koordinationszahl der Atome in den meisten Fällen deutlich größer ist als die der Metallkationen in den entsprechenden Komplexen. Am sinnvollsten sind die Vergleiche der entsprechenden Abstände mit denen in gasförmigen M_2-Einheiten oder mit der Summe der Ionenradien zweier einwertiger Kationen. So beträgt die Summe der Ionenradien für Cu^+ 226 pm [159], der kürzeste bisher bestimmte Cu – Cu-Abstand wurde in $[Cu(EtOC_6H_4N_5C_6H_4OEt)]_3$ mit 234,77 pm nur etwa 9 pm größer bestimmt [160]. Bei Ag – Ag-Abständen stimmt der bisher kürzeste bestimmte Abstand mit 265,4 pm in $[Ag(2\text{-}C(SiMe_3)_2(py)]$ [161] [162] fast genau mit der Summe der Radien zweier Ag^+-Kationen überein, die 266 pm beträgt [159]. Begünstigt werden kurze Metall–Metall-Abstände in vielen Fällen durch Liganden, die wegen ihrer besonderen Topologie die Metallatome derart überbrücken, daß sie diese wie mit einer Zange zusammengedrückt werden. Jedoch sind auch Komplexe bekannt, in denen kurze Metall-Metall-Abstände vorkommen, die aber nicht durch überbrückende Liganden begünstigt sind. Dieser Typ von Komplex liegt auch in der vorliegenden Struktur vor. In Abbildung 102 ist ein Ausschnitt aus der Struktur dargestellt, der diese Wechselwirkungen andeutet. Der Abstand Ag4 – Ag4 beträgt 315,3 pm. Dieser Wert ist im Vergleich zu dem kürzesten bisher bekannten Ag – Ag-Abstand für nicht durch Liganden überbrückte Komplexe, der in $[Ag(PhN_3C_6H_4N_3(H)Ph)]_4$ mit 283,1 pm bestimmt worden ist [163], fast 30 pm länger. In der überwiegenden Mehrzahl von vergleichbaren Verbindungen werden aber Abstände im Bereich von 310 – 320 pm gefunden, so in $Ag(NH_3)_2NO_3$ mit 315 pm [164], in $[Ag(2\text{-}N(SiMe_3)\text{-}C_5H_3N\text{-}6Me)]_4$ mit 316,4 pm [165] oder in $Ag(MeOC_6H_4N_3C_6H_4OMe)]_2 \cdot {}^2/_3$ py mit 321,0 pm [166]. Werden diese Werte mit den ermittelten Abständen im elementaren Silber verglichen, die bei 289 pm liegen [167] oder werden zum Vergleich die Summe der Ionenradien herangezogen, die bei 266 pm liegen [159], so zeigt sich, daß der vorliegende Abstand mit 315,3 pm mehr als 25 pm größer ist. Es ist daher naheliegend bei diesem Ag – Ag-Abstand von einer schwachen Metall-Metall-Wechselwirkung auszugehen.