

1. Einleitung

1.1 Halogeno-d¹⁰-metallate

Die Substanzklasse der Halogeno-d¹⁰-metallate ist seit geraumer Zeit ein intensiv untersuchter Bereich in der anorganischen Festkörperchemie. Das Interesse an der Aufklärung der Strukturen von Verbindungen dieser Stoffklasse wuchs anfangs mit der Entdeckung hoher Ionenleitfähigkeit im festen Zustand bei einigen Iodocuprat(I)- und Iodoargentat(I)-Verbindungen ^{[1]-[6]}. Die Möglichkeit solche Verbindungen in der organischen Synthese als Katalysatoren und Co-Katalysatoren z. B. bei der Funktionalisierung mittels Übergangsmetallkatalyse^[7] einzusetzen, steigerte das Interesse nach der systematischen Klärung der Strukturchemie dieser Verbindungsklasse für das Verständnis der katalytischen Vorgänge. Unter anderem wird eine Beteiligung von Halogenocuprat(I)-Verbindungen an der Sandmeyer-Reaktion vermutet.

Die Strukturchemie der Halogeno-d¹⁰-metallate weist eine erstaunliche Vielfalt auf. Bis heute werden immer noch neuartige unbekannte Strukturtypen dieser Verbindungsklasse gefunden. Diese strukturelle Vielfalt beruht zum einen auf der Fähigkeit der Metallzentren, gegenüber den Halogenliganden unterschiedliche Koordinationszahlen in unterschiedlicher Geometrie einzunehmen und zum anderen auf der Vielseitigkeit der Kombinations- und Verknüpfungsmöglichkeiten dieser Koordinationspolyeder untereinander. Durch die Verknüpfung über Ecken, Kanten und Flächen können neben einkernigen Spezies auch niedermolekulare, höher kondensierte oligomere oder ein- und zweidimensional polymere Verbindungstypen erhalten werden ^{[8]-[29]}.

Besonders günstig und häufig anzutreffen ist die tetraedrische Koordination der Metallzentren. Zwei benachbarte Metallzentren können sich bei einer Verknüpfung der Tetraeder ein, zwei oder drei Liganden teilen, wobei sich die Zentren mit zunehmender Zahl der gemeinsamen Liganden immer näher kommen. So sind z. B. einige Strukturtypen mit flächenverknüpften Cu₄-Tetraedern bekannt, bei denen der Abstand der Kupferzentren teilweise unter 245 pm liegt ^{[21], [30]-[32]}. Die unerwartete Stabilität solcher Verbindungen

veranlaßte dazu, d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen des Kupfers in Kupfer(I)-Verbindungen zu berechnen und die Ergebnisse auf Halogenocuprate(I) zu übertragen ^[33].

1.2 $[\text{Cu}_5\text{I}_7 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}]^{2-}$ und $[\text{Cu}_3\text{I}_4]^-$ als chirale Anionen

Besondere Spezies, bei denen sehr kurze Kupfer-Kupfer-Abstände gefunden werden, stellen die Verbindungen mit dem $[\text{Cu}_5\text{I}_7]^{2-}$ Anionentyp dar. Hierbei bilden fünf Tetraeder durch eine zyklische Flächenverknüpfung eine pentagonale Bipyramide (s. Abb. 1).

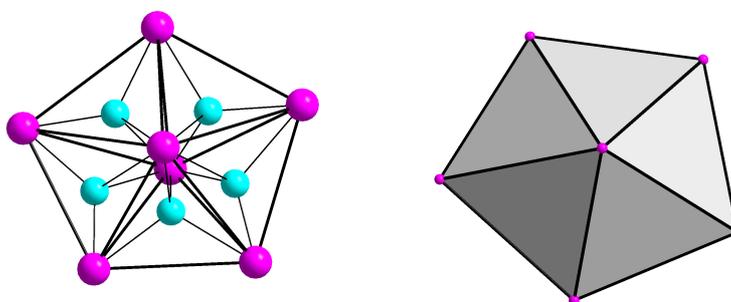


Abb. 1 Pentagonale Bipyramiden aus fünf zyklisch flächenverknüpften Tetraedern

Bei Besetzung der fünf Tetraederzentren mit Kupferatomen würden extrem kurze Kupfer-Kupfer-Abstände von etwa 185 pm resultieren. Trotzdem sind Verbindungen dieses Typs gefunden und strukturell charakterisiert worden ^[32], ^[34], ^[35], allerdings weichen die Kupferatome in diesen Verbindungen dieser Annäherung aus, indem sie aus den Tetraederzentren in Richtung der äußeren Tetraederflächen ausweichen und so die Kupfer-Kupfer-Abstände auf 245 – 265 pm anwachsen lassen. Der Kupfer-Fünfring liegt dann in Envelope-Form mit Kupferatomen ober- und unterhalb der pentagonalen Grundfläche der Bipyramide vor. Eine weitere Möglichkeit zur Vermeidung kurzer Kupfer-Kupfer-Abstände ist durch unvollständige Besetzung der Tetraederzentren in der pentagonalen Bipyramide gegeben. In Verbindungen mit dem Anionentyp $[\text{Cu}_5\text{I}_7 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}]^{2-}$ sind nur drei der fünf Tetraederlücken mit Kupferatomen besetzt. Die zwei nicht benachbarten unbesetzten Tetraeder werden von Kupferatomen auf entgegengesetzten Seiten der pentagonalen Grundfläche der Bipyramide überkappt und ihre Koordinationssphäre durch je ein

Acetonitril-Molekül auf vier erweitert. Es resultiert ein chirales Anion (s. Abb. 2).

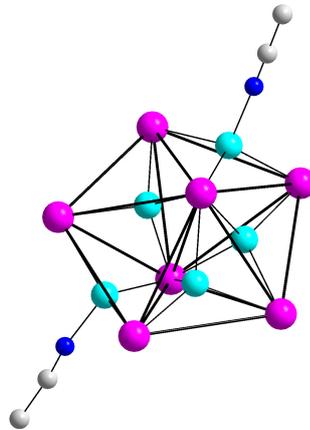


Abb. 2 Der chirale $[\text{Cu}_5\text{I}_7 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}]^{2-}$ - Anionentyp

Bisher konnte dieser Anionentyp mit drei verschiedenen achiralen Kationen jeweils nur racemisch (Kristallisation in zentrosymmetrischen Raumgruppen) isoliert werden ^{[36], [37]}.

Ein weiteres Beispiel für chirale Iodocuprat(I)-Anionen und Flächenverknüpfung von CuI_4 -Tetraedern ist das ${}^1_\infty[\text{Cu}_3\text{I}_4]^-$ Anion. Hierbei wird eine Tetraederhelix aus flächenverknüpften Tetraedern gebildet, die entweder links- oder rechtsdrehend vorliegen kann (s. Abb. 3).

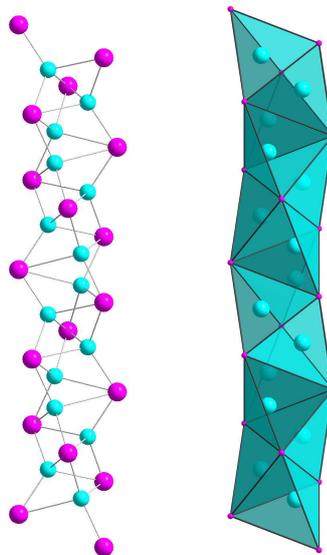


Abb. 3 Chirale Tetraederhelix in der Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]^+ {}^1_\infty[\text{Cu}_3\text{I}_4]^-$

Auch dieses Anion wurde bisher nur racemisch, in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisierend, mit einem achiralen Kation dargestellt ^[38].

1.3 Iodoargentat(I)-Verbindungen

Im Gegensatz zu den Strukturen der Anionen in Iodocuprat(I)-Verbindungen ist bei Iodoargentat(I)-Verbindungen bisher kein Anionentyp mit einer Flächenverknüpfung von AgI_4 -Tetraedern bekannt. Man beobachtet dafür häufiger eine Eckenverknüpfung der Tetraeder in dieser Verbindungsklasse. Analoge Anionen zu den oben genannten chiralen Iodocupraten(I) oder andere chirale Anionstrukturen sind bei Iodoargentat(I)-Verbindungen bisher nicht bekannt.

1.4 Zielsetzung

Bisher wurde der Einfluß von Größe, Form und Ladungsverteilung bzw. Polarisierbarkeit der eingesetzten Kationen auf die entstehenden Iodocuprat(I)-Anionen untersucht. Hier sollte nun zusätzlich der Aspekt der Chiralität berücksichtigt werden. Es sollten gezielte Versuche zur Darstellung chiraler Iodocuprat(I)-Anionen wie $[\text{Cu}_5\text{I}_7 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}]^{2-}$ oder $^1_\infty [\text{Cu}_3\text{I}_4]^-$ in enantiomerenreiner Form vorgenommen werden. Hierzu sollten bei Umsetzungen mit Kupferiodid anstelle der bisher verwendeten optisch inaktiven organischen Kationen chirale Kationen dargestellt und eingesetzt werden. Es sollte zusätzlich versucht werden, den Iodocupraten(I) entsprechende Iodoargentate(I) und neuartige chirale Anionentypen zu synthetisieren. An geeigneten Einkristallen sollten zur strukturellen Charakterisierung der Verbindungen Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit sollte die Rolle von Halogenocuprat(I)-Verbindungen als Zwischenstufen bei der Sandmeyer-Reaktion untersucht werden, um zur Klärung des Reaktionsablaufs beizutragen.