

5. Umsetzungen von Silberiodid mit chiralen Kationen

Mit dem Ziel, Iodoargentat(I)-Verbindungen mit analogen oder neuartigen chiralen Anionentypen darzustellen, wurde Silberiodid im Laufe dieser Arbeit mit folgenden chiralen Kationen sowohl in enantiomerenreiner, als auch in racemischer Form umgesetzt:

- (1-Phenyl-ethyl)-trimethylammoniumiodid ($C_{11}H_{18}NI$)
- (1-Cyclohexyl-ethyl)-trimethylammoniumiodid ($C_{11}H_{24}NI$)
- (2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)-trimethylammoniumiodid ($C_{12}H_{20}NOI$)
- (1-(1-Naphthyl)-ethyl)-trimethylammoniumiodid ($C_{15}H_{22}NI$)

5.1 Umsetzungen von Silberiodid mit (1-Phenyl-ethyl)-trimethylammoniumiodid

Bei den Umsetzungen von Silberiodid sowohl mit dem Racemat als auch mit den reinen Enantiomeren des (1-Phenyl-ethyl)-trimethylammoniumiodids konnten kristalline Produkte isoliert werden. Erstaunlicherweise zeigte sich schon in den Elementaranalysen, daß die Produkte aus den enantiomerenreinen Ansätzen nicht mit dem Produkt aus dem racemischen Ansatz identisch sind. Es konnten Kristalle ausreichender Qualität für Röntgenstrukturanalysen gefunden werden. Wie sich dabei herausstellte, kristallisiert das Produkt aus dem racemischen Ansatz in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P 2_1/c$, während die Produkte der enantiomerenreinen Ansätze in einer azentrischen Raumgruppe ($P 2_12_12_1$) kristallisieren.

300 mg Silberiodid (1,58 mmol) werden zusammen mit 200 mg (R/S)-(1-Phenyl-ethyl)-ammoniumiodid (0,69 mmol) für die racemische Umsetzung oder 200 mg (R)- bzw. (S)-(1-Phenyl-ethyl)-ammoniumiodid (0,69 mmol) für die enantiomerenreinen Ansätze in etwa 4 ml trockenem Acetonitril gelöst und unter Rühren zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird heiß filtriert und die gelbliche Lösung einige Tage bei ca. 5°C stehengelassen. In dieser Zeit bilden sich im racemischen Ansatz farblose plättchenförmige Kristalle der Verbindung (R/S)-(1-Phenyl-ethyl)-trimethylammoniumdiiodoargentat(I) in

etwa 60%iger Ausbeute aus. In den enantiomerenreinen Ansätzen bilden sich über Nacht farblose oktaedrische Kristalle der Verbindung Bis-((R)-(1-Phenyl-ethyl)-trimethylammonium)oktaiodohexaargentat(I) bzw. Bis-((S)-(1-Phenyl-ethyl)-trimethylammonium)oktaiodohexaargentat(I) in geringeren Ausbeuten (etwa 15%) aus. Die Kristalle aller drei Verbindungen sind bei Raumtemperatur an der Luft stabil. Die Ausbeuten sind auf die eingesetzte Kationenmenge bezogen.

5.1.1 (R/S)-(1-Phenyl-ethyl)-trimethylammoniumdiiodoargentat(I)



Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Plättchen der Ausmaße 0,3 mm x 0,08 mm x 0,03 mm unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt.

Elementaranalyse

	% berechnet	% gefunden
C	25,12	25,94
H	3,45	3,51
N	2,66	2,79

Kristalldaten

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c (Nr. 14)
Gitterkonstanten	a = 745,1(1) pm b = 2298,4(5) pm β = 110,45(1)° c = 955,5(2) pm
Zellvolumen	1533,2(6) · 10 ⁶ pm ³
Dichte	d _c = 2,278 g · cm ⁻³
Z	4

In der asymmetrischen Einheit dieser zentrosymmetrischen Kristallstruktur befinden sich ein Kationmolekül und eine AgI₂-Anioneinheit. Die [AgI₂]-Anionen bilden eindimensional unendliche Ketten vom SiS₂-Typ entlang der kristallografischen a-Achse (s. Abb. 20).

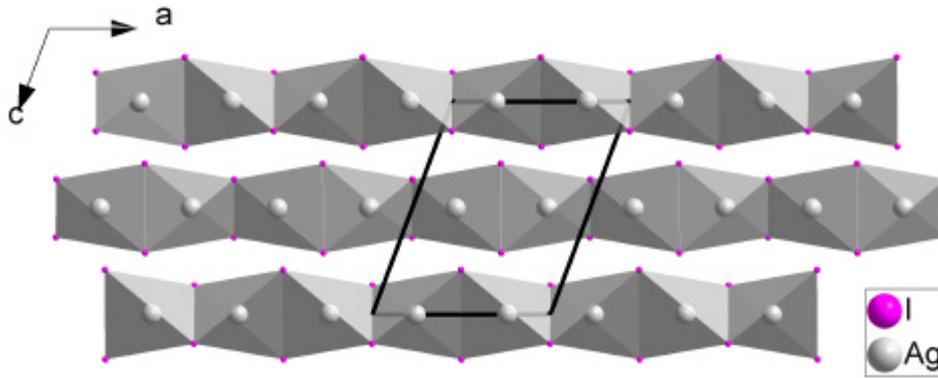


Abb. 20 Anionenstränge in der Verbindung $[(R/S)\text{-C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}]^+[\text{AgI}_2]^-$

Die Ketten werden aus kantenverknüpften AgI_4 -Tetraedern gebildet. Die Iod-Silber-Abstände betragen zwischen 284,4 pm und 288,3 pm, die Winkel weichen mit Werten zwischen $96,5^\circ$ und $118,5^\circ$ deutlich vom idealen Tetraederwinkel ab. Die Ag-Ag-Abstände liegen mit 361,6 pm und 383,5 pm im typischen Bereich für kantenverknüpfte AgI_4 -Tetraeder (s. Abb. 21 und Tab. 14).

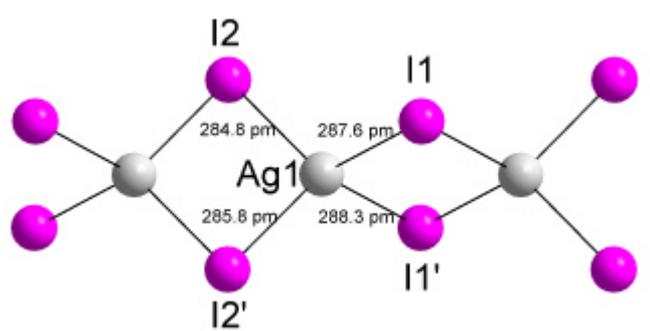


Abb. 21 Silber-Iod-Koordination in der Verbindung $[(R/S)\text{-C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}]^+[\text{AgI}_2]^-$

Abstände		Winkel	
Ag1 – I1	287,60(8) pm	I1-Ag1-I1'	$96,49(2)^\circ$
Ag1 – I1'	288,31(8) pm	I1-Ag1-I2	$118,54(3)^\circ$
Ag1 – I2	284,84(8) pm	I1-Ag1-I2'	$112,28(3)^\circ$
Ag1 – I2'	285,83(8) pm	I1'-Ag1-I2	$111,33(3)^\circ$
		I1'-Ag1-I2'	$117,84(3)^\circ$
Ag – Ag	361,6 bzw. 383,5 pm	I2-Ag1-I2'	$101,36(2)^\circ$

Tab. 14 Abstände und Winkel im Anion der Verbindung $[(R/S)\text{-C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}]^+[\text{AgI}_2]^-$

Die Kationen liegen aufgrund der Zentrosymmetrie in beiden enantiomeren Formen vor und befinden sich zwischen den Anionensträngen (s. Abb. 22).

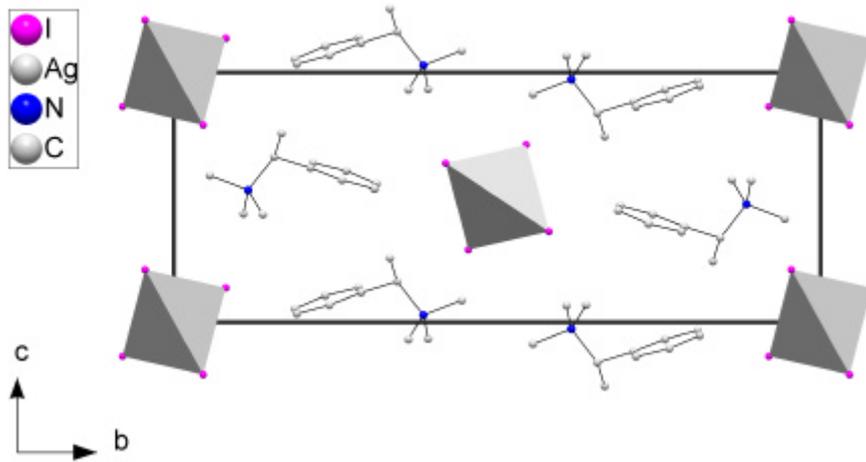


Abb. 22 Kationenpositionen in der Verbindung $[(R/S)\text{-C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}]^1_{\infty}[\text{AgI}_2]$

Die Abstände und Winkel zwischen den Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatomen bewegen sich im normalen Rahmen, der Phenylring ist fast ideal planar (s. Abb. 23 und Tab. 15).

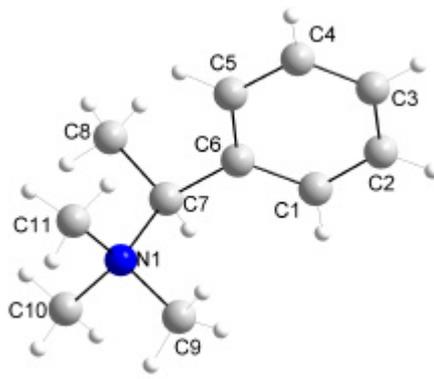


Abb. 23 Kation der Verbindung $[(R/S)\text{-C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}]^1_{\infty}[\text{AgI}_2]$

Abstände		Winkel	
C1 – C2	137,2(11) pm	C6-C1-C2	119,3(7)°
C2 – C3	135,3(12) pm	C1-C2-C3	122,0(8)°
C3 – C4	136,3(12) pm	C2-C3-C4	119,5(8)°
C4 – C5	137,7(10) pm	C3-C4-C5	119,9(7)°
C5 – C6	138,4(9) pm	C4-C5-C6	121,1(7)°
C6 – C1	139,7(9) pm	C5-C6-C1	118,0(6)°
C6 – C7	151,7(9) pm	C5-C6-C7	123,1(6)°
C7 – C8	150,5(10) pm	C1-C6-C7	118,7(6)°
N1 – C7	155,0(8) pm	C6-C7-C8	112,2(6)°
N1 – C9	149,4(10) pm	C6-C7-N1	113,0(5)°
N1 – C10	150,7(10) pm	C8-C7-N1	112,4(6)°
N1 – C11	148,9(11) pm	C7-N1-C9	110,6(6)°
		C7-N1-C10	108,5(6)°
		C7-N1-C11	112,6(7)°
		C9-N1-C10	107,3(7)°
		C9-N1-C11	107,8(8)°
		C10-N1-C11	110,0(8)°

Tab. 15 Abstände und Winkel im Kation der Verbindung [(R/S)-C₁₁H₁₈N]¹_∞[AgI₂]

Die Ausbildung von unendlichen Ketten aus kantenvernüpften Tetraedern ist für Iodoargentat(I)-Anionen keine Besonderheit. Man findet sie z. B. auch in den Verbindungen [Ni(C₂H₈N₂)₂]¹_∞[AgI₂]₂^{[65], [66]}, [C₈H₂₂N₂]¹_∞[AgI₂]^[67], [Sr(H₂O)₈]¹_∞[AgI₂]₂^[68] und [N(CH₃)₄]¹_∞[AgI₂]^[69]. Zum Vergleich mit der hier gefundenen AgI₂-Anionenkette sind in Tabelle 16 die Ag-I-Abstände, die Ag-Ag-Abstände und die I-Ag-I-Winkel der Anionenketten der unterschiedlichen Verbindungen gegenübergestellt. Das Auftreten dieses Anionentyps ist nicht ungewöhnlich, wenn man berücksichtigt, daß die Existenz von polymeren [AgI₂]⁻ Anionen auch in höher konzentrierten Lösungen von z. B. Natriumdiiodoargentat(I) in Acetonitril diskutiert wird^[70].

Kation	Ag-I Abstände	Ag-Ag-Abstände	I-Ag-I-Winkel
$[(R/S)-C_{11}H_{18}N]^+$	284,8 – 288,3 pm	361,5 – 383,5 pm	96,5 – 118,5°
$[Ni(C_2H_8N_2)_2]^{2+}$	284,5 – 289,5 pm	369 – 379 pm	98,3 – 114,5°
$[C_8H_{22}N_2]^+$	285,6 – 285,7 pm	381 pm	96,3 – 112,8°
$[Sr(H_2O)_8]^{2+}$	287,9 pm	378 pm	nicht angegeben
$[N(CH_3)_4]^+$	275,6 – 280,6 pm	364 – 373 pm	97,5 – 112,5°

Tab. 16 Abstände und Winkel in ausgewählten Verbindungen mit dem Anion ${}^1_\infty[AgI_2]$

5.1.2 Bis-((R)-(1-Phenyl-ethyl)-trimethylammonium)octaiodohexaargentat(I)



Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein oktaedrischer Kristall der Ausmaße 0,23 mm (Spitze – Spitze) x 0,13 mm x 0,13 mm (Basisfläche) unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt.

Elementaranalyse

	% berechnet	% gefunden
C	13,27	13,49
H	1,82	1,90
N	1,41	1,49

Kristalldaten

Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Gitterkonstanten	a = 1185,5(2) pm b = 1496,4(2) pm c = 2312,0(3) pm
Zellvolumen	4101,4(10)·10 ⁶ pm ³
Dichte	d _c = 3,224 g·cm ⁻³
Z	4

Die asymmetrische Einheit enthält zwei Kationmoleküle sowie eine $[Ag_6I_8]^{2-}$ -Anioneinheit. Diese $[Ag_6I_8]^{2-}$ Einheit wird aus AgI_4 -Tetraedern gebildet, die komplex miteinander sowohl über Kanten, als auch über Ecken verknüpft sind. In der Abbildung 24 ist ein solcher Anionbaustein abgebildet.

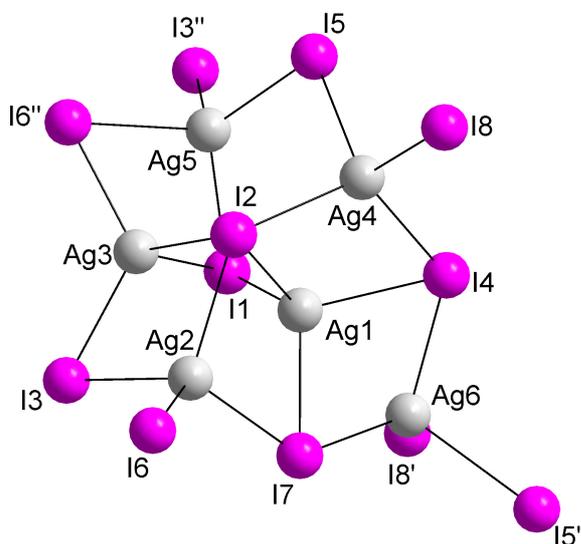


Abb. 24 $[Ag_6I_8]^{2-}$ Einheit in der Verbindung $[(R)-C_{11}H_{18}N]_2 \cdot [Ag_6I_8]$
Symmetrieeoperationen: (') : $-x, y-0.5, -z+0.5$ und (')' : $x+0.5, -y+1.5, -z$

Betrachtet man das Tetraeder um Ag1, so erkennt man, daß es über vier der sechs Kanten mit weiteren Tetraedern (Ag2, Ag3, Ag4, Ag6) verbunden ist. Die Tetraeder um Ag2 und Ag3 teilen sich mit benachbarten Tetraedern (Ag1, Ag3, Ag5 bzw. Ag1, Ag2, Ag5) drei Kanten und die Tetraeder um Ag4, Ag5 und Ag6 sind nur noch über zwei Kanten mit weiteren Tetraedern (Ag1, Ag6; Ag2, Ag3; Ag1, Ag4) verknüpft. Die Iodatome I1, I3, I4, I5, I6 und I7 verbinden jeweils drei Silberatome miteinander, während I2 vier und I8 nur zwei Silberatome verknüpfen. Entsprechend der Anzahl der Bindungspartner sind die Ag-I-Abstände wie erwartet für $I(\mu^4)$ länger als die für $I(\mu^3)$ und diese wiederum etwas länger als die für $I(\mu^2)$ (s. Tab. 17).

Alternativ kann man diesen neuartigen Anionbaustein auch als eine pentagonale Bipyramide aus fünf zyklisch flächenverknüpften Tetraedern betrachten, die bereits in den Kapiteln 1 und 4 vorgestellt wurden. Von den fünf Tetraederlücken sind hier allerdings nur *zwei* durch Silberatome besetzt (Ag1 und Ag3) und die drei übrigen überkappt. I1 und I2 bilden die Spitzen der Bipyramide, die pentagonale Grundfläche wird durch I3, I4, I5, I6 und I7 aufgespannt. Der gebildete Fünfring liegt in *envelope*-Form vor; I4 liegt leicht unterhalb, I5 und I7 leicht oberhalb der Grundfläche der „besten Ebene“. Ag1 und Ag3 besetzen zwei nicht benachbarte Tetraederlücken im Inneren der pentagonalen Bipyramide, während Ag2 und Ag4 zwei Tetraeder auf der einen Seite und Ag5 das letzte Tetraeder auf der gegenüberliegenden Seite überkappen (s. Abb. 25).

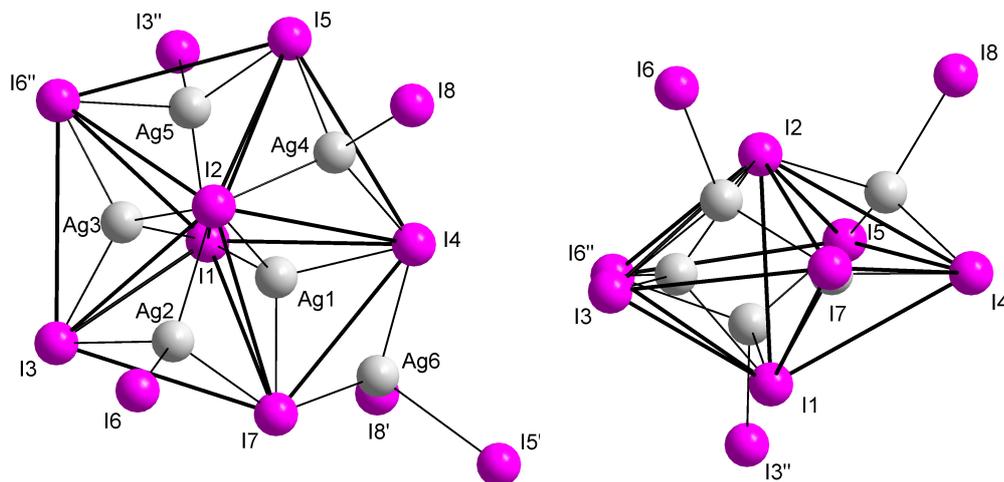


Abb. 25 Pentagonale Bipyramiden im Anionbaustein $[Ag_6I_8]^{2-}$
 (Blickrichtung Achse I1-I2 (links) und senkrecht dazu (rechts))
 Symmetrieoperationen: (') : $-x, y-0.5, -z+0.5$ und (')' : $x+0.5, -y+1.5, -z$

Die Koordination von Ag2 und Ag5 wird durch die Iodatome I3' bzw. I6' aus der Grundfläche zweier benachbarter Bipyramiden abgesättigt. Die vierte Koordinationsstelle von Ag4 wird durch I8 eingenommen. Ag6 ist ebenfalls tetraedrisch koordiniert und bildet ein Verknüpfungsglied zwischen zwei pentagonalen Bipyramiden. Es ist über die Kante I4 - I7 mit einer Kante aus der pentagonalen Grundfläche einer Bipyramide verknüpft. Die dritte Koordinationsstelle bildet I5' als Ecke der Grundfläche einer benachbarten pentagonalen Bipyramide und die letzte Koordinationsstelle wird durch I8' besetzt, das die

Koordination von $\text{Ag}4'$ einer weiteren benachbarten pentagonalen Bipyramide absättigt (s. Abb. 26).

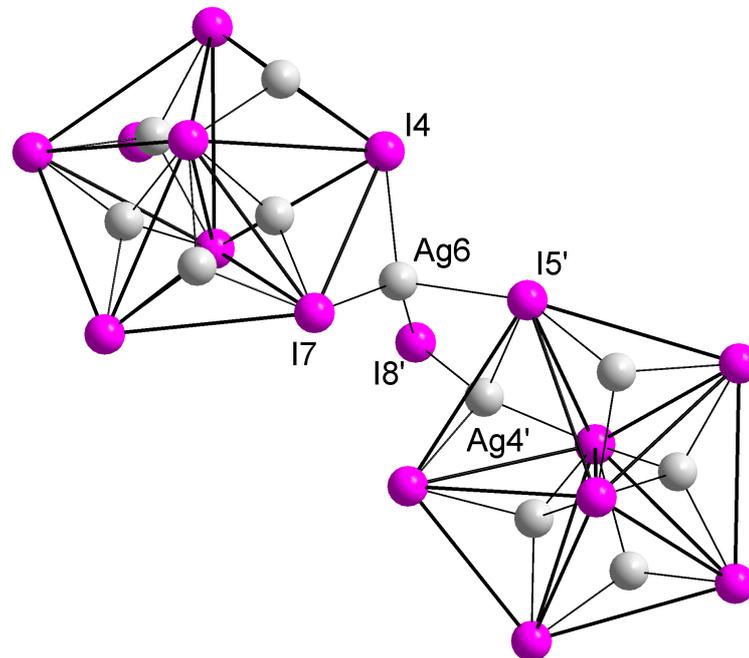


Abb. 26 Verknüpfung der pentagonalen Bipyramiden im Anionbaustein $[\text{Ag}_6\text{I}_8]^{2-}$

Der resultierende Baustein, der weder Inversionszentrum noch Spiegelebenen besitzt, ist chiral. Die Komplexizität des Grundbausteins in der asymmetrischen Einheit setzt sich auch in der Gesamtstruktur fort. Die Anionbausteine werden miteinander über die Tetraederkanten $\text{I}8 - \text{I}5'$ und $\text{I}3 - \text{I}6$ (s. Abb. 25) zu einem dreidimensionalen Netzwerk verbunden, wobei auffällig ist, daß der Abstand $\text{Ag}6 - \text{I}5'$ mit 312,6 pm etwa 20 – 30 pm länger ist als die übrigen Iod-Silber-Abstände. Die Iodatome $\text{I}1$, $\text{I}2$, $\text{I}4$ und $\text{I}7$ sind an der dreidimensionalen Verknüpfung der Anionbausteine untereinander nicht beteiligt. Aus dieser Art der Vernetzung der kompakten Anionenbausteine resultieren, wie in den Abbildungen 27 und 28 bei Blick entlang der kristallografischen Achsen a bzw. b gut zu erkennen ist, Hohlräume in denen sich die Kationen befinden (s. Abb. 29). Diese oval-zylindrischen Hohlräume sind im Fischgrätenmuster entlang der kristallografischen a - und b -Achse angeordnet. Sie durchdringen sich gegenseitig, so daß ein dreidimensional vernetztes, zeolithartiges, chirales Hohlraumssystem entsteht.

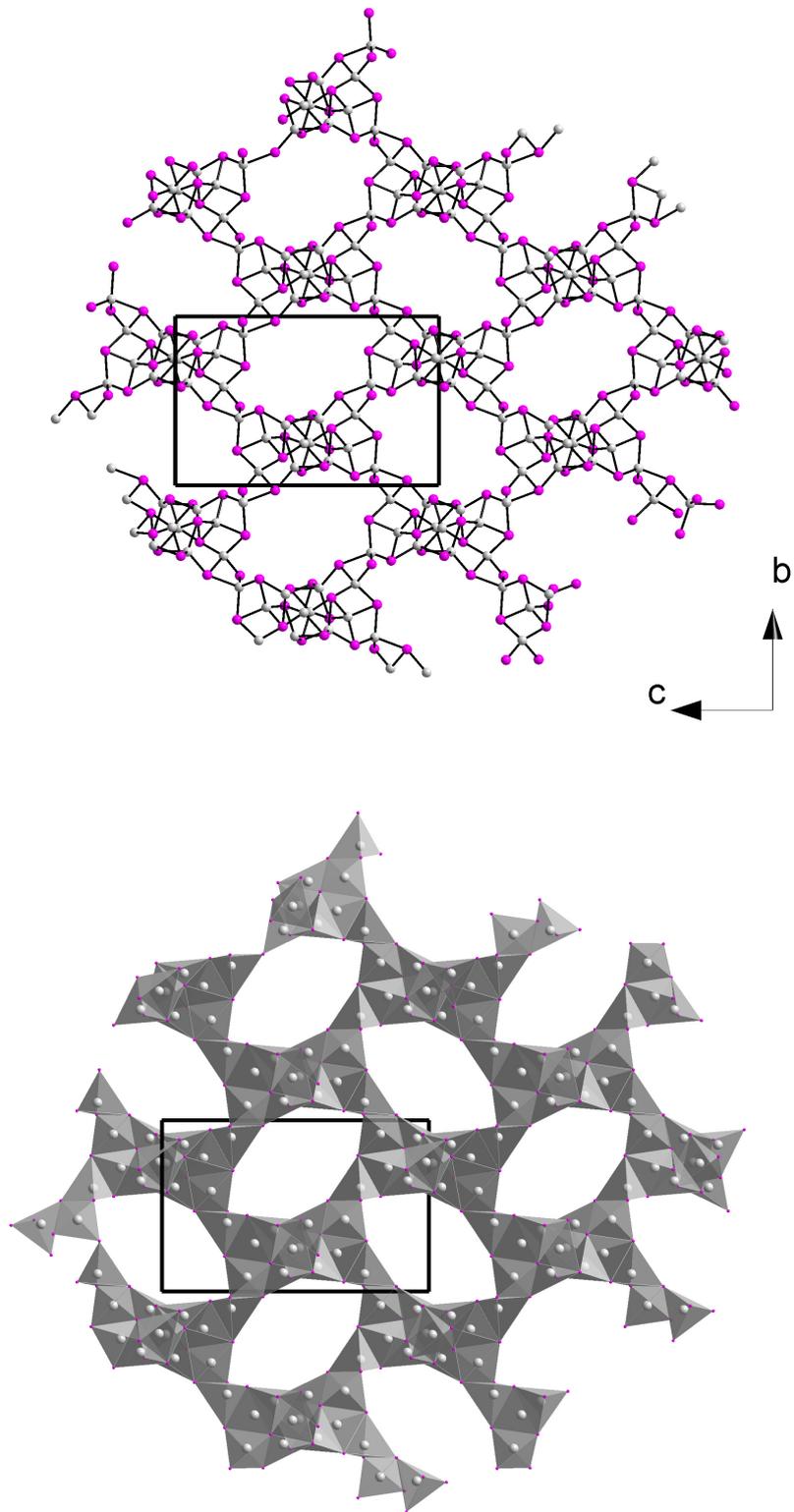


Abb. 27 Anion-Netzwerk mit Hohlräumen in der Verbindung $[(R)\text{-C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}]_2^\infty[\text{Ag}_6\text{I}_8]$
 (Blickrichtung entlang der kristallografischen **a**-Achse; $-\infty < x < \infty$;
 Kugelstab- (oben) und Polyederdarstellung (unten))

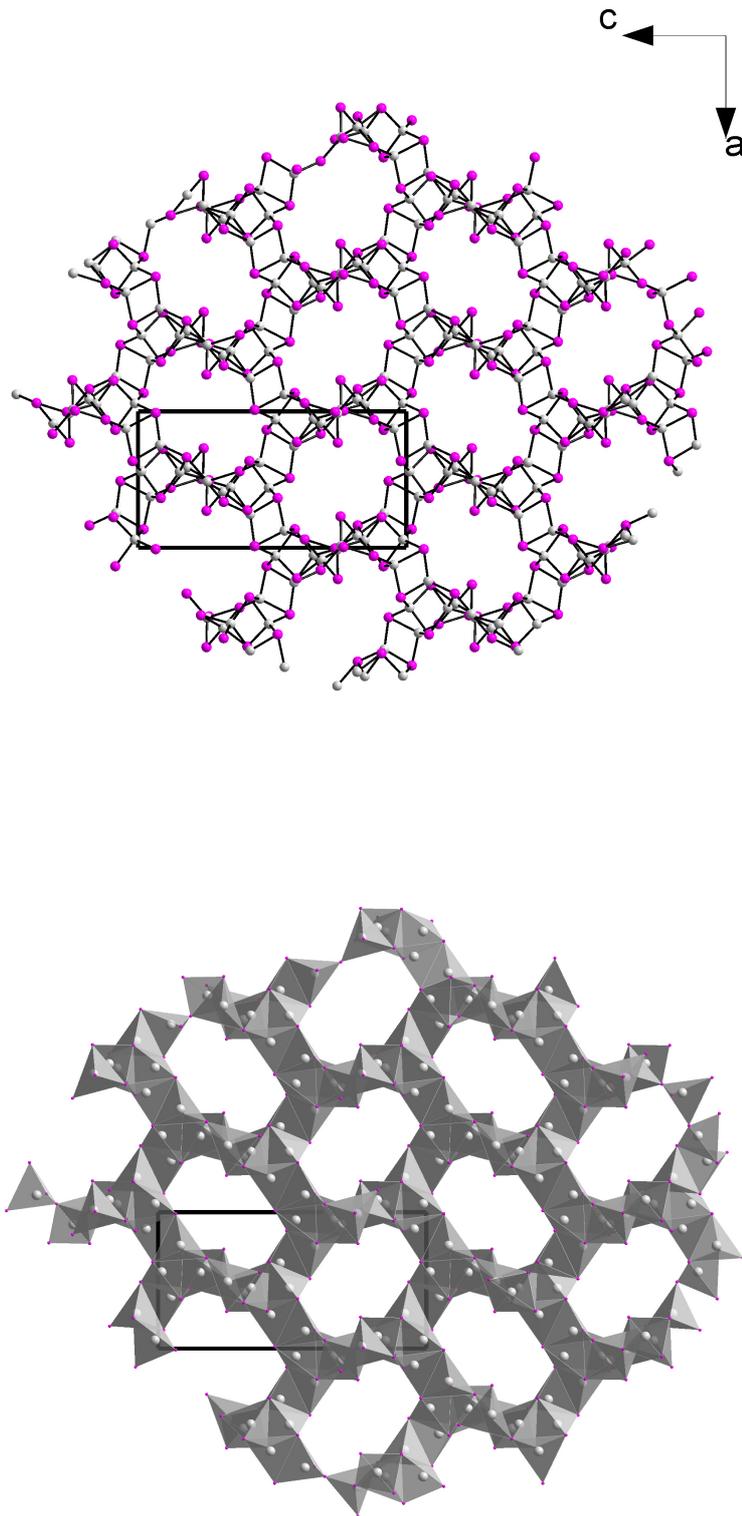


Abb. 28 Anion-Netzwerk mit Hohlräumen in der Verbindung $[(R)\text{-C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}]_2^\infty[\text{Ag}_6\text{I}_8]$
 (Blickrichtung entlang der kristallografischen **b**-Achse; $-\infty < y < \infty$;
 Kugelstab- (oben) und Polyederdarstellung (unten))

Ag – Ag	302,3 – 334,0(2) pm
Ag – I(μ^4)	289,8 – 298,8(2) pm
Ag – I(μ^3)	279,1 – 292,6(2) pm und 312,8(2) pm
Ag – I(μ^2)	275,7 – 280,2(2) pm
I-Ag-I	97,9 – 125,9(1)°

Tab. 17 Ausgewählte Abstände und Winkel (mit gemittelten Standardabweichungen) im Anion der Verbindung $[(R)\text{-C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}]_2^3[\text{Ag}_6\text{I}_8]$

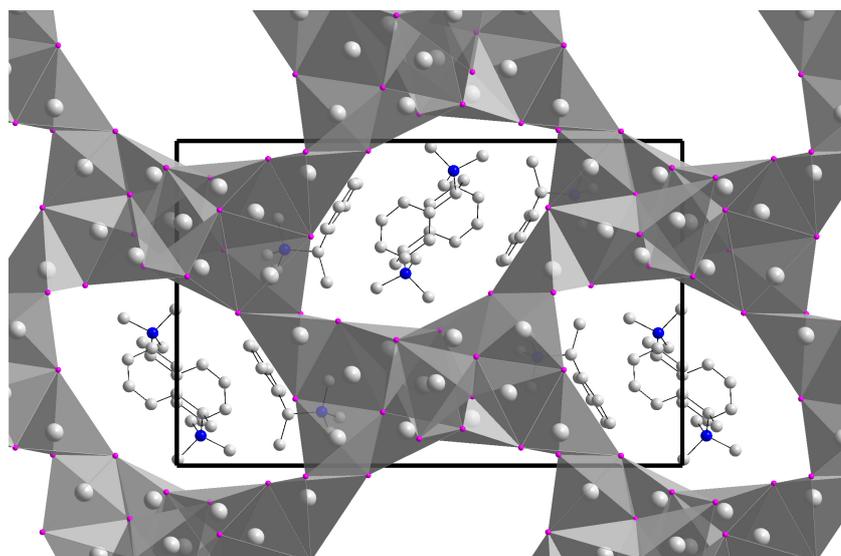


Abb. 29 Kationen in den Hohlräumen des Netzwerkes in der Verbindung $[(R)\text{-C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}]_2^3[\text{Ag}_6\text{I}_8]$ (Blickrichtung entlang der kristallografischen a-Achse)

Die Kationen selbst sind nahezu unverzerrt in die Hohlräume eingebettet (s. Abb. 30 und Tab. 18).

Abstände		Winkel	
N – C	147 – 154(2) pm	C-N-C	106,9 – 114,5(15)°
C – C (sp^2)	130 – 142(3) pm	C-C-C (sp^2)	115,8 – 124,0(15)°
C – C (sp^3)	149 – 153(3) pm	C-C-C (sp^3)	111,3 – 113,6(14)°

Tab. 18 Ausgewählte Abstände und Winkel (mit gemittelten Standardabweichungen) im Kation der Verbindung $[(R)\text{-C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}]_2^3[\text{Ag}_6\text{I}_8]$

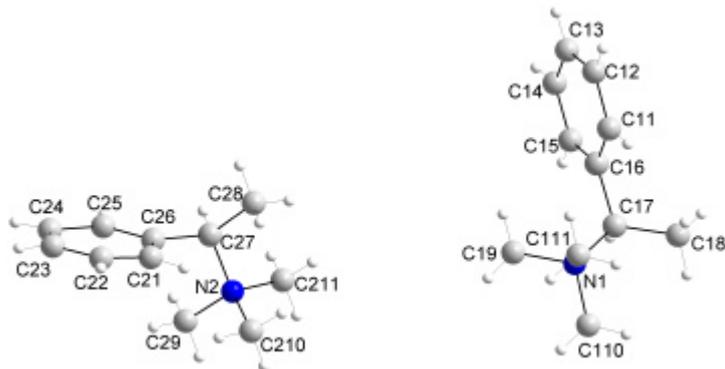


Abb. 30 Kristallografisch unabhängige Kationen der Verbindung $[(R)\text{-C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}]_2^3[\text{Ag}_6\text{I}_8]$

5.1.3 Bis-((S)-(1-Phenyl-ethyl)-trimethylammonium)octaiodohexaargentat(I) $[(S)\text{-C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}]_2^3[\text{Ag}_6\text{I}_8]$

Eine spiegelverkehrt identische Struktur weist die Verbindung $[(S)\text{-C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}]_2^3[\text{Ag}_6\text{I}_8]$ auf. Die Röntgenstrukturanalyse erfolgte hier an einem oktaedrischen Kristall mit den Maßen 0,3 mm (Spitze – Spitze) x 0,15 mm x 0,15 mm (Basisfläche).

Elementaranalyse

	% berechnet	% gefunden
C	13,27	13,33
H	1,82	1,98
N	1,41	1,54

Kristalldaten

Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Gitterkonstanten	a = 1182,07(6) pm b = 1490,12(8) pm c = 2309,17(11) pm
Zellvolumen	4067,4(4)·10 ⁶ pm ³
Dichte	d _c = 3,251 g·cm ⁻³
Z	4

Die asymmetrische Einheit enthält wie bei der Verbindung mit dem (R)-Enantiomer zwei Kationmoleküle und den $[\text{Ag}_6\text{I}_8]^{2-}$ Baustein, allerdings spiegelverkehrt (s. Abb. 31 und Tab. 19).

Ag – Ag	301,9 – 333,4(5) pm
Ag – I(μ^4)	289,3 – 298,6(4) pm
Ag – I(μ^3)	277,8 – 292,3(4) pm und 313,1(4) pm
Ag – I(μ^2)	274,6 – 279,6(4) pm
I–Ag–I	97,9 – 126,0(2)°

Tab. 19 Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion der Verbindung $[(\text{S})\text{-C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}]_2^3[\text{Ag}_6\text{I}_8]$

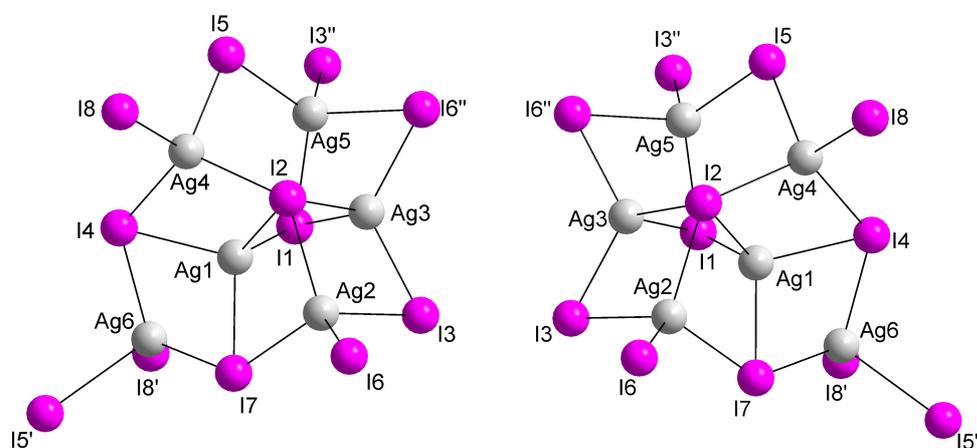


Abb. 31 Chirale $[\text{Ag}_6\text{I}_8]^{2-}$ Einheiten in den Verbindungen $[(\text{S})\text{-C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}]_2^3[\text{Ag}_6\text{I}_8]$ (links) und $[(\text{R})\text{-C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}]_2^3[\text{Ag}_6\text{I}_8]$ (rechts)

Der Aufbau der Gesamtstruktur erfolgt in analoger Weise wie bei der (R)-Verbindung durch Verknüpfung der Anionbausteine über Tetraederkanten (I5 – I8 und I3 – I6). Auch bei dieser Verbindung liegen die Kationmoleküle nahezu unverzerrt in Hohlräumen des Netzwerkes vor (s. Abb. 32 und Tab. 20).

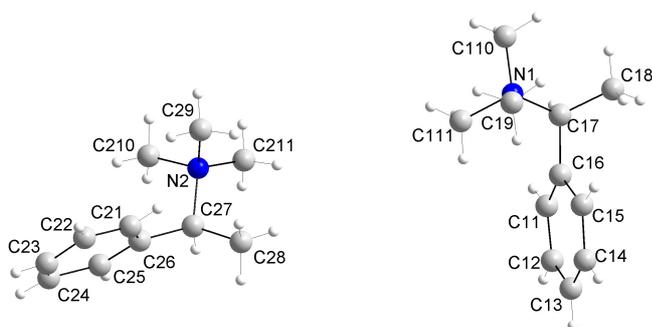


Abb. 32 Kristallografisch unabhängige Kationen der Verbindung $[(\text{S})\text{-C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}]_2^3[\text{Ag}_6\text{I}_8]$

Abstände		Winkel	
N – C	145 – 157(4) pm	C-N-C	107 – 117(3)°
C – C (sp ²)	129 – 143(4) pm	C-C-C (sp ²)	111 – 128(3)°
C – C (sp ³)	149 – 151(4) pm	C-C-C (sp ³)	110 – 116(3)°

Tab. 20 Ausgewählte Abstände und Winkel im Kation der Verbindung [(S)-C₁₁H₁₈N]₂³⁺[Ag₆I₈]

Die beiden Verbindungen Bis-(R)- und Bis-((S)-(1-Phenyl-ethyl)trimethylammonium)octaiodohexaargentat(I) sind spiegelverkehrt. Sie weisen ein dreidimensionales Netzwerk auf. Dabei sind pentagonal bipyramidale Ag₅I₇-Bausteine untereinander über die entsprechend der Zusammensetzung [Ag₆I₈]²⁻ noch fehlende AgI-Einheit miteinander verknüpft. Die Packung der Iodatome zu pentagonalen Bipyramiden ist auch bei Iododargentaten(I) als häufiges begünstigtes Bauelement u. a. in dem ¹_∞[Ag₅I₆]⁻ Anionentyp anzutreffen^[71]. Hierbei bilden die Iodatome pentagonale Bipyramiden, die sich mit benachbarten Bipyramiden die Atome an den Spitzen teilen und so zu Ketten miteinander verknüpft sind. In den hier vorliegenden pentagonalen Bipyramiden sind zwei der Tetraederlücken besetzt und drei überkappt. Die drei überkappenden Ag-Atome verknüpfen die pentagonal bipyramidalen Bausteine durch Absättigung ihrer Koordination mit Iodatomen aus benachbarten pentagonalen Bipyramiden unter Beteiligung der ebenfalls verknüpfenden AgI-Einheit zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Die [Ag₆I₈]²⁻ Einheiten lassen Verwandtschaften zu den bereits in den Kapiteln 1 und 4 beschriebenen Cu₅I₇-Bausteinen erkennen. Wie diese sind auch die [Ag₆I₈]²⁻ Einheiten chiral. Da die Gesamtstruktur nur über 2₁-Schraubenachsen (P 2₁2₁2₁) erzeugt wird, ist das aufgebaute Netzwerk ebenfalls chiral. Die beiden hier beschriebenen Enantiomeren Verbindungen unterscheiden sich in den Gitterkonstanten, Abständen und Winkeln nur minimal voneinander (s. Tab. 21), die Abweichungen sind jedoch größer als die *berechneten* Standardabweichungen. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, da *reale* Abweichungen in der Regel größer sind, als die meist angegebenen 1σ-Werte.

In der Literatur sind bisher keine dreidimensionalen Netzwerke, aufgebaut aus CuI₄-Tetraedern, bekannt. Bei Iodoargentaten(I) ist bisher nur eine Verbindung

(RbAg₄I₅) mit einer solchen Vernetzung, allerdings mit fehlgeordnetem Ag⁺ bekannt^[2]. Es existiert ein Iodocuprat(I)-Anion gleicher Stöchiometrie (Cu₆I₈) in der Verbindung [Co(Cp)₂]₉[Cu₆I₁₁][(Cu₆I₈)₂]^[13]. Hierbei bilden die Anionen im Gegensatz zu den vorliegenden Verbindungen aber eine Schichtstruktur aus. Die beiden hier dargestellten Verbindungen stellen aufgrund ihrer Chiralität und ihrer einzigartigen dreidimensionalen Vernetzung eine Besonderheit in der Iodoargentat(I)-Strukturvielfalt bzw. in der gesamten Halogenometallatchemie dar.

	[(R)-C₁₁H₁₈N]₂³[Ag₆I₈]	[(S)-C₁₁H₁₈N]₂³[Ag₆I₈]
Ag – Ag	302,3 – 334,0 pm	301,9 – 333,4 pm
Ag – I(μ ⁴)	289,8 – 298,8 pm	289,3 – 298,6 pm
Ag – I(μ ³)	279,1 – 292,6 pm und 312,8 pm	277,8 – 292,3 pm und 313,1 pm
Ag – I(μ ²)	275,7 – 280,2 pm	274,6 – 279,6 pm
I-Ag-I	97,9 – 125,9°	97,9 – 126,0°
N – C	147 – 154 pm	145 – 157 pm
C – C (sp ²)	130 – 142 pm	129 – 143 pm
C – C (sp ³)	149 – 153 pm	149 – 151 pm
C-N-C	106,9 – 114,5°	107 – 117°
C-C-C (sp ²)	115,8 – 124,0°	111 – 128°
C-C-C (sp ³)	111,3 – 113,6°	110 – 116°

Tab. 21 Vergleich ausgewählter Abstände und Winkel der Verbindungen [(R)-C₁₁H₁₈N]₂³[Ag₆I₈] und [(S)-C₁₁H₁₈N]₂³[Ag₆I₈]

Interessant ist bei diesen Verbindungen auch, daß wie bei dem festen Ionenleiter RbAg₄I₅ unbesetzte neben besetzten Tetraederlücken unblockiert über das gesamte Netzwerk auftreten. Ob die vorliegenden Verbindungen, wie vermutet, Ionenleitfähigkeit im festen Zustand aufweisen, muß erst noch experimentell überprüft werden.

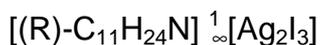
5.2 Umsetzungen von Silberiodid mit (1-Cyclohexyl-ethyl)trimethylammoniumiodid

Silberiodid wurde sowohl mit den reinen Enantiomeren als auch mit dem Racemat von (1-Cyclohexyl-ethyl)trimethylammoniumiodid umgesetzt. Es konnten in allen Fällen kristalline Produkte erhalten werden, die sich optisch voneinander nicht unterscheiden.

300 mg Silberiodid (1,58 mmol) werden zusammen mit 200 mg (R)- bzw. (S)-(1-Cyclohexyl-ethyl)-ammoniumiodid (0,67 mmol) für die enantiomerenreinen Ansätze oder (R/S)-(1-Cyclohexyl-ethyl)-ammoniumiodid (0,67 mmol) für den racemischen Ansatz in etwa 4 ml trockenem Aceton gelöst und unter Rühren zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird heiß filtriert und die farblose Lösung über Nacht stehengelassen. Es bilden sich an der Luft bei Raumtemperatur stabile, farblose, quaderförmige Kristalle der Verbindungen (R)- bzw. (S)-(1-Cyclohexyl-ethyl)-trimethylammoniumtriiododiargentat(I) (bei dem racemischen Ansatz als Kristallgemisch der beiden Enantiomeren) aus.

Kristalle dieser Verbindungen konnten auch bei der Verwendung von trockenem Acetonitril anstelle von Aceton erhalten werden, wenn im Anschluß an das Filtrieren die klare farblose Lösung so lange mit Diethylether versetzt wird bis die dabei auftretende Trübung beim Rühren gerade noch verschwindet und die Lösung über Nacht bei ca. 5°C stehengelassen wird. Allerdings ist die Kristallqualität bei dieser Darstellungsmethode sehr viel schlechter als bei der zuerst beschriebenen Methode.

5.2.1 (R)-(1-Cyclohexyl-ethyl)trimethylammoniumtriiododiargentat(I)



Für die Röntgenstrukturanalyse konnte ein 0,4 mm x 0,2 mm x 0,1 mm großer Kristall unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt werden.

Elementaranalyse

	% berechnet	% gefunden
C	20,65	20,93
H	3,78	3,88
N	2,19	2,25

Kristalldaten

Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Gitterkonstanten	a = 742,0(1) pm b = 2446,0(3) pm c = 1040,6(2) pm
Zellvolumen	1889,3 (5)·10 ⁶ pm ³
Dichte	d _c = 2,696 g·cm ⁻³
Z	4

Die asymmetrische Einheit dieser Verbindung enthält ein Kationmolekül und eine [Ag₂I₃]⁻ Einheit als Anion. Diese [Ag₂I₃]⁻ Einheiten bilden eindimensional unendliche Doppelketten aus kantenverküpften AgI₄-Tetraedern entlang der kristallografischen a-Achse.

Die Kationen befinden sich in den Freiräumen zwischen den Anionensträngen und weisen keine größeren Verzerrungen auf (s. Abb. 33 und 34, Tab. 22).

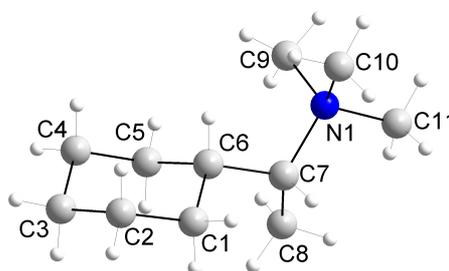


Abb. 33 Kation der Verbindung [(R)-C₁₁H₂₄N]⁺[Ag₂I₃]⁻

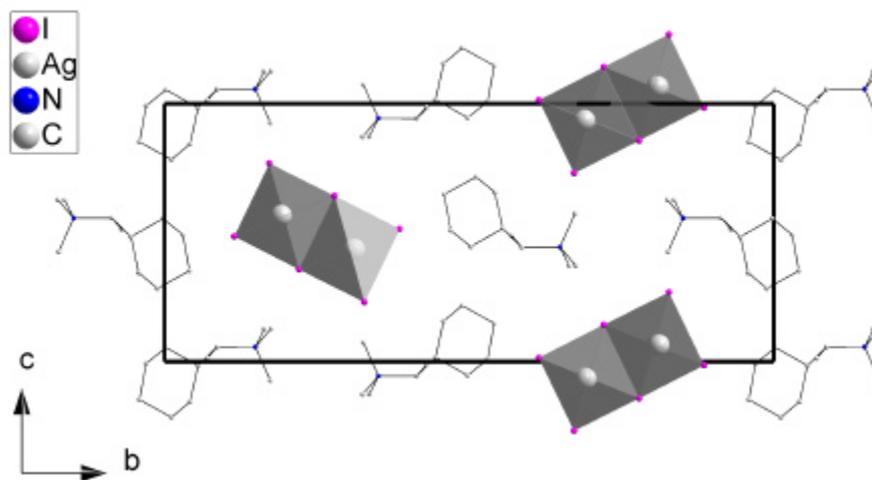
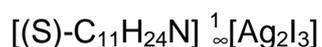


Abb. 34 Kationen zwischen den Anionensträngen in der Verbindung $[(R)\text{-C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}]^+[\text{Ag}_2\text{I}_3]^-$

Abstände		Winkel	
N – C	148,6 – 154,4(12) pm	C-N-C	107,1 – 114,3(8)°
C – C (Ring)	149,3 – 152,3(15) pm	C-C-C (Ring)	109,1 – 113,0(10)°
C – C	152,0 – 153,9(15) pm	C-C-C	109,3 – 115,5(9)°

Tab. 22 Ausgewählte Abstände und Winkel im Kation der Verbindung $[(R)\text{-C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}]^+[\text{Ag}_2\text{I}_3]^-$

5.2.2 (S)-(1-Cyclohexyl-ethyl)trimethylammoniumtriiododiargentat(I)



Unter dem Polarisationsmikroskop wurde ein 0,3 mm x 0,2 mm x 0,18 mm großer Kristall für die Röntgenstrukturuntersuchungen ausgewählt.

Elementaranalyse

	% berechnet	% gefunden
C	20,65	20,87
H	3,78	3,94
N	2,19	2,29

Kristalldaten

Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Gitterkonstanten	a = 741,5(1) pm b = 2437,8(2) pm c = 1039,2(2) pm
Zellvolumen	1878,5 (4)·10 ⁶ pm ³
Dichte	d _c = 2,704 g·cm ⁻³
Z	4

Wie beim R-Enantiomer beinhaltet die asymmetrische Einheit dieser Verbindung ein Kationmolekül und eine [Ag₂I₃]⁻ Anioneinheit, die unendliche Kationenstränge aus kantenverknüpften AgI₄-Tetraedern entlang der kristallografischen a-Achse ausbildet.

Die Kationen liegen in gleicher Weise in den Zwischenräumen der Anionenstränge und zeigen keine ungewöhnlichen Verzerrungen (s. Abb. 35 und 36, Tab. 23).

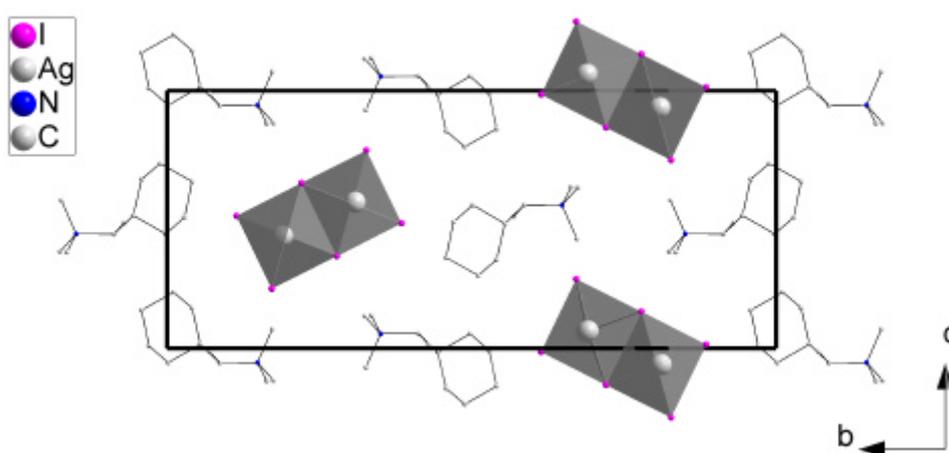


Abb. 36 Kationen zwischen den Anionensträngen in der Verbindung [(S)-C₁₁H₂₄N]⁺[Ag₂I₃]⁻

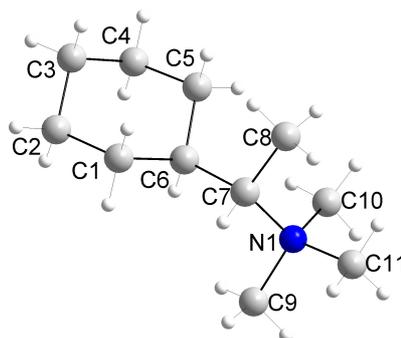


Abb. 36 Kation der Verbindung $[(S)\text{-C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}]^+ [\text{Ag}_2\text{I}_3]^-$

Abstände		Winkel	
N – C	148,6 – 153,7(14) pm	C-N-C	106,0 – 113,5(9)°
C – C (Ring)	149,0 – 153,7(19) pm	C-C-C (Ring)	109,1 – 111,1(12)°
C – C	154,0 – 154,1(15) pm	C-C-C	109,1 – 116,3(9)°

Tab. 23 Ausgewählte Abstände und Winkel im Kation der Verbindung $[(S)\text{-C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}]^+ [\text{Ag}_2\text{I}_3]^-$

Die Verbindungen (R)- und (S)-(1-Cyclohexyl-ethyl)trimethylammoniumtriiododiargentat(I) sind in ihrer Anionenstruktur innerhalb der Genauigkeit der Strukturaufklärung identisch, sie unterscheiden sich nur durch die unterschiedlichen Kation-Enantiomere.

Die Ausbildung der Tetraederdoppelketten als Anionbaustein ist nicht ungewöhnlich. Dieser Strukturtyp tritt bei Iodoargentaten(I) und –cupraten(I) häufig auf. Auch in dieser Arbeit sind noch weitere Verbindungen mit diesem Anionentyp gefunden worden, weshalb die Strukturbeschreibung dieses Anionentyps und der Vergleich mit aus der Literatur bekannten und weiteren hier dargestellten Verbindungen erst auf Seite 76 ff. behandelt wird. Die Diskussion der erhaltenen Schwingungsspektren erfolgt ebenfalls an dieser Stelle.

5.2.3 Produkte aus der Umsetzung von Silberiodid mit (R/S)-(1-Cyclohexyl-ethyl)trimethylammoniumiodid

Die Produktkristalle aus der racemischen Umsetzung von Silberiodid mit (1-Cyclohexyl-ethyl)trimethylammoniumiodid unterscheiden sich optisch nicht von

den Kristallisationsprodukten aus den enantiomerenreinen Ansätzen. Auch eine Elementaranalyse ergab dieselben Werte. Es wurden mehrere Kristalle unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt und die Elementarzellen bestimmt. Die gefundenen Zellkonstanten waren identisch mit denen der enantiomerenreinen Verbindungen. Dennoch wurden an einigen Kristallen Röntgenstrukturanalysen durchgeführt und es konnten beide enantiomeren Formen der Verbindung gefunden werden. Bei den Produkten des racemischen Ansatzes handelt es sich also im Gegensatz zu den unter 5.1 beschriebenen Verbindungen, wo das 1:1 Racemat ein andersartig kristallisierendes Produkt ergibt als die reinen Enantiomeren, um ein Gemisch von Kristallen der beiden enantiomerenreinen Verbindungen. Eine optische Trennung der beiden Enantiomeren unter dem Mikroskop ist aufgrund der Quaderform nicht möglich.

5.3 Umsetzungen von Silberiodid mit (2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)-trimethylammoniumiodid

Mit (2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)-trimethylammoniumiodid wurde Silberiodid enantiomerenrein und racemisch umgesetzt. Wie schon beim (1-Cyclohexyl-ethyl)-trimethylammoniumkation konnten in allen Ansätzen (sowohl enantiomerenrein, als auch racemisch) optisch identische kristalline Produkte erhalten werden.

300 mg Silberiodid (1,58 mmol) werden zusammen mit 200 mg (+)- bzw. (-)-(2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)-trimethylammoniumiodid (0,62 mmol) für die enantiomerenreinen Ansätze oder (+/-)-(2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)-trimethylammoniumiodid (0,62 mmol) für den racemischen Ansatz in etwa 4 ml trockenem Aceton gelöst und unter Rühren zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird heiß filtriert und die farblose Lösung einige Tage bei 5°C stehengelassen. Es bilden sich neben Kristallen der Ausgangsverbindungen (+)- bzw. (-)-(2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)-trimethylammoniumiodid an der Luft bei Raumtemperatur stabile farblose quaderförmige Kristalle der Verbindung (+)- bzw. (-)-(2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)-trimethylammoniumtriiododiargentat(I) aus (beim racemischen Ansatz als Kri-

stallgemisch beider Enantiomere). Eine optische Abtrennung vom Edukt ist unter dem Mikroskop leicht möglich.

5.3.1 (+)-(2-Hydroxy-1-methyl-2-phenylethyl)trimethylammoniumtriiododiargentat(I) $[(+)\text{-C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}]^{\text{I}}_{\infty}[\text{Ag}_2\text{I}_3]$

Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Bruchstück eines Plättchens der Größe 0,1 mm x 0,3 mm x 0,1 mm ausgewählt.

Elementaranalyse

	% berechnet	% gefunden
C	20,51	21,32
H	2,85	2,99
N	1,99	2,11

Kristalldaten

Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P 1 (Nr. 1)	
Gitterkonstanten	a = 724,5(4) pm b = 993,8(3) pm c = 1580,1(6) pm	$\alpha = 72,88 (2)^\circ$ $\beta = 82,47 (4)^\circ$ $\gamma = 87,87 (3)^\circ$
Zellvolumen	1077,9 (8)·10 ⁶ pm ³	
Dichte	d _c = 2,436 g·cm ⁻³	
Z	2	

In der Elementarzelle befinden sich zwei Kationenmoleküle und zwei [Ag₂I₃]⁻ Anioneinheiten. Diese bilden entlang der kristallografischen a-Achse eindimensional unendliche Doppelketten aus kantenverknüpften AgI₄-Tetraedern, wie sie auch schon bei den Verbindungen mit dem (1-Cyclohexyl-ethyl)-trimethylammoniumkation gefunden wurden.

Die Kationen besetzen Positionen zwischen den Anionsträngen. Die Phenylringe des Kations weisen dabei leichte Verzerrungen auf (s. Abb. 37 und 38, Tab. 24).

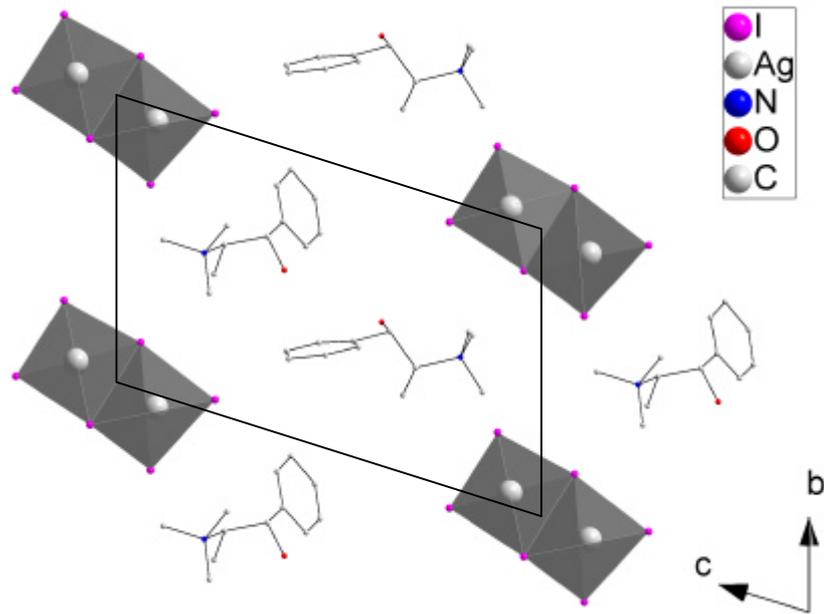


Abb. 37 Kationen zwischen den Anionensträngen in der Verbindung $[(-)\text{-C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}]^+[\text{Ag}_2\text{I}_3]^-$

Abstände		Winkel	
N – C	144,5 – 160,0(20) pm	C-N-C	103,0 – 115,3(12)°
O – C	137,8 – 141,8(20) pm	C – C – O	105,6 – 114,1(12)°
C – C (sp ²)	130,0 – 148,0(30) pm	C-C-C (sp ²)	117,1 – 124,3(12)°
C – C (sp ³)	144,0 – 157,2(20) pm	C-C-C (sp ³)	108,1 – 116,2(20)°

Tab. 24 Ausgewählte Abstände und Winkel im Kation der Verbindung $[(-)\text{-C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}]^+[\text{Ag}_2\text{I}_3]^-$

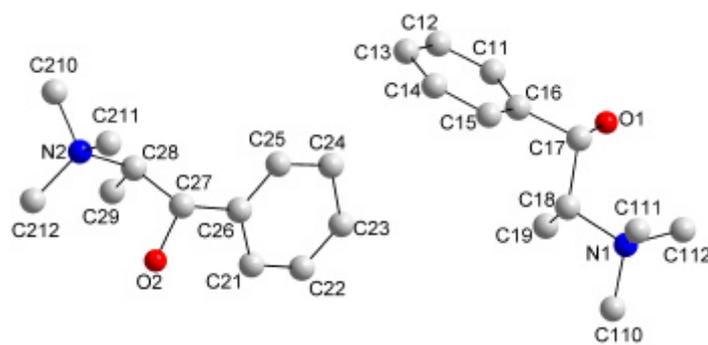


Abb. 38 Kationen der Verbindung $[(-)\text{-C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}]^+[\text{Ag}_2\text{I}_3]^-$

5.3.2 (-)-(2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)-trimethylammoniumtriiododiargentat(I)
 $[(-)\text{-C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}]^{\oplus}[\text{Ag}_2\text{I}_3] \cdot \frac{1}{2} \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Bruchstück eines Plättchens der Größe 0,2 mm x 0,2 mm x 0,08 mm ausgewählt.

Elementaranalyse

	% berechnet	% gefunden
C	22,16	21,82
H	3,15	2,99
N	1,92	2,01

Kristalldaten

Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P 1 (Nr. 1)	
Gitterkonstanten	a = 724,1(2) pm b = 996,3(3) pm c = 1584,6(4) pm	$\alpha = 73,01 (2)^\circ$ $\beta = 82,53 (2)^\circ$ $\gamma = 87,86 (2)^\circ$
Zellvolumen	1084,0 (5) · 10 ⁶ pm ³	
Dichte	d _c = 2,521 g·cm ⁻³	
Z	2	

Die zwei $[\text{Ag}_2\text{I}_3]^-$ Anioneinheiten in der Elementarzelle bilden wie beim (+)-Enantiomer entlang der kristallografischen a-Achse eindimensional unendliche Doppelketten aus kantenverknüpften AgI_4 -Tetraedern aus. Neben ihnen liegen in der Elementarzelle noch zwei Kationmoleküle und ein Lösungsmittelmolekül (Aceton) vor (s. Abb. 39).

Die Kationen besetzen auch hier mit einem leicht verzerrten Phenylring Positionen in den Freiräumen zwischen den Anionsträngen (s. Abb. 39 und 40, Tab. 25).

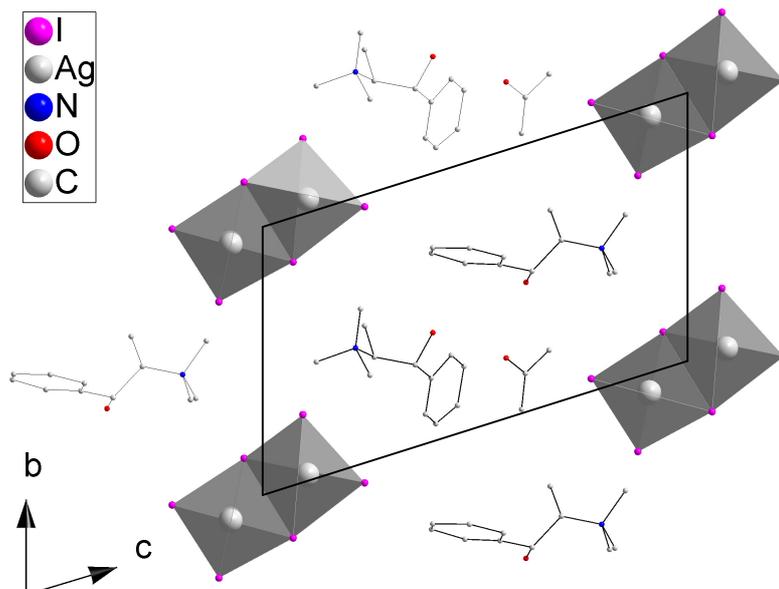


Abb. 39 Kationen und Lösungsmittelmoleküle zwischen den Anionensträngen in der Verbindung $[(-)\text{-C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}]_{\infty}^1[\text{Ag}_2\text{I}_3]$

Abstände		Winkel	
N – C	142 – 168(5) pm	C-N-C	99 – 117(4)°
O – C	141 – 150(5) pm	C – C – O	105 – 117(3)°
C – C (sp ²)	133 – 156(6) pm	C-C-C (sp ²)	115 – 124(5)°
C – C (sp ³)	140 – 159(6) pm	C-C-C (sp ³)	110 – 117(5)°

Tab. 25 Ausgewählte Abstände und Winkel im Kation der Verbindung $[(-)\text{-C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}]_{\infty}^1[\text{Ag}_2\text{I}_3]$

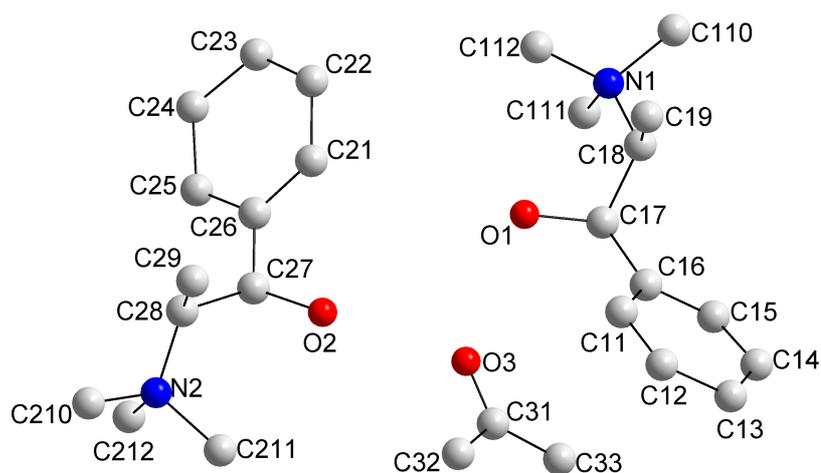


Abb. 40 Kationen und Lösungsmittelmolekül in der Verbindung $[(-)\text{-C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}]_{\infty}^1[\text{Ag}_2\text{I}_3]$

Die beiden Verbindungen unterscheiden sich in Abständen und Winkeln nur geringfügig voneinander. Auffällig ist, daß bei beiden Enantiomeren jeweils der Phenylring des Kations Verzerrungen aufweist, obwohl er frei von Einflüssen aus der Umgebung im Kristall liegt. Bei dem (-)-Enantiomer konnte zusätzlich zu dem Anion und dem Kation noch ein Lösungsmittelmolekül (Aceton) gefunden werden.

Die Strukturbeschreibung des Anions und der Vergleich mit aus der Literatur bekannten und weiteren hier dargestellten Verbindungen wird zusammen mit der Diskussion der Schwingungsspektren auf Seite 76 ff. behandelt.

5.3.3 Produkte aus der Umsetzung von Silberiodid mit (+/-)-(2-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-ethyl)-trimethylammoniumiodid

Bei den Umsetzungen mit dem Racemat wurden ebenfalls klare, farblose Plättchen erhalten. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und das Ergebnis der Elementaranalysen zeigten, daß es sich bei dem Produkt dieser Umsetzung um ein Kristallgemisch der beiden beschriebenen enantiomeren Formen der Verbindung $[\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}]^+[\text{Ag}_2\text{I}_3]^-$ handelt. Auch hier ist aufgrund der Quaderform eine optische Unterscheidung der beiden enantiomeren Kristallsorten nicht möglich.

5.4 Umsetzungen mit (1-(1-Naphthyl)-ethyl)-trimethylammoniumiodid

Bei Umsetzungen mit diesem Kation konnten zunächst keine geeigneten Kristalle isoliert werden. Da das Kation – wie bereits in Kapitel 3 erwähnt – nicht ohne Nebenprodukte gewonnen werden konnte, wurde mit dem Gemisch aus ein-, zwei- und dreifach methyliertem 1-(1-Naphthyl)-ethylamin umgesetzt. Es konnten dabei in einem Ansatz mit diesem Gemisch aus den Produkten der Umsetzung mit dem S-Enantiomer des Amins Kristalle ausreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Aus den anderen Ansätzen konnten entweder keine oder nur verwachsene Kristalle isoliert werden.

300 mg Silberiodid (1,58 mmol) werden zusammen mit 200 mg des Produktgemisches der Umsetzung zum (S)-(1-(1-Naphthyl)-ethyl)-trimethylammoniumiodid (s. Kapitel 3.4) in etwa 4 ml trockenem Acetonitril gelöst und unter Rühren zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird heiß filtriert und die farblose Lösung über Nacht stehengelassen. Es bilden sich an der Luft bei Raumtemperatur stabile farblose nadelförmige Kristalle der Verbindung (S)-(1-(1-Naphthyl)-ethyl)-dimethylammonium-triiododiargentat(I) aus.

5.4.1 (S)-(1-(1-Naphthyl)ethyl)-dimethylammoniumtriiododiargentat(I)



Die Verbindung kristallisiert in farblosen Stäbchen der polaren Raumgruppe $P 2_1$ (Nr. 4). Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Kristall der Größe 0,3 mm x 0,05 mm x 0,05 mm ausgewählt.

Elementaranalyse

	% berechnet	% gefunden
C	23,73	23,41
H	2,54	2,44
N	1,98	2,09

Kristalldaten

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P 2_1$ (Nr. 4)
Gitterkonstanten	a = 976,36(7) pm b = 730,48(5) pm c = 1361,7(1) pm $\beta = 91,254(2)^\circ$
Zellvolumen	$970,95 (12) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Dichte	$d_c = 2,725 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Z	2

In der asymmetrischen Einheit dieser Verbindung befindet sich ein Kationmolekül und eine $[\text{Ag}_2\text{I}_3]^-$ Anioneneinheit. Diese Anioneneinheit bildet entlang der kristallografischen b-Achse eindimensional unendliche Tetraederdoppelketten.

Die Kationen liegen so zwischen den Anionensträngen, daß diese an zwei gegenüberliegenden Ecken über eine Wasserstoffbrücke ($\text{I} - \text{H} = 273,9 \text{ pm}$) mit einem Kation verbunden sind (s. Abb. 41). Die Kationen sind dabei nahezu unverzerrt (s. Abb. 42 und Tab. 26)

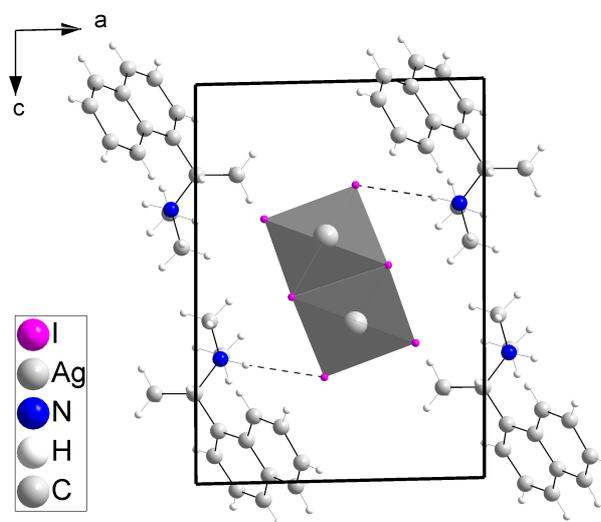


Abb. 41 Kationen mit Wasserstoffbrücken zu den Anionensträngen in der Verbindung $[(\text{S})\text{-C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}]^+[\text{Ag}_2\text{I}_3]^-$

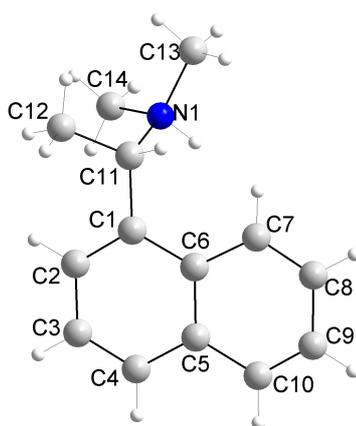


Abb. 42 Kation der Verbindung $[(\text{S})\text{-C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}]^+[\text{Ag}_2\text{I}_3]^-$

Abstände		Winkel	
N – C	149,3 – 154,6(12) pm	C-N-C	112,0 – 112,9(8)°
C – C (sp ²)	129,0 – 142,9(17) pm	C-C-C (sp ²)	117,5 – 123,9(10)°
C – C (sp ³)	150,7 – 150,9(12) pm	C-C-C (sp ³)	108,5 – 116,9(9)°

Tab. 26 Ausgewählte Abstände und Winkel im Kation der Verbindung [(S)-C₁₄H₁₈N]¹⁺[Ag₂I₃]⁻

Die Ausbildung von Tetraederdoppelketten als Anionbaustein (s. Abb. 43) stellt eine der häufigsten Formen der polymeren Anionen der Halogenocuprate(I) und Halogenoargentate(I) dar. Man trifft sie meist bei Verbindungen mit relativ kleinen Kationen an. Typische Beispiele für diese Anionstruktur sind die Verbindungen mit [N(CH₃)₄]⁺ [72], [73] oder [Cs]⁺ [74] als Kation. Allein in dieser Arbeit sind fünf Strukturen mit diesem Anionentyp gefunden und strukturell charakterisiert worden (s. Kapitel 5.2, 5.3 und 5.4).

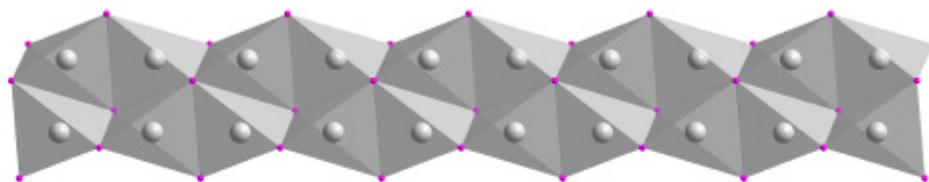


Abb. 43 Tetraederdoppelketten in Verbindungen mit dem ¹⁻[Ag₂I₃]⁻ Anionentyp

Die Tetraederdoppelketten werden durch zweifach und vierfach verbrückende Iodatome aufgebaut (s. Abb. 44), wobei der Ag-I-Abstand zu den vierfachverbrückenden Iodatomen im Mittel etwa 13 bis 16 pm länger ist als der Abstand zu den zweifachverbrückenden Iodatomen. Typisch für diesen Anionentyp ist, daß die Silberatome aus den Tetraederzentren zum Kettenrand verschoben und die Ag-Ag-Abstände in Kettenrichtung (a) wesentlich länger sind, als diejenigen senkrecht dazu (b).

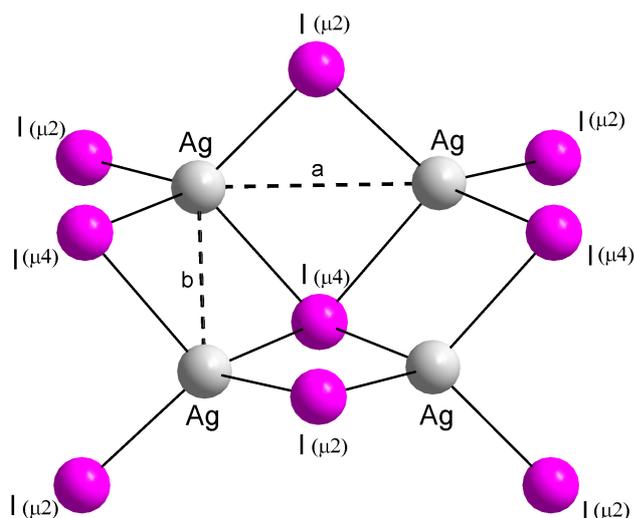


Abb. 44 Ausschnitt aus einer $^1_{\infty}[\text{Ag}_2\text{I}_3]$ - Tetraederdoppelketten

In Tabelle 27 sind vergleichend die Abstände der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen und der genannten Literaturverbindungen gegenübergestellt.

Kation	Ag – Ag = [pm]	Ag – Ag \perp [pm]	Ag – I(μ^4) [pm]	Ag – I(μ^2) [pm]	I-Ag-I [°]
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$			296,6	278,0	99,8 – 119,8
$[\text{Cs}]^+$			290	279	
$[(\text{R})\text{-C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}]^+$	361,4 – 380,8	323,7	291,6 – 302,3	277,9 – 282,4	97,8 – 123,1
$[(\text{S})\text{-C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}]^+$	361,2 – 381,0	323,9	291,5 – 302,4	278,0 – 282,1	96,9 – 123,2
$[(+)\text{-C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}]^+$	354,7 – 369,9	317,1 – 319,2	288,9 – 298,9	277,2 – 282,7	99,3 – 123,6
$[(-)\text{-C}_{12}\text{H}_{20}\text{NO}]^+$	354,7 – 369,4	318,4 – 319,3	289,9 – 298,9	277,5 – 282,1	99,6 – 123,1
$[(\text{S})\text{-C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}]^+$	354,7 – 375,9	312,9	290,7 – 300,0	278,7 – 279,9	98,7 – 124,3

Tab. 27 Vergleichende Übersicht über Abstände und Winkel in Verbindungen mit dem Anion $^1_{\infty}[\text{Ag}_2\text{I}_3]$

Bei Betrachtung der tabellarischen Übersicht fällt auf, daß die Abstände sowohl für vierfach verbrückende Iodatome mit 290 bis 300 pm als auch für zweifach verbrückende Iodatome mit 277 bis 283 pm in allen Verbindungen nahezu gleich sind. Eine Betrachtung der Winkelangaben ist aufgrund der großen Spanne von 97 bis 125° in allen Verbindungen nicht sinnvoll. Betrachtet man dagegen die Ag-Ag-Abstände erkennt man, daß die kürzeren Abstände senkrecht zur Kettenrichtung mit Werten von 313 bis 324 pm nur geringfügig variieren, die Abstände in Kettenrichtung dagegen Werte von 355 bis

381 pm einnehmen. Besonders auffällig ist dabei, daß bei allen Verbindungen in Kettenrichtung alternierend ein kurzer und ein etwa 16 bis 20 pm längerer Ag-Ag-Abstand auftritt. Bei der Verbindung $[(S)\text{-C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}]^{\infty}[\text{Ag}_2\text{I}_3]$ läßt sich diese Tatsache anhand der Struktur erklären. Das Iodatome, das die beiden Silberatome mit dem längeren Abstand an der äußeren Kante der Tetraederdoppelkette verbindet, ist über eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem Stickstoffatom aus dem Kation verbunden (s. Abb. 45), derartige Wechselwirkungen sind bei den anderen Verbindungen allerdings nicht vorhanden.

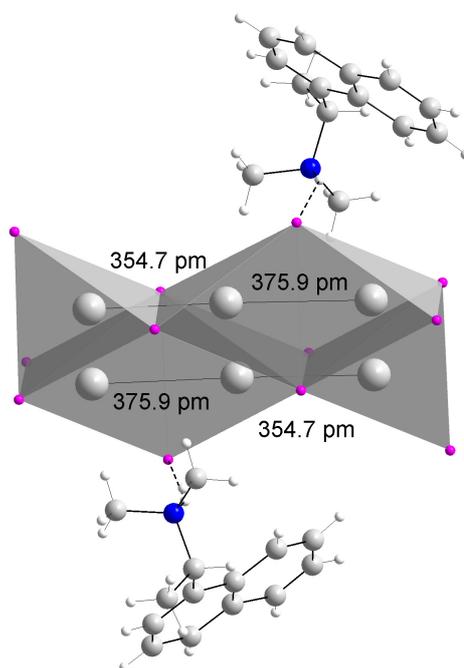


Abb. 45 Alternierende kurze und lange Ag-Ag Abstände in der Verbindung $[(S)\text{-C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}]^{\infty}[\text{Ag}_2\text{I}_3]$

Von allen in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen mit dem $^{\infty}[\text{Ag}_2\text{I}_3]^{-}$ Anionentyp wurden schwingungsspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Ramanspektren dieser Verbindungen zeigen übereinstimmend eine Bande bei 242 bis 245 cm^{-1} . Die FIR-Spektren weisen alle einen stark absorbierenden Bereich unterhalb von etwa 200 cm^{-1} auf, der drei auffällige Banden bei etwa 104 cm^{-1} , 84 cm^{-1} und 75 cm^{-1} überlagert. Ähnlich wie bei den Iodocupraten(I) ist eine genaue Zuordnung der Banden schwierig oder nicht möglich, da zum einen nicht nur isolierte Schwingungen zu erwarten sind, sondern auch ganze Baugruppen gleichzeitig schwingen und zum anderen häufig die Schwingungen im Bereich der Gitterschwingungen liegen. Grundle-

gende Untersuchungen zu diesem Thema wurden von Bowmaker ^[63] durchgeführt. Auch ohne genaue Zuordnung der Banden ist ein Vergleich nach der fingerprint-Methode möglich. Als Vergleichssubstanz bietet sich hierzu die von Muschter ^[64] untersuchte Verbindung $\text{H}[\text{Ag}_2\text{I}_3] \cdot 2 \text{DMF}$ an. Muschter ordnete seiner Verbindung ohne Röntgenstrukturaufklärung die $^1_\infty[\text{Ag}_2\text{I}_3]^-$ Kettenstruktur zu. Im Ramanspektrum dieser Verbindung werden zwei Banden bei 111 cm^{-1} und 102 cm^{-1} und im FIR-Spektrum eine Bande bei 96 cm^{-1} gefunden. Bei den hier vorliegenden Verbindungen ist keine dieser Banden in den Spektren zu finden. Es stellt sich die Frage, ob die Anionstruktur mit der der Vergleichssubstanz übereinstimmt. Eventuell handelt es sich bei Muschters Verbindung nicht um den von ihm vermuteten $^1_\infty[\text{Ag}_2\text{I}_3]^-$ Anionentyp, was den Unterschied zu den hier gefundenen Spektren erklären würde.

5.5 Nebenprodukte bei den Umsetzungen von Silberiodid mit chiralen Kationen

Bei dem Versuch der Umsetzung von Silberiodid mit (S)-(1-Cyclohexyl-ethyl)-trimethylammoniumiodid in Acetonitril konnten in einem Fall einige nadelförmige Kristalle einer weiteren Verbindung gefunden werden. Aufgrund der geringen Menge dieser Kristallsorte waren weder eine Elementaranalyse noch weitere spektroskopische Messungen möglich. Es konnte aber eine Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt werden. Eine Reproduktion dieser Substanz gelang bisher nicht.

5.5.1 Kristallstruktur von Disilbertriiodoargentat(I) $\text{Ag}_2 \text{ } ^1_{\infty}[\text{AgI}_3] \cdot x \text{CH}_3\text{CN}$

Kristalldaten

Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P na ₂ ₁ (Nr. 33)
Gitterkonstanten	a = 1457,6(2) pm b = 1527,2(1) pm c = 495,1(2) pm
Zellvolumen	1102,1 (5)·10 ⁶ pm ³
Dichte	d _c = 4,245 g·cm ⁻³
Z	4

Die asymmetrische Einheit dieser Verbindung besteht aus drei Silber- und drei Iodatomen. Die eingesetzten Kationen konnten nicht gefunden werden. Die drei Iodatome bilden zusammen mit einem Silberatom das Anion dieser Verbindung. Entlang der kristallografischen c-Achse bilden sich eindimensional unendliche Ketten aus eckenverknüpften Tetraedern aus. Zwischen diesen Anionketten befinden sich in weiterem Abstand von den Iodatomen noch zwei freie Silberionen (s. Abb. 46, 47 und Tab. 28).

I – Ag _{Poly}	282,2 – 291,3(3) pm
I – Ag _{frei}	381,2 – 393,6(3) pm
Ag _{Poly} – Ag _{Poly}	495,1 pm(2)
Ag _{Poly} – Ag _{frei}	456,0 – 464,0(3) pm
I – Ag _{Poly} – I	107,0 – 116,8(1) °

Tab. 28 Ausgewählte Abstände und Winkel in der Verbindung $\text{Ag}_2^1[\text{AgI}_3]$

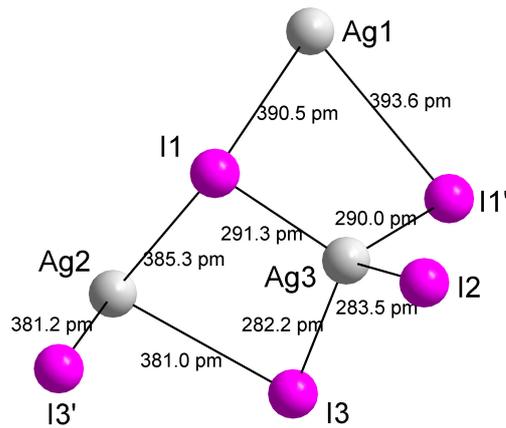


Abb. 46 Abstände in der Verbindung $\text{Ag}_2^1[\text{AgI}_3]$

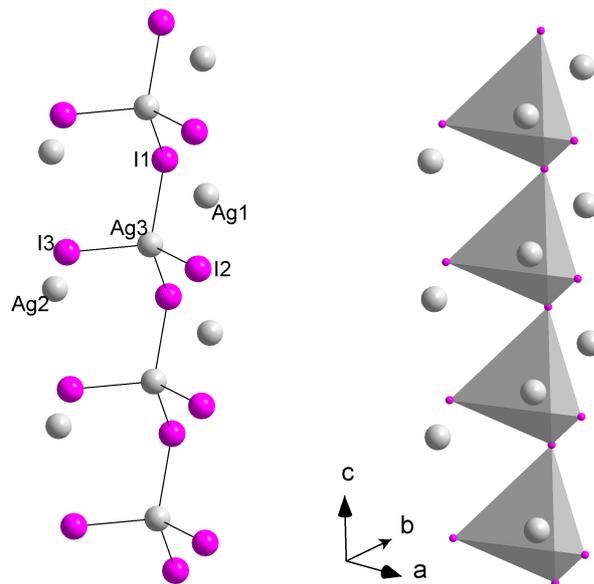


Abb. 47 Anionenstrang und freie Silberionen in der Verbindung $\text{Ag}_2^1[\text{AgI}_3]$
links in Kugelstab- und rechts in Polyederdarstellung

Betrachtet man die Summenformel Ag_3I_3 so würde man sofort an eine Modifikation von Silberiodid denken. Zieht man allerdings die Dichte hinzu, so fällt auf, daß die Dichte in dieser Verbindung mit $4,245 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ sehr viel geringer ist als bei bisher bekannten Silberiodidmodifikationen mit Dichten um $5,69 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Der zusätzliche Raum, der in dieser Verbindung vorhanden ist, wird wahrscheinlich von Lösungsmittelmolekülen (Acetonitril) besetzt. Eine Lokalisierung von C- bzw. N-Positionen während der Strukturverfeinerung war trotz des überraschend guten R-Wertes ($R_1 = 4,64\%$) allerdings nicht möglich, höhere Restelektronendichten weisen aber auf ein Vorhandensein von fehlgeordnetem Lösungsmittel hin. Der Versuch, die Kationen als starre Gruppe $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_x]^+$ mit $x = 2$ bzw. 4 zu verfeinern, ergab keine Verbesserung des R-Wertes.

Bei der Umsetzung von Silberiodid mit (S)-(1-(1-Naphthyl)-ethyl)-trimethylammoniumiodid konnten ebenfalls einige Kristalle eines Nebenproduktes isoliert werden. Die Durchführung einer Elementaranalyse oder weiterer spektroskopischer Untersuchungen war aufgrund von Substanzmangel auch hier nicht möglich. Eine Reproduktion gelang auch in diesem Fall nicht. Es konnte ebenfalls nur eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

5.5.2 Kristallstruktur von Silberdiiodoargentat(I) $\text{Ag}^1_\infty[\text{AgI}_2] \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{CN}$

Kristalldaten

Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P 2_1$ (Nr. 4)
Gitterkonstanten	$a = 470,3(1) \text{ pm}$ $b = 2024,2(3) \text{ pm}$ $\beta = 105,38(1)^\circ$ $c = 886,0(2) \text{ pm}$
Zellvolumen	$813,2 (3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Dichte	$d_c = 4,003 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Z	4

Auch in dieser Verbindung konnten die eingesetzten Kationen durch die Röntgenstrukturaufklärung nicht nachgewiesen werden. In der asymmetrischen

Einheit liegen neben einem Lösungsmittelmolekül (Acetonitril) vier Silber- und vier Iodatome vor. Zwei Silberatome bilden zusammen mit den vier Iodatomen eindimensional unendliche Anionenketten in Form von kantenverknüpften Tetraedern. Die Kantenverknüpfung verläuft allerdings nicht wie üblich nach dem SiS_2 -Typ über gegenüberliegende Kanten, sondern über benachbarte Tetraederkanten. Diese Art der Kantenverknüpfung ist selten anzutreffen und bei den Halogenometallaten(I) bislang nicht beobachtet worden. Die beiden nicht am Aufbau der Kette beteiligten Silberatome liegen wie in der vorherigen Verbindung in weiterem Abstand als freie Silberionen vor, wobei in diesem Fall ein Acetonitril an ein freies Silberion im Abstand von 315 pm koordiniert ist (s. Abb. 48, 49 und Tab. 29).

$\text{I} - \text{Ag}_{\text{Poly}}$	276,5 – 295,5(7) pm
$\text{I} - \text{Ag}_{\text{frei}}$	379,4 – 384,0(6) pm
$\text{Ag}_{\text{Poly}} - \text{Ag}_{\text{Poly}}$	330(1) pm
$\text{Ag}_{\text{Poly}} - \text{Ag}_{\text{frei}}$	460(1) pm
$\text{I} - \text{Ag}_{\text{Poly}} - \text{I}$	103,1 – 113,6(2) °

Tab. 29 Ausgewählte Abstände und Winkel in der Verbindung $\text{Ag}_{\infty}^1[\text{AgI}_2]$

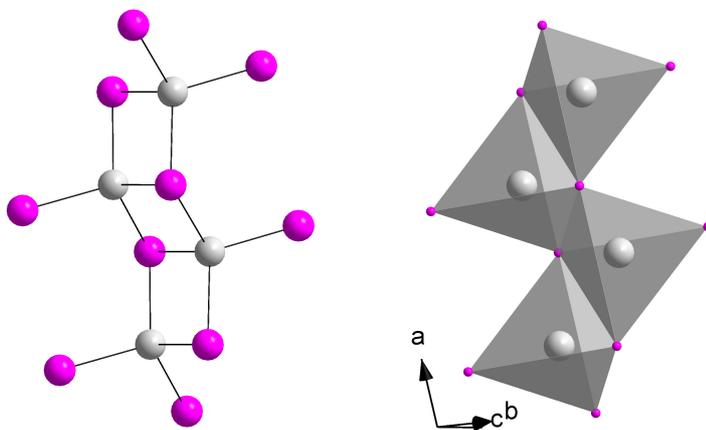


Abb. 48 Anionenstrang in der Verbindung $\text{Ag}_{\infty}^1[\text{AgI}_2]$ links in Kugelstab- und rechts in Polyederdarstellung

Genau wie bei der vorherigen Struktur lässt die Summenformel auf eine Silberiodidmodifikation schließen. Wiederum ist die Dichte mit $4,003 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ sehr viel geringer als bei Silberiodid und es konnte in den Freiräumen um die freien Silberionen auch ein koordinierendes Lösungsmittelmolekül (Acetonitril) gefun-

den werden. Beide Strukturen sind in Abständen und Winkeln relativ ähnlich (s. Tab. 30) und können als Iodoargentat(I)-Verbindungen mit Silber als Gegenion aufgefaßt werden.

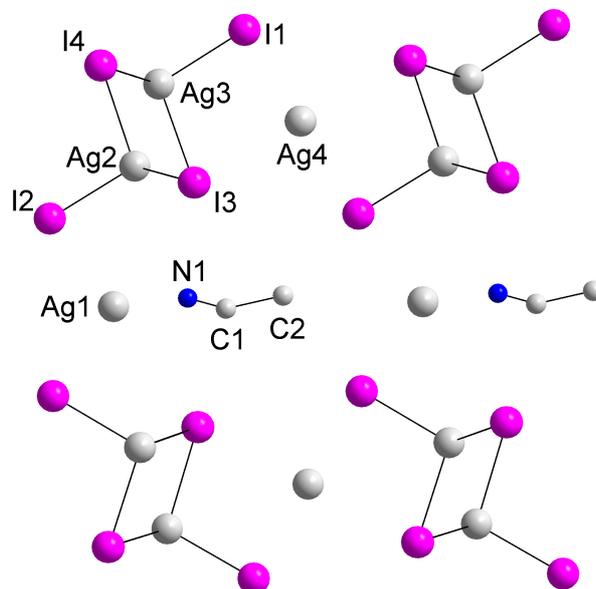


Abb. 49 Freie Silberionen und Lösungsmittelmoleküle zwischen den Anionensträngen der Verbindung $\text{Ag}^1[\text{AgI}_2]$

	$\text{Ag}_2^1[\text{AgI}_3]$	$\text{Ag}^1[\text{AgI}_2]$
I – Ag _{Poly}	282,2 – 291,3 pm	276,5 – 295,5 pm
I – Ag _{frei}	381,2 – 393,6 pm	379,4 – 384,0 pm
Ag _{Poly} – Ag _{Poly}	495,1 pm	330 pm
Ag _{Poly} – Ag _{frei}	456,0 – 464,0 pm	460 pm
I – Ag _{Poly} – I	107,0 – 116,8 °	103,1 – 113,6 °

Tab. 30 Vergleich der Abstände und Winkel in den Verbindungen $\text{Ag}_2^1[\text{AgI}_3]$ und $\text{Ag}^1[\text{AgI}_2]$

5.6 Ergebnisse aus den Umsetzungen mit Silberiodid

Anionen der Stöchiometrie $^1_\infty[\text{Ag}_2\text{I}_3]^-$ in Form von Tetraederdoppelketten scheinen strukturell und energetisch besonders günstig zu sein. Fünf der acht in dieser Arbeit dargestellten Iodoargentate(I) besitzen diesen Anionentyp. Die Strukturen mit diesem Anionentyp weisen keine großen Unterschiede auf. Nur die Länge des Ag-Ag-Abstandes in Richtung der Kette variiert stärker. Vergleicht man die Ag-I-Abstände dieser Verbindungen mit den drei übrigen, erkennt man, daß nur die Abstände zu zweifachverbrückenden Iodatomen in dem Anion $^1_\infty[\text{AgI}_2]^-$ etwa 10 pm länger sind als in den übrigen. Die restlichen Abstände und auch die Winkel unterscheiden sich in den Verbindungen nur geringfügig (s. Tab. 31).

Besonders interessant sind die beiden Verbindungen mit dem $^3_\infty[\text{Ag}_6\text{I}_8]^{2-}$ Anionentyp. Sie besitzen mit ihrem aus pentagonal-bipyramidalen Ag_5I_7 -Einheiten aufgebauten chiralen Netzwerk eine dreidimensional vernetzte Struktur aus AgI_4 -Tetraedern. Der strukturelle Aufbau dieser Verbindungen läßt Ionenleitfähigkeit im festen Zustand vermuten. Versuche hierzu sind in Vorbereitung.

Im Vergleich zu den Umsetzungen von Kupferiodid mit den chiralen Kationen ist die Kristallisationsneigung der Produkte aus den Umsetzungen mit Silberiodid sehr viel größer. Vermutlich ist hierfür die Existenz der chiralen $[\text{Cu}_5\text{I}_7 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}]^{2-}$ Anionen, für die es bei den Iodoargentat(I)-Verbindungen keine vergleichbare Spezies gibt, verantwortlich. Bei den Iodoargentaten(I) bilden sich daher unabhängig von der optischen Aktivität der Kationen eher die „üblichen“ Anionentypen aus. Eine Erklärung hierfür ist möglicherweise durch das Fehlen von flächenverknüpften MI_4 -Tetraedern gegeben. Letzteres ist bei Iodocupraten(I) möglich und wurde in den bisher bekannten chiralen Verbindungstypen gefunden.

Bei den Umsetzungen von Silberiodid mit den chiralen Kationen konnten zusätzlich zwei außergewöhnliche Iodoargentat(I)-Verbindungen, $\text{Ag}_2 \ ^1_\infty[\text{AgI}_3] \cdot x \text{CH}_3\text{CN}$ und $\text{Ag} \ ^1_\infty[\text{AgI}_2] \cdot x \text{CH}_3\text{CN}$, mit solvatisiertem Ag^+ als Gegenion isoliert werden, eine Reproduktion gelang bisher allerdings nicht.

Verbindung	Ag – Ag = [pm]	Ag – Ag \perp [pm]	Ag – I(μ^4) [pm]	Ag – I(μ^3) [pm]	Ag – I(μ^2) [pm]	I-Ag-I [°]
[(R/S)-C ₁₁ H ₁₈ N] ₁ [∞] [AgI ₂]	361,6 – 383,5	-	-	-	284,8 – 288,3	96,5 – 118,5
[(R)-C ₁₁ H ₁₈ N] ₂ ³ [Ag ₆ I ₈]	302,3 – 334,0		289,8 – 298,8	279,1 – 292,6 / 312,8	275,7 – 280,2	97,9 – 125,9
[(S)-C ₁₁ H ₁₈ N] ₂ ³ [Ag ₆ I ₈]	301,9 – 333,4		289,3 – 298,6	277,8 – 292,3 / 313,1	274,6 – 279,6	97,9 – 126,0
[(R)-C ₁₁ H ₂₄ N] ₁ [∞] [Ag ₂ I ₃]	361,4 – 380,8	323,7	291,6 – 302,3	-	277,9 – 282,4	97,8 – 123,1
[(S)-C ₁₁ H ₂₄ N] ₁ [∞] [Ag ₂ I ₃]	361,2 – 381,0	323,9	291,5 – 302,4	-	278,0 – 282,1	96,9 – 123,2
[(+)-C ₁₂ H ₂₀ NO] ₁ [∞] [Ag ₂ I ₃]	354,7 – 369,9	317,1 – 319,2	288,9 – 298,9	-	277,2 – 282,7	99,3 – 123,6
[(–)-C ₁₂ H ₂₀ NO] ₁ [∞] [Ag ₂ I ₃]	354,7 – 369,4	318,4 – 319,3	289,9 – 298,9	-	277,5 – 282,1	99,6 – 123,1
[(S)-C ₁₄ H ₁₈ N] ₁ [∞] [Ag ₂ I ₃]	354,7 – 375,9	312,9	290,7 – 300,0	-	278,7 – 279,9	98,7 – 124,3

Tab. 31 Übersicht über die Koordination von Silber und Iod in den dargestellten Iodoargentat(I)-Anionen mit chiralen Kationen