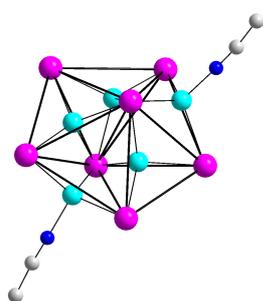
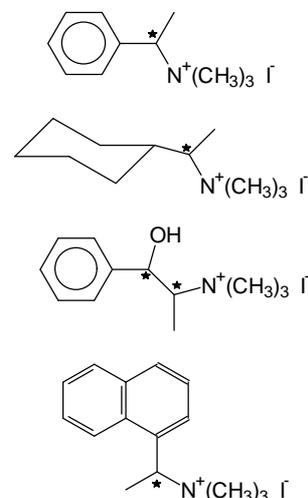
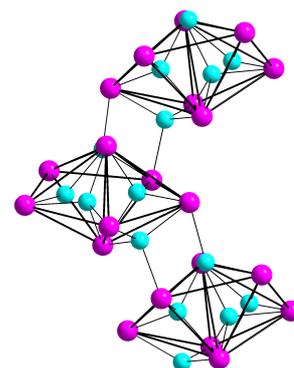


7. Zusammenfassung

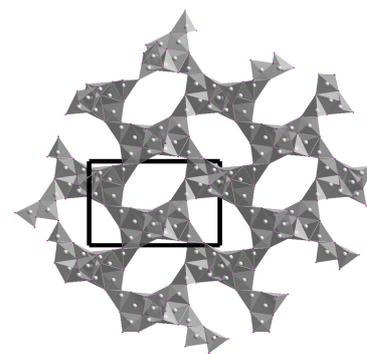
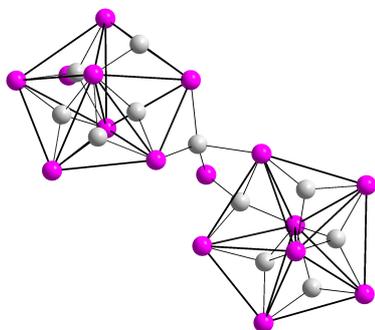
Bei Untersuchungen, die den Einfluß der Chiralität von Kationen auf die Bildung von Iodocuprat(I)- und Iodoargentat(I)-Anionen zum Ziel hatten, gelang es, durch die Umsetzung von vier chiralen organischen Kationen (1-Phenylethyl)-trimethylammoniumiodid, (1-Cyclohexylethyl)trimethylammoniumiodid, (2-Hydroxy-1-methyl-2-phenylethyl)-trimethylammoniumiodid und (1-(1-Naphthyl)ethyl)trimethylammoniumiodid mit Kupfer- bzw. Silberiodid, mehrere neuartige, teilweise chirale Iodocuprat(I)- bzw. Iodoargentat(I)-Verbindungen herzustellen und strukturell zu charakterisieren.



Es gelang die Darstellung des chiralen Anionentyps $[\text{Cu}_5\text{I}_7 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}]^{2-}$ mit einem enantiomerenreinen Kation und eines ebenfalls chiralen Anions ${}^1_{\infty}[\text{Cu}_5\text{I}_7]^{2-}$, das eine aus pentagonalen Bipyramiden aufgebaute Kette bildet und als Polymer des ersteren angesehen werden kann.

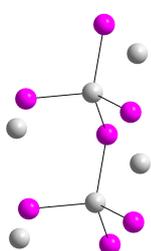


Mit Silberiodid konnte in beiden enantiomeren Formen ein chirales, dreidimensionales $[\text{Ag}_6\text{I}_8]^{2-}$ Netzwerk dargestellt werden, das aus pentagonalen I_7 -Bipyramiden, die unter Einbeziehung des entsprechend der Stöchiometrie noch fehlenden I^- -Ions über Ag^+ -Ionen miteinander verknüpft sind. Hierbei entstehen in zwei Raumrichtungen oval-zylindrische Hohlräume, die sich gegenseitig durchdringen und so ein chirales Hohlraumnetzwerk ausbilden. Der strukturelle Aufbau dieser beiden Verbindungen läßt

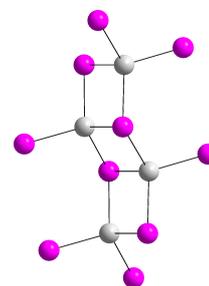


Ionenleitfähigkeit im festen Zustand vermuten. Mit dem Racemat kristallisiert in Form einer $^1_\infty[\text{AgI}_2]^-$ Anionenkette vom SiS_2 -Typ erstaunlicherweise eine Verbindung ganz anderer Zusammensetzung und Struktur. Diese Beobachtung konnte mit dem gleichen Kation auch bei der Umsetzung mit Kupferiodid gemacht werden, bei der das Racemat im Gegensatz zu den Enantiomeren ebenfalls als $^1_\infty[\text{CuI}_2]^-$ Anionenkette vorliegt.

Es konnte beobachtet werden, daß auch mit chiralen Kationen bevorzugt der bei Iodoargentaten(I) häufig auftretende Aniontyp $^1_\infty[\text{Ag}_2\text{I}_3]^-$ ausgebildet wird.

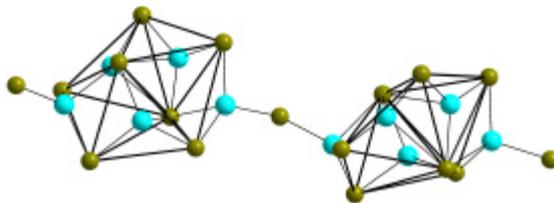
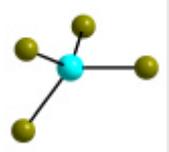


Bei Umsetzungen mit Silberiodid wurden zusätzlich zwei außergewöhnliche Iodoargentate(I) mit solvatisiertem Ag^+ als Kation isoliert und strukturell charakterisiert.



Ein Problem bei den Synthesen ist die Kristallisation und die Reproduktion der gefundenen Verbindungen. Dies kann auf die Empfindlichkeit der Kristallkeimbildung gegenüber kleinen Veränderungen in den Reaktionsbedingungen zurückgeführt werden, ein Phänomen, das bei chiralen Verbindungen häufiger zu beobachten ist. Neben der Chiralität der eingesetzten Kationen beeinflussen zusätzlich auch noch andere Faktoren, wie Größe, Form und Ladungsdichte bzw. Polarisierbarkeit die Bildung der Iodocuprat(I)- und Iodoargentat(I)-Anionen, wodurch sich die Bildung unterschiedlicher Anionentypen bei Einsatz nur geringfügig unterschiedlicher Kationen erklären läßt. Auffällig ist, daß Iodoargentate(I) mit chiralen Kationen meist besser kristallisieren als die entsprechenden Iodocuprate(I). Ein Grund dafür könnte sein, daß schon in Lösung chirale $[\text{Cu}_5\text{I}_7 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}]^{2-}$ Anionen vorliegen und die Kristallisation dadurch erschwert wird. Analoge Iodoargentat(I)-Anionen konnten bisher nicht beobachtet werden.

Bei der Untersuchung der Frage, welche Rolle Halogenocuprat(I)-Verbindungen im Verlauf der Sandmeyer-Reaktion spielen, konnten zwei neuartige Bromocuprate dargestellt werden. Eine Verbindung mit einem isolierten $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_4]^{2-}$ Anion und eine Verbindung mit einem ${}^1_{\infty}[\text{Cu}_5\text{Br}_8]^{3-}$ Anion, in dem pentagonale Cu_5Br_7 -Bipyramiden über ein weiteres Bromatom zu einer Kette verbunden sind. Beide



Verbindungen nehmen jedoch nicht direkt an der Sandmeyer-Reaktion teil, sondern können nur als intermediär gebildete Nebenprodukte dieser Reaktion angesehen werden.

Es wurde festgestellt, daß pentagonale Halogen-Bipyramiden als Bestandteil der Anionstrukturen von Halogeno- d^{10} -metallaten häufiger gefunden werden. Bei Iodocupraten(I) findet man Verbindungen mit diesem Anionentyp mit fünf ^{[31], [32], [35]}, vier ^[61], drei ^{[36], [37], [61]} oder nur zwei ^[36] besetzten Tetraederlücken. Bei Bromocupraten(I) sind bisher nur pentagonale Bipyramiden mit fünf ^[98] oder drei besetzten Tetraederlücken bekannt. Bei den Iodoargentaten(I) gibt es pentagonale Iodbipyramiden nur mit zwei besetzten oder vollständig unbesetzten Tetraederlücken ^[71]. Die pentagonale Bipyramide stellt einen Ausschnitt aus einem zentrierten Ikosaeder dar, welches strukturell verwandt mit einem zentrierten Kuboktaeder ist, das wiederum charakteristisch für kubisch dichteste Kugelpackungen ist. Dichte bis dichteste Anordnungen der Halogenatome werden in Bromo- bzw. Iodocupraten(I) und -argentaten(I) bevorzugt eingenommen.