

**Komplexe des einwertigen Silbers mit  
N-Heterocyclen und Anionen  
als Co-Liganden**

**Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln**

vorgelegt von  
**Muhamet Sehabi**

aus Tetovo

Köln 2006

**Berichterstater: Prof. Dr. Gerd Meyer**  
**Prof. Dr. Axel Klein**

**Tag der mündlichen Prüfung: 3.07.2006**

**Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von  
September 2003 bis Januar 2006  
am Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln  
unter Anleitung von Prof. Dr. Gerd Meyer durchgeführt**

**Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer danke ich herzlich für seine großzügige Förderung  
und Unterstützung sowie für sein stetes Interesse an dieser Arbeit.**

## Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Darstellung und Untersuchung von Koordinationsverbindungen von Silber(I) und N-Heterocyclen, sowie Anionen als Co-Liganden. Dabei wurden Sechsring- und Fünfring-Stickstoff-Heterocyclen mit unterschiedlicher Anzahl an Stickstoff-Atomen eingesetzt. Die erhaltenen Koordinationsverbindungen wurden hauptsächlich röntgenographisch und spektroskopisch untersucht. Die Strukturen von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})](\text{NO}_3)\}$  (1) und  $\infty\{[\text{Ag}_4(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})_2(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)_4](\text{H}_2\text{O})\}$  (2) sind durch die zweifache Chelatisierung des 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin-Ligands an einem Silber-Zentrum charakterisiert. Durch Umsetzung von Melamin mit verschiedenen Silber(I)-Salzen wurden die koordinationspolymeren Verbindungen  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)]\text{NO}_3\}$  (3),  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)\}$  (5) mit einer polymeren Verknüpfung zu Strängen sowie die linear koordinierten Verbindungen  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{ClO}_4$  (4), und  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{BF}_4(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2$  (6) erhalten. Die Strukturen  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{NO}_3$  (7) und  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{CH}_3\text{CO}_2$  (9) mit 2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin als Ligand bestehen aus Dimeren, die über Nitrat-Anionen, bzw. Acetat-Anionen miteinander verknüpft werden. Die Struktur von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})\}$  (8) besteht aus einer dreidimensionalen Kettenstruktur mit dreifach verknüpften Silberzentren. Die isotype Koordinationspolymere von  $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$  (10),  $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{ClO}_4\}$  (11) mit 2,4-Diamino-6-chlorpyrimidin (Dcp) als Ligand, bestehen aus verzerrt tetraedrisch koordinierten Silber-Zentren. Die isotype Strukturen von  $\infty^1\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CH}_3\text{CO}_2)]_2\}$  (12) und  $\infty^1\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)]_2\}$  (13) bestehen aus zwei linear koordinierten Ag-Dcp-Einheiten, die über die Acetat- bzw. Trifluoroacetat-Anionen verknüpft werden. Das Koordinationspolymer  $\infty^2[\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Pyq})(\mu_2\text{-NO}_3)(\mu_3\text{-NO}_3)]$  (14) enthält ein neutrales dreidimensionales Netz mit vierfach verknüpften Silber-Zentren, die über Pyq-Liganden verbunden sind. In  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_6)_2\text{CF}_3\text{CO}_2]$  (15) ist das Silber-Atom gestaucht prismatisch von vier Stickstoff-Atomen und zwei Sauerstoff-Atomen umgeben. In  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)\text{CF}_3\text{CO}_2]$  (16) koordinieren zwei Stickstoff-Atome des 2,2'-Bipyridins und ein Sauerstoff-Atom des Trifluoroacetat-Ions an ein Silber-Zentrum und  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)_2]\text{ClO}_4$  (17) sind die Silber-Atome gestaucht quadratisch planar von vier Stickstoff-Atomen umgeben.

In das Koordinationspolymer von  $\infty^2[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_4]\text{NO}_3$  (18) sind die Silber-Atome tetraedrisch von vier Piperazin-Liganden umgeben. In  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$

(19) ist das Metall-Zentrum von drei Stickstoff-Atomen der Piperazin-Liganden trigonal-planar umgeben. Die Struktur von  $\infty\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})\text{BF}_4\}$  (20) besteht aus linear koordinierten Silber-Zentren, die über Piperazin-Liganden zu polymeren Kettenstrukturen verknüpft werden. Die isotypen Verbindungen von  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-Cl})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$  (21) und  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-Br})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$  (22) enthalten eine neutrale dreidimensionale Kettenstruktur mit tetraedrisch koordinierten Silber-Zentren. Durch Umsetzung von Pyrazol mit Silber(I)-Salzen wurden linear koordinierte Komplexe (wie z.B. in  $\infty\{\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\mu_2\text{-NO}_3)\}$  (23),  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{ClO}_4$  (25),  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{BF}_4$  (26) und  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2][\text{PF}_6](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)$  (27)), trigonal-planare Komplexe (wie z.B. in  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{CF}_3\text{CO}_2)$  (24)) und tetraedrisch koordinierte Komplexe (in  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_4]_2(\text{SO}_4)$  (28)) erhalten.

In der polymeren Struktur von  $[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-NO}_3)]$  (29) sind die Silber-Atome tetraedrisch von zwei Stickstoff-Atomen der 5-Chlor-1-phenyl-H-tetrazol-Liganden (Cpt) und zwei Sauerstoff-Atomen der Nitrat-Anionen umgeben. Die isotypen polymeren Verbindungen von  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{BF}_4$  (30) und  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$  (31) bestehen aus helicalen Kettenstrukturen, die über Wassermolekülen zu dreidimensionalen Netzstrukturen verknüpft werden.

## Abstract

Coordination compounds of  $\text{Ag}^+$  with N-Heterocyclic ligands and anions as co-ligands have been synthesized and investigated by x-ray methods and IR/Raman spectroscopy. Five and six-membered N-heterocycles with varying number of nitrogen atoms were used for complexing the silver(I) cation. In the crystal structures of  $\infty\{\text{Ag}(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})\}(\text{NO}_3)$  (1) and  $\infty\{\text{Ag}_4(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})_2(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)_4\}(\text{H}_2\text{O})$  (2) the doubly-chelating ligand 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin coordinates the silver cations. By reacting melamine with different silver salts, the coordination polymers  $\infty\{\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)\}\text{NO}_3$  (3) and  $\infty\{\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2\}(\text{CF}_3\text{CO}_2)$  (5) with a strand-like arrangement are obtained as well as the linearly coordinated compounds  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{ClO}_4$  (4) and  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{BF}_4(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2$  (6). The complex salts  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{NO}_3$  (7) and  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{CH}_3\text{CO}_2$  (9) with 2,4-diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin as ligand contain dimers, which are linked via nitrate and acetate anions, respectively. The structure of  $\infty\{\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2\}\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})$  (8) is built up by a three-dimensional chain network with a threefold linkage of the silver centres. In the two isotopic compounds  $\infty^1\{\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2\}\text{BF}_4$  (10),  $\infty^1\{\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2\}\text{ClO}_4$  (11) with 2,4-diamino-6-chloropyrimidin (Dcp) as ligand, the silver cations are surrounded by distorted tetrahedra. The isotypoc structures of  $\infty^1\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CH}_3\text{CO}_2)\}_2$  (12) and  $\infty^1\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)\}_2$  (13) are composed of two linearly coordinated Ag-dcp units, which are linked by the (trifluoro)acetate anions. The coordination-polymer  $\infty^2[\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Pyq})(\mu_2\text{-NO}_3)(\mu_3\text{-NO}_3)]$  (14) is built up by a neutral three-dimensional network with a fourfold linkage of the silver atoms, which are connected via the Pyq ligands. In  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_6)_2\text{CF}_3\text{CO}_2]$  (15) the silver atom is surrounded by a distorted square prism of four nitrogen and two oxygen atoms. In  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)\text{CF}_3\text{CO}_2]$  (16), two N-atoms of 2,2'-bipyridine and one oxygen atom of the trifluoroacetate anion coordinate the silver centre, whereas in  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)_2]\text{ClO}_4$  (17), the silver atoms are surrounded by a distorted square plane of four N-atoms.

In the coordination polymer  $\infty^2[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_4]\text{NO}_3$  (18), tetrahedral coordination of four piperazine ligands is observed. In  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$  (19) a trigonal planar surrounding of the metal centre by the N-atoms is found. The structure of  $\infty\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})\}\text{BF}_4$  (20) is a polymeric chain structure consisting of linearly coordinated silver atoms linked via the piperazine ligands. The isotypic compounds  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-Cl})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$  (21) and  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-Br})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$  (22) consist of a neutral three-dimensional chain structure with

tetrahedrally coordinated silver atoms. The reaction of pyrazole with silver(I) salts yields linearly coordinated complexes (e.g. in  $\infty\{\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\mu_2\text{-NO}_3)\}$  (23),  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{ClO}_4$  (25),  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{BF}_4$  (26) and  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2][\text{PF}_6](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)$  (27)) trigonal planar complexes (e.g. in  $\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3(\text{CF}_3\text{CO}_2)$  (24)) or tetrahedrally coordinated complexes (as in  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_4]_2(\text{SO}_4)$  (28)).

In the polymeric structure of  $[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-NO}_3)]$  (29), the Ag atoms are surrounded tetrahedrally by two N atoms of the 5-chlorine-1-phenyl-H-tetrazole (Cpt) ligand and two O atoms of the  $\text{NO}_3^-$  unit. The isotopic polymeric compounds  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{BF}_4$  (30) and  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$  (31) consist of helical chains, which are connected by water molecules to form three-dimensional networks.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Allgemeiner Teil</b> .....	1
1.1	Einleitung.....	1
<b>2</b>	<b>Methoden zu Produktcharakterisierung</b> .....	3
2.1	Kristallstrukturbestimmung.....	3
2.2	Das Phasenproblem.....	6
2.3	Pattersonmethode.....	6
2.4	Direkte Methoden.....	7
2.5	Strukturverfeinerung.....	7
2.6	Kristallographische R-Werte.....	7
2.7	Absorptionskorrektur.....	8
2.8	Extinktion.....	9
2.9	Temperaturfaktoren.....	9
2.10	Pulverdiffraktometrie.....	11
2.11	Infrarot- und Ramanspektroskopie.....	11
<b>3</b>	<b>Spezieller Teil</b> .....	13
<b>3.1</b>	<b>N-Heterocyclen al Liganden für Silber(I)</b> .....	13
3.1.1	2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin als Ligand für Silber(I).....	13
3.1.2	Kristallstruktur von $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})](\text{NO}_3)\}$ (1).....	13
3.1.3	Kristallstruktur von $\infty\{[\text{Ag}_4(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})_2(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)_4](\text{H}_2\text{O})\}$ (2).....	18
3.1.4	Diskussion der Trends für Silber(I)-salzen mit 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin-Liganden.....	23
<b>3.2</b>	<b>2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin (Melamin) als Ligand für Silber(I)</b> .....	25
3.2.1	Kristallstruktur von $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)]\text{NO}_3\}$ (3).....	25
3.2.2	Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{ClO}_4$ (4).....	29
3.2.3	Kristallstruktur von $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)\}$ (5).....	33
3.2.4	Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{BF}_4(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2$ (6).....	37
3.2.5	Diskussion der Trends für Silber(I)-salze mit Melamin- (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin)-Liganden.....	42
<b>3.3</b>	<b>2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin als Ligand für Silber(I)</b> .....	44
3.3.1	Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{NO}_3$ (7).....	44
3.3.2	Kristallstruktur von $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})\}$ (8).....	48
3.3.3	Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{CH}_3\text{CO}_2$ (9).....	53
3.3.4	Diskussion der Trends für Silber(I)-salze mit (2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5- triazin)-Liganden.....	57
<b>3.4</b>	<b>Pyrimidin-Derivate als Liganden von Silber(I)</b> .....	59



3.4.1	Kristallstrukturen von $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$ (10) und $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{ClO}_4\}$ (11) .....	59
3.4.2	Kristallstruktur von $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{ClO}_4\}$ (11).....	64
3.4.3	Kristallstrukturen von $\infty^1\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CH}_3\text{CO}_2)\}_2\}$ (12) und $\infty^1\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)\}_2\}$ (13).....	65
3.4.4	Diskussion der Trends für Silber(I)-salze mit 2,4-Diamino-6-chlorpyrimidin-Liganden.....	70
<b>3.5</b>	<b>Pyrazino[2,3-f]quinoxalin und 2,2'-Bipyridin als Liganden für Silber(I)</b> .....	72
3.5.1	Kristallstruktur von $\infty^2[\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Pyq})(\mu_2\text{-NO}_3)(\mu_3\text{-NO}_3)]$ (14).....	72
3.5.2	Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_6)_2\text{CF}_3\text{CO}_2]$ (15).....	77
<b>3.6</b>	<b>2,2'-Bipyridin als Ligand für Silber(I)</b> .....	82
3.6.1	Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)\text{CF}_3\text{CO}_2]$ (16).....	82
3.6.2	Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)_2]\text{ClO}_4$ (17).....	86
3.6.3	Diskussion struktureller Trends in Silber(I)-salzen mit Pyrazino[2,3-f]quinoxalin und 2,2'-Bipyridin als Liganden.....	91
<b>3.7</b>	<b>Nichtaromatische Heterocyclen als Liganden für Silber(I)</b> .....	96
3.7.1	Piperazin und Morpholin als Liganden für Silber(I).....	96
3.7.2	Kristallstruktur von $\infty^2[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_4]\text{NO}_3$ (18).....	96
3.7.3	Kristallstruktur von $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$ (19).....	101
3.7.4	Kristallstruktur von $\infty\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})]\text{BF}_4\}$ (20).....	106
3.7.5	Kristallstruktur von $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-Cl})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$ (21) .....	110
	und $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-Br})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$ (22)	
3.7.6	Diskussion der Trends für Silber(I)-salze mit Piperazin und Morpholin als Liganden.....	114
<b>3.8</b>	<b>Fünfring-Heterocyclen als Liganden für Silber(I)</b> .....	117
<b>3.8.1</b>	<b>Pyrazol als Ligand für Silber(I)</b> .....	117
3.8.2	Kristallstruktur von $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\mu_2\text{-NO}_3)]\}$ (23).....	117
3.8.3	Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (24).....	122
3.8.4	Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{ClO}_4$ (25) und $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{BF}_4$ (26).....	126
3.8.5	Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2][\text{PF}_6](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)$ (27).....	130
3.8.6	Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_4]_2(\text{SO}_4)$ (28).....	134
3.8.7	Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-NO}_3)]$ (29).....	138
3.8.8	Kristallstruktur von $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{BF}_4$ (30) und $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ (31).....	143
3.8.9	Diskussion der Trends für Silber(I)-salze mit fünfgliedrigen aromatischen Stickstoff-Heterocyclen als Liganden.....	149
3.8.10	Zusammenfassung .....	154
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	157
4.1	Verzeichnis der verwendeten Geräte .....	157
4.2	Verzeichnis der verwendeten Programme.....	159

4.3	Verzeichnis der verwendeten Chemikalien.....	160
4.3.1	Verzeichnis der verwendeten Lösungsmittel.....	161
<b>4.4</b>	<b>Darstellung von Verbindungen mit 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin als Ligand für Silber(I)</b> .....	162
4.4.1	Darstellung von $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})](\text{NO}_3)\}$ (1).....	162
4.4.2	Darstellung von $\infty\{[\text{Ag}_4(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})_2(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)_4](\text{H}_2\text{O})\}$ (2).....	162
<b>4.5</b>	<b>Darstellung von Verbindungen mit Melamin als Ligand für Silber(I)</b> .....	163
4.5.1	Darstellung von $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)]\text{NO}_3\}$ (3).....	163
4.5.2	Darstellung von $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{ClO}_4$ (4).....	163
4.5.3	Darstellung von $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)\}$ (5).....	164
4.5.4	Darstellung von $\{\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2](\text{BF}_4)(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2\}$ (6).....	164
<b>4.6</b>	<b>Darstellung von Verbindungen mit 2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin als Ligand für Silber(I)</b> .....	164
4.6.1	Darstellung von $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{NO}_3$ (7).....	164
4.6.2	Darstellung von $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})\}$ (8).....	165
4.6.3	Darstellung von $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{CH}_3\text{CO}_2$ (9).....	165
<b>4.7</b>	<b>Darstellung von Verbindungen mit 2,4-Diamino-6-chlorpyrimidin als Ligand für Silber(I)</b> .....	166
4.7.1	Darstellung von $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$ (10).....	166
4.7.2	Darstellung von $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{ClO}_4\}$ (11).....	166
4.7.3	Darstellung von $\infty^1\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CH}_3\text{CO}_2)\}_2\}$ (12).....	167
4.7.4	Darstellung von $\infty^1\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)\}_2\}$ (13).....	167
<b>4.8</b>	<b>Darstellung von Verbindungen mit Pyrazino[2,3-f]chinoxalin als Ligand für Silber(I)</b> .....	168
4.8.1	Darstellung von $\infty^2[\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Pyq})(\mu_2\text{-NO}_3)(\mu_3\text{-NO}_3)]$ (14).....	168
4.8.2	Darstellung von $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_6)_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (15).....	168
<b>4.9</b>	<b>Darstellung von Verbindungen mit 2,2'-Bipyridin als Ligand für Silber(I)</b> .....	169
4.9.1	Darstellung von $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)(\text{CF}_3\text{CO}_2)]$ (16).....	169
4.9.2	Darstellung von $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)]\text{ClO}_4$ (17).....	169
<b>4.10</b>	<b>Darstellung von Verbindungen mit Piperazin als Ligand für Silber(I)</b> .....	170
4.10.1	Darstellung von $\infty^2[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_4]\text{NO}_3$ (18).....	170
4.10.2	Darstellung von $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$ (19).....	170
4.10.3	Darstellung von $\infty\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})]\text{BF}_4\}$ (20).....	171
<b>4.11</b>	<b>Darstellung von Verbindungen mit Morpholin als Ligand für Silber(I)</b> .....	171
4.11.1	Darstellung von $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-Cl})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$ (21).....	171
4.11.2	Darstellung von $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-Br})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$ (22).....	171
<b>4.12</b>	<b>Darstellung von Verbindungen mit Pyrazol als Ligand für Silber(I)</b> .....	172

4.12.1	Darstellung von $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\mu_2\text{-NO}_3)]\}$ (23).....	172
4.12.2	Darstellung von $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (24).....	172
4.12.3	Darstellung von $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{ClO}_4$ (25).....	172
4.12.4	Darstellung von $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{BF}_4$ (26).....	173
4.12.5	Darstellung von $\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2][\text{PF}_6](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)\}$ (27).....	173
4.12.6	Darstellung von $[\text{Ag}_2\{(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_4\}_2](\text{SO}_4)$ (28).....	173
<b>4.13</b>	<b>Darstellung von Verbindungen mit 5-Chlor-1-phenyl-<i>H</i>-tetrazol als Ligand für Silber(I)</b> .....	174
4.13.1	Darstellung von $[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-NO}_3)]$ (29).....	174
4.13.2	Darstellung von $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{BF}_4$ (30).....	174
4.13.3	Darstellung von $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ (31).....	174
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	174
<b>6</b>	<b>Anhang</b> .....	178

*Das Leben ist wie ein Fahrrad...*

*Man muß sich vorwärts bewegen, um das Gleichgewicht nicht zu verlieren...*

*(Zitat: Albert Einstein (1879 – 1955))*

# 1. Allgemeiner Teil

## 1.1 Einleitung

Neben Gold gehört Silber wegen seines gelegentlichen Vorkommens in gediegenem Zustand zu den Werkstoffen, die bereits in der Frühgeschichte der Menschheit bekannt waren. Älteste datierbare Funde in Ägypten stammen aus der Zeit um 4000 v. Chr. Bereits die griechischen Alchemisten und später Albertus Magnus haben versucht, Silber aus Silbermineralien, mit Schwefel und Quecksilber herzustellen [1]. R. Glauber [2] erkannte 1650, dass durch Ammoniak (Spiritus Urinae) aus einer Silbersalzlösung ein Niederschlag erzeugt wird, der sich im Überschuss des Ammoniaks wieder auflöste. Eine erste umfassende wissenschaftliche Arbeit darüber stammt aus dem Jahr 1932 von S. Glasstone [3]. Er stellte fest, dass dabei nur die beiden Komplexe  $[\text{AgNH}_3]^+$  und  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  gebildet werden. Die lineare Koordination wurde von Corey und Wyckoff [4] röntgenographisch an der Verbindung  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2\text{SO}_4$  nachgewiesen. Lange Zeit herrschte die Meinung, Silber in der Oxidationsstufe +I besitze ausschließlich die Koordinationszahl 2. Tatsächlich wird diese aufgefundene Koordinationszahl in einer Reihe bekannter stabiler Komplexe mit Ammoniak und Aminen, realisiert. Aber selbst diese Verbindungen können mit weiteren Liganden reagieren und dabei höher koordinierte Komplexe bilden.

Eine ähnliche Tendenz zu linearer Koordination findet man bei den isoelektronischen Spezies  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Au}^+$  und  $\text{Hg}^{2+}$  [5]. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold werden wesentlich durch deren  $d^{10}$ -Elektronenschale geprägt. Das Verhalten dieser Elemente der ersten Nebengruppe müsste, wenn man nur die Valenzelektronenkonfiguration ( $s^1$ ) betrachtet, mit den Alkalimetallen der entsprechenden Periode vergleichbar sein. Der zusätzliche Einbau von d-Elektronen bei den Elementen Kupfer und Silber bzw. d- und f-Elektronen beim Gold und deren geringerer Abschirmung der Kernladung bewirkt jedoch einen Anstieg der effektiven Kernladung [6], wodurch die s-Elektronen stärker als bei den Alkalimetallen gebunden werden. Dies verursacht einen geringeren Energieunterschied zwischen erster und zweiter Ionisierungsenergie und begründet, verbunden mit den höheren Sublimationsenthalpien, den wesentlich edleren Charakter der Münzmetalle. Als zusätzlicher Effekt kommt, besonders bei Gold, eine relativistische Orbitalkontraktion des 6s-Orbitales hinzu, die zu einer weiteren Volumenkontraktion des Metalls von ca. 20 % führt.

In kristallchemischer Hinsicht treten, trotz ähnlicher Ionenradien, ebenfalls große Unterschiede zwischen den Alkali- und den Münzmetallen auf. Im Gegensatz zu den edelgaskonfigurierten Alkalimetallkationen mit kugelsymmetrischer Elektronenschale, welche eine tetraedrische oder oktaedrische Anordnung um das Zentralatom begünstigt, treten bei den  $d^{10}$ -konfigurierten einwertigen Kationen der Elemente der ersten Nebengruppe kleinere Koordinationszahlen mit einer Tendenz zur Bildung einer linearen Zweierkoordination auf [7]. Dies lässt sich nur dann zwanglos erklären, wenn man annimmt, dass die im  $dz^2$ -Orbital befindlichen 4d-Elektronen mit den energetisch nur geringfügig höher gelegenen, unbesetzten 5s- und  $5p_z$ -Niveaus hybridisieren und so zwei Hybridorbitale bildet, die zur Bildung eines Paares linearer, kovalenter Bindungen geeignet sind. Bereits dies ist ein erster Hinweis darauf, dass die Elektronen der abgeschlossenen d-Schale keineswegs inert sind, also auch nicht pauschal als Rumpfelektronen betrachtet werden können [7]. Wie Ag(I) bildet auch Au(I) bereitwillig zweifach koordinierte Komplexe, von denen  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  von enormer technischer Bedeutung ist. Diese sind jedoch wesentlich oxidationsanfälliger und neigen zur Disproportionierung in Au(III) und Au(0). Cu(I) bildet ebenfalls stabile Komplexe mit Liganden, die  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften besitzen [8]. In  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{py})_4]^+$  wird eine tetraedrische Koordination eingenommen, jedoch sind auch niedrigere Koordinationszahlen möglich, wie z.B. KZ = 2 in  $[\text{CuCl}_2]^-$  und KZ = 3 in  $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ .

Während die Chemie des Kupfers in wässriger Lösung von der Oxidationsstufe +II bestimmt wird und die Oxidationsstufe +I weitgehend nur in nichtwässrigen Lösungen oder in Festkörpern auftritt, ist letztere für das Edelmetall Silber die prägende Oxidationsstufe, und somit weitestgehend unabhängig von den jeweiligen Reaktionsbedingungen. Dagegen ist die Oxidationsstufe +III typisch für das Element Gold in wässriger Lösung, während Verbindungen des einwertigen Goldes vorwiegend in nichtwässrigem Medium oder unter Lösemittelausschluss erhalten werden [25]. Sogar fünfwertiges Gold kann durch hinreichend starke Oxidationsmittel erhalten werden. Umso erstaunlicher erscheint es, dass die Oxidationsstufe +II, die ja für Kupfer als die wichtigere angesehen werden kann, in der Chemie des Goldes eine untergeordnete Rolle spielt.

Die Untersuchungen zur Affinität des Quecksilbers zu Stickstoff- und Schwefel-Liganden, wurden doch durch die Arbeiten von P. Nockemann [10], sowie G. Meyer und P. Nockemann [11] in systematischer Weise für das spezielle Hg(II)-N-Bindungsschema verantwortlichen Einflüsse durch Einsetzen von N-Donor-Liganden mit ein, zwei oder mehreren Heteroatomen herausgearbeitet. Im Rahmen dieser Arbeit soll das Koordinationsverhalten von Silber(I)-Salzen mit ausgesuchten Sechsring- und Fünfringheterocyclen untersucht werden. Der

Auswirkung organischer N-Heterocyclen in der Koordinationssphäre sowie der Einfluss der Co-Liganden werden dabei systematisch untersucht. Im Wissen um die Zusammenhänge zwischen Basizität und Affinität des Liganden zum Metallzentrum werden Stickstoff-Donorliganden unterschiedlicher Basizität eingesetzt, wobei die Stärken der zwei bis vier Stickstoff-Donoratome innerhalb eines Liganden durchaus stark variieren. Im weiteren Verlauf werden auch Liganden eingesetzt, die neben Stickstoff noch Sauerstoff-Heteroatome mit Donoreigenschaften enthalten.

## 2 Methoden zur Produktcharakterisierung

### 2.1 Kristallstrukturbestimmung [71-74]

Die physikalischen Grundlagen der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen gelten generell sowohl für kleine Moleküle mit einigen wenigen Atomen als auch für Makromoleküle, die aus mehreren zehntausend Atomen bestehen können. Trifft ein Röntgenstrahl auf einen Kristall, so durchquert der größte Teil den Kristall unverändert. Ein Teil allerdings wechselwirkt mit der Elektronenhülle der Atome im Kristall, wodurch diese angeregt werden. Bei der Rückkehr der angeregten Elektronen in den Grundzustand wird Röntgenstrahlung in alle Richtungen abgegeben. Da sich die Atome in einer regelmäßigen, periodisch sich wiederholend räumlichen Anordnung im Kristallgitter befinden, kommt es zur Interferenz der von den Atomen emittierten Röntgenstrahlung. Meist führt diese Interferenz zur Auslöschung, aber in bestimmten Richtungen ergibt eine konstruktive Interferenz einen Bezug auf den Primärstrahl gebeugten Röntgenstrahl. Die Richtung des gebeugten Röntgenstrahls ist dabei von dem kristallinen Gitter abhängig. Es gilt die Braggsche Beziehung.

$$2d \sin\theta = \lambda \quad (1)$$

Die Beugung von Röntgenstrahlen mit der Wellenlänge  $\lambda$  und dem Winkel  $\Theta$  an einem Kristall wird dabei als eine Reflexion an einer imaginären Ebenenschar aus parallelen Ebenen, die den Abstand  $d$  voneinander haben, beschrieben. Somit ist es möglich, den Abstand  $d$  zwischen den parallelen Ebenen und damit die Größe der Einheitszelle zu bestimmen. Durch die

fehlerhafte Ordnung im Kristallgitter beugen Kristalle Röntgenstrahlen nur bis zu einem bestimmten maximalen Winkel  $\Theta_{\max}$ . Nach dem Bragg'schen Gesetz entspricht der Beugungswinkel  $\Theta_{\max}$  dem kleinsten beobachtbaren Ebenenabstand  $d_{\min}$ , der als Auflösung einer Kristallstruktur bezeichnet wird.

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta_{\max}} \quad (2)$$

Jeder beobachtete Punkt auf einem Röntgenfilm entspricht somit dem an einer bestimmten Ebenenschar gebeugten Röntgenstrahl. Die Lage der Ebenenscharen und die ihnen entsprechenden Reflexe werden durch Millersche Indizes (h,k,l) beschrieben, die sich aus den Schnittpunkten der Ebene mit den Kristallachsen ergeben. Die Werte von (h,k,l) entsprechen dabei den reziproken Schnittpunktskoordinaten, wobei die Kristallachsen jeweils auf eine Länge von eins normiert sind. Tatsächlich ist die Beugung des Primärstrahls das Ergebnis der Interferenz von allen Röntgenstrahlen, die von sämtlichen Atomen im Kristall gestreut werden. Der mathematische Zusammenhang zwischen den Positionen der Atome in der Einheitszelle und den gebeugten Röntgenstrahlen ist eine Fourier-Transformation.

Um möglichst viele Kristallebenen im Beugungswinkel zum Primärstrahl zu orientieren, wird der Kristall im Röntgenstrahl gedreht und es werden Beugungsbilder unter verschiedenen Winkeln aufgenommen. Die strategische Vorgehensweise bei der Sammlung von Röntgenbeugungsdaten hängt auch von der Art des Detektors zur Messung der Röntgenintensitäten ab. Die früher üblicherweise verwendeten röntgenempfindlichen Filme sind heute fast vollständig durch Flächenzähler ersetzt, bei denen die Röntgenintensitäten mittels unterschiedlicher physikalischer Prinzipien gemessen werden. Der häufigste Typ von Flächenzählern verwendet eine sogenannte „Image Plate“, eine Platte mit zu 35 cm Durchmesser, auf deren Oberfläche sich eine dünne Schicht eines röntgenempfindlichen Materials aus Barium-Europiumhalogeniden befindet. Ein Röntgenstrahl bewirkt am Ort seines Auftretens in diesem Material die Anhebung von Elektronen in einen „metastabilen“ Zustand höherer Energie. Nach Anregung durch einen Laserstrahl kehren diese „metastabilen“ Elektronen in den Grundzustand zurück, wobei die freiwerdende Energie als Lichtblitz im sichtbaren Wellenlängenbereich emittiert wird. Dieser kann mit Hilfe eines Photomultipliers detektiert werden. Die Intensität der gemessenen Lumineszenz ist proportional zu der Intensität der ursprünglichen Röntgenstrahls. Bei der Verwendung eines Image-Plate-Detektors wird der Kristall mit einer konstanten Geschwindigkeit gedreht. Am Ende dieser



Rotationsaufnahme wird der Röntgenstrahl unterbrochen und die Bewegung des Kristalls gestoppt, um die gewonnenen Daten auszulesen und zu speichern.

## 2.2 Das Phasenproblem

Die an einem Kristall gebeugten Röntgenstrahlen enthalten die komplette Information über die dreidimensionale Anordnung der Atome in einem Kristall. Diese Information ist in den drei beschreibenden Größen einer elektromagnetischen Welle, der Wellenlänge, der Amplitude und der Phase enthalten. Die Wellenlänge des Primärstrahls wird durch die Beugung am Kristallgitter nicht verändert (kohärente Streuung) und ist somit bekannt. Werden die gebeugten Röntgenstrahlen mittels Film- oder Flächenzähler detektiert, so kann nur die Amplitude durch die relative Intensität gemessen werden. Eine Messung der Phase ist prinzipiell nicht möglich, wodurch ein entscheidender Teil der Information über die Anordnung der Atome im Kristall verloren geht. Da die Röntgenstrahlen an der Elektronenhülle der Atome gestreut werden, ergibt die Röntgenstrukturanalyse nicht sofort die exakten Atomkoordinaten, die den Positionen der Atomkerne entsprechen, sondern die dreidimensionale Verteilung der Elektronen der Atome, die als Elektronendichte bezeichnet wird. Die Elektronendichte  $\rho$  an jedem Punkt  $(x,y,z)$  im Kristall lässt sich aus der Strukturamplitude  $F(h,k,l)$ , die proportional zur Quadratwurzel der gemessenen Intensität  $I$  für den Reflex  $(h,k,l)$  ist, der dazugehörigen Phase  $\phi(h,k,l)$  und dem Volumen  $V$  der Kristallzelle berechnen.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum F(h, k, l) e^{i\alpha(h,k,l)} \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3)$$

$$F(h, k, l) = \sum_{j=1} f_j \cdot \exp[-2\pi \cdot i(hx_j + ky_j + zl_j)] = F(h,k,l) \cdot \exp(i\phi) \quad (4)$$

$$I(h, k, l) = |F(h, k, l)|^2 \cdot e^{i\phi} \quad (5)$$

$f_j$  = Atomfaktor des j-ten Atoms

$h,k,l$  = Millersche Indizes

$x_j, y_j, z_j$  = Koordinaten des j-ten Atoms

$\phi$  = Phasenwinkel

Diese Formel zeigt, dass die Bestimmung des Kristalls beide Werte, den der Amplitude und den der Phase erfordert. Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der messtechnisch nicht direkt zugänglichen Phaseninformationen werden im folgenden kurz vorgestellt.

### 2.3 Pattersonmethode

Eine Möglichkeit zur Umgehung des Phasenproblems stellt die Patterson-Synthese dar, die eine modifizierte Fourier-Reihenentwicklung ist, bei der nicht die komplexen Strukturamplituden, sondern deren Quadrate als Fourier-Koeffizienten eingesetzt werden:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F(h, k, l)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw) \quad (6)$$

Die Patterson-Synthese ist eine Fourier-Synthese, deren Ergebnisse nicht die Atomlagen, sondern Intensitätsmaxima an den Endpunkten von Vektoren zwischen Atomschwerpunkten sind. Sie arbeitet nur dann zuverlässig, wenn nur wenige Schweratome in der Elementarzelle vorhanden sind. Darüber hinaus müssen die Schweratome gegenüber den übrigen Atomen ein erheblich größeres Streuvermögen für Röntgenstrahlung aufweisen, so dass eine Unterscheidbarkeit der Atome gegeben ist.

### 2.4 Direkte Methoden

Die Direkten Methoden ermitteln unmittelbar über statistische Verfahren Zusammenhänge zwischen den Strukturfaktoren und den Millerschen Indices, wobei hier das Phasenproblem bereits berücksichtigt ist und die Ergebnisse zu weiteren Strukturfaktoren führen. Durch Fourier-Synthese erhält man aus den Strukturfaktoren die gesuchten Lageparameter. Von grundlegender Bedeutung für die Anwendung Direkter Methoden ist ein von Sayre erstmals entdeckter Zusammenhang, dessen Gültigkeit im Grunde darauf beruht, dass die Elektronendichte im Kristall niemals negative Werte annehmen kann und in annähernd punktförmigen Maxima konzentriert ist:

$$F(h, k, l) = k \cdot \sum_{h'k'l'} F(h', k', l') \cdot F_{h-h', k-k', l-l'} \quad (7)$$

Sie besagt, dass man den Strukturfaktor eines Reflexes  $hkl$  aus der Summe von Produkten der Struktur Faktoren aller Reflexpaare berechnen kann, die jeweils der Bedingung genügen, dass ihre Indices sich zu denen des gesuchten Reflexes addieren.

## 2.5 Strukturverfeinerung

Ein erstes mit den oben beschriebenen Methoden bestimmtes Strukturmodell enthält meist noch Fehler in seinen Parametern, die auf Unzulänglichkeiten der Lösungsmethoden, der Bestimmung von Elektronendichtemaxima aus Fouriersynthesen und natürlichen Fehlern im Datensatz begründet sind. Daher werden Optimierungsschritte eingeführt, durch die die Parameter des Strukturmodells so variiert werden, dass diese Differenzen möglichst klein werden. Die mathematische Methode, derer man sich dabei bedient, ist die Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

## 2.6 Kristallographische R-Werte

Eine erfolgreich abgeschlossene Strukturbestimmung, bei der nach der Differenz- Fouriersynthese keine ausgeprägten Maxima, d.h. keine große Restelektronendichte zurückbleibt, führt zu einer weitgehenden Übereinstimmung zwischen berechneten ( $F_c$ ) und beobachteten Struktur Faktoren ( $F_o$ ). Als Gütefaktor einer Strukturbestimmung dient der so genannte R-Wert (residual-Wert):

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (8)$$

Mit 100 multipliziert gibt dieser R-Wert die mittlere prozentuale Abweichung zwischen beobachteten und berechneten Strukturamplituden an. Bei diesem Wert gehen allerdings die Wichtungen nicht ein, die bei der Verfeinerung des Strukturmodells verwendet wurden. Die Wichtungen sind enthalten im gewogenen R-Wert  $wR$ , bei dem direkt die bei der Verfeinerung minimalisierten Fehlerquadratsummen eingehen.

Wenn dieser gegen  $F_o^2$  verfeinert wird, lautet er wie folgt:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{h,k,l} w\Delta_2^2}{\sum_{h,k,l} w(F_0^2)^2}} = \sqrt{\frac{\sum_{h,k,l} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{h,k,l} w(F_0^2)^2}} \quad (9)$$

Ein weiteres Qualitätsmerkmal ist der „Gütefaktor“ oder „Goodness of Fit“:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{h,k,l} w\Delta^e}{m-n}} \quad (10)$$

$m$  = Anzahl der Reflexe

$n$  = Zahl der Parameter

Hier geht in der Differenz  $m-n$  auch der Grad der Übereinstimmung der Strukturparameter ein.  $S$  sollte bei richtiger Struktur und korrekter Gewichtung Werte um 1 annehmen.

## 2.7 Absorptionskorrektur

Die Röntgenstrahlung wird auf dem Weg durch den Kristall durch verschiedene physikalische Prozesse geschwächt. Zu diesen Prozessen gehört der Photoeffekt, d.h. das Herausschlagen eines inneren Elektrons mit anschließender Emission der charakteristischen Strahlung sowie eventuell noch der Auger-Effekt, so dass bei wachsender Energie der eingestrahnten Röntgenstrahlung die photoelektrische Absorption zunächst stetig abnimmt, um dann an der Absorptionskante sprunghaft anzusteigen. Eine weitere Ursache ist der Compton-Effekt, d.h. die inelastische Röntgenstreuung, bei der das Röntgenquant einen Teil seiner Energie verliert. Die Absorption von ultraharten Röntgenstrahlen führt zudem zum Paarbildungseffekt, d.h. ein Photon bestimmter Energie wandelt sich in ein Elektron-Positron-Paar mit jeweils maximal der halben Energie um; eine eventuelle Restenergie wird den Teilchen als kinetische Energie mitgegeben.

Diese Absorptionseffekte wachsen mit der 4. Potenz der Ordnungszahl der absorbierenden Atome und etwa der 3. Potenz der Wellenlänge der Röntgenstrahlung an. Sie können durch den linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu$  beschrieben werden:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (11)$$

Der Absorptionskoeffizient  $\mu$  gibt an, um welchen Faktor die Intensität eines Röntgenstrahles geschwächt wird, wenn er den Weg  $x$  durchläuft. Bei der numerischen Absorptionskorrektur werden für jeden Reflex die Weglänge von ein- und ausfallendem Strahl aus dem Kristallgestalt und seiner Orientierung berechnet.

## 2.8 Extinktion

Nach optimaler Verfeinerung des kompletten Strukturmodelles sind bei besonders starken und bei niedrigen Beugungswinkeln auftretende Reflexen die beobachteten Strukturformfaktoren  $F_0$  systematisch niedriger als die berechneten  $F_c$ -Werte. Dies kann durch sogenannte Extinktionseffekte verursacht werden. Reale Kristalle besitzen eine Mosaikstruktur, die dazu führt, dass der reflektierte Strahl gegenüber dem einfallenden Strahl eine höhere Divergenz und reduzierte Kohärenz zeigt, so dass er den Kristall verlässt, ohne selbst nochmals Beugungseffekte zu verursachen.

Bei der Primärestinktion wird der an einer stark streuenden Netzebene reflektierte Strahl selbst zum „Primärstrahl“, der durch weitere Reflexion geschwächt wird. Unter der Sekundärestinktion versteht man den Vorgang, bei dem der Primärstrahl in den oberen Schichten des Kristalls durch eine stark reflektierende Netzebene bereits so stark geschwächt wird, dass die tieferen Schichten nur noch schwächer „beleuchtet“ werden, so dass insgesamt für den ganzen Kristall dieser Reflex geschwächt ist. An den  $F_c$ -Werten wird bei den Strukturbestimmungen ein Korrekturfaktor  $\varepsilon$  mitverfeinert:

$$F_c(\text{korr}) = \frac{F_c}{(1 + \varepsilon F_c^2 / \sin 2\theta)^{1/4}} \quad (12)$$

## 2.9 Temperaturfaktoren

Der Atomformfaktor beschreibt das Streuvermögen ruhender Atome oder Ionen. Diese führen jedoch infolge der Wärmebewegungen Schwingungen um ihre Ruhelagen aus. Der Atomformfaktor  $f_j$  hängt vom Streuvermögen der Atome, welches proportional zur Elektronendichte ist, vom Beugungswinkel  $\theta$  und von der Wellenlänge  $\lambda$  ab. Der Einfluss der thermischen Schwingung der Gitterteilchen auf die Schwingungsamplitude wird durch den Debye-Waller-Faktor  $B_j$ , der dem mittleren Auslenkungsquadrat  $u_j^2$  des Atoms  $j$  senkrecht zur reflektierenden Netzebene proportional ist, berücksichtigt:

$$B_j = 8\pi \overline{u_j^2} \quad (13)$$

Dieser Ausdruck für den Debye-Waller-Faktor gilt jedoch nur für den Fall, dass die rücktreibenden Kräfte in allen Richtungen gleich groß sind – diese sind im allgemeinen jedoch richtungsabhängig, so dass die thermische Bewegung eines Atoms durch ein Ellipsoid zu beschreiben ist.

$$F(h, k, l) = \sum_j f_j \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \cdot \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} = \sum |F(h, k, l) \cdot \exp(i\phi)| \quad (14)$$

$x_j, y_j, z_j$  = Koordinaten des Atoms  $j$

$h, k, l$  = Millersche Indizes

$2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) = \phi$  = Phasenwinkel

$F(hkl)$  = Strukturfaktor

$|F(hkl)|$  = Strukturamplitude

$B_j$  = Debye-Waller-Temperaturfaktor des Atoms  $j$

$\Theta$  = Braggscher Beugungswinkel

$f_j$  = Atomformfaktor des Atoms  $j$

Häufig wird anstelle von  $B$  der Temperaturfaktor  $U$  definiert:

$$U = u^2 = \frac{B}{8\pi^2} \quad (15)$$

Zur Berücksichtigung der Anisotropie der thermischen Bewegung der Gitteratome wird der Exponentialausdruck durch den anisotropen Temperaturfaktor ( $T_{\text{anis}}$ ) ersetzt, der die Temperaturkoeffizienten  $U$  in sechs richtungsabhängige Tensorkomponenten  $U_{ij}$  aufgliedert:

$$T_{\text{anis}} = \exp\left\{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}lhc^*a^*)\right\} \quad (16)$$

Neben den isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern  $U_{ij}$  werden häufig äquivalente Auslenkungsparameter  $U_{\text{eq}}$  verwendet:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \left[ U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{23}bc b^* c^* \cos\alpha + 2U_{13}aca^* c^* \cos\beta + 2U_{12}aba^* b^* \cos\gamma \right] \quad (17)$$

## 2.10 Pulverdiffraktometrie

Die Registrierung der abgebeugten Röntgenstrahlung kann mithilfe eines Zählrohrgoniometers erfolgen. Bei den Szintillationszählern treffen Röntgenquanten auf einen Detektor, der ihre Energie in Fluoreszenzlicht umwandelt. Die entstandenen Lichtquanten lösen auf einer Photokathode Photoelektronen aus, deren Strom in einem Sekundärelektronenvervielfacher („Multiplifier“) verstärkt wird. Mit Halbleiterdetektoren lässt sich das Prinzip auf großflächige, ortsauflösende Flächenzähler übertragen. Das Zählrohr bzw. der entsprechende Detektor befindet sich auf einem Goniometer, mit welchem bei der Messung ein vorgesehener Winkelbereich durchfahren wird, so daß die Stellung des Kristallpräparates mit der Stellung des Zählrohrs stets korreliert ist. Diese Methoden sind den photographischen Methoden sowohl hinsichtlich der Intensitätsmessung als auch des Winkelauflösungsvermögens überlegen.

## 2.11 Infrarot- und Ramanspektroskopie [75]

In Feststoffen schwingen Atome mit Frequenzen von etwa  $10^{12}$  bis  $10^{13}$  Hz. Die Schwingungszustände betreffen Paare oder Gruppen von miteinander verbundenen Atomen, die durch Absorption von Strahlung geeigneter Frequenz in höhere Energiezustände versetzt werden können. Die Intensität der Absorption (IR) bzw. Streuung (Raman) wird als Funktion von Frequenz oder Wellenzahl erhalten. Bei der IR-Strahlung wird die Frequenz der Primärstrahlung geändert und die Intensität des durch die Probe absorbierten bzw. transmittierten Strahlung bestimmt. Bei einem IR-aktiven Zustand muss sich bei der entsprechenden Schwingung das Dipolmoment ändern; aus diesem Grund sind zentrosymmetrische Schwingungszustände IR-spektroskopisch inaktiv. Der Frequenzbereich bei der klassischen IR-Spektroskopie liegt im Bereich von  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  und wird mit einem Gitter-Spektrometer kontinuierlich durchfahren. Die Fourier-Transform-IR-Spektroskopie stellt eine Weiterentwicklung dieser Technik dar: Bei der Messung wird während der Messzeit Strahlung im gesamten Frequenzbereich absorbiert, wodurch ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt wird. Eine anschließende Fouriertransformation erzeugt aus dem

Interferogramm ein klassisches IR-Spektrum. Neben der Zeitersparnis zeichnet sich diese Technik durch eine hohe Empfindlichkeit und erhöhte Wellenzahlpräzision aus. In der Raman-Spektroskopie wird die Probe mit monochromatischer Laserstrahlung bestrahlt. An der Probe entstehen zwei Arten von Lichtstreuung: Die Rayleigh-Streuung tritt mit genau der gleichen Energie und Wellenlänge auf wie das einfallende Licht. Für einen Schwingungsübergang der Frequenz  $\nu_1$  ergeben sich die Ramanlinien der Frequenz  $\nu_0 \pm \nu_1$  im gestreuten Strahl. Dieses gestreute Licht wird in senkrechter Richtung zum Ursprungsstrahl gemessen. Die Auswahlregel für die Raman-Spektroskopie setzt für aktive Schwingungszustände eine Änderung der Polarisierbarkeit voraus.

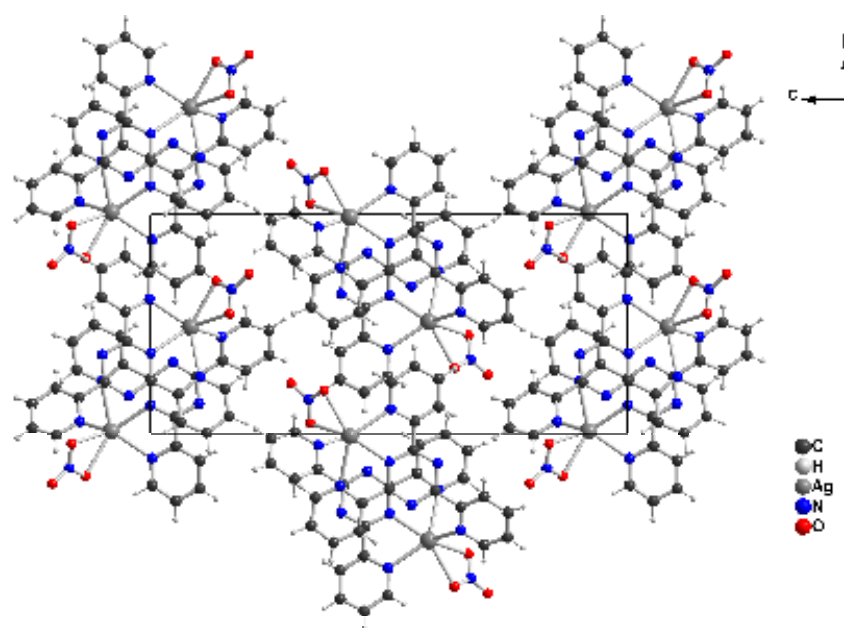


## 3.1 N-Heterocyclen als Liganden für Silber(I)

### 3.1.1 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin als Ligand für Silber(I)

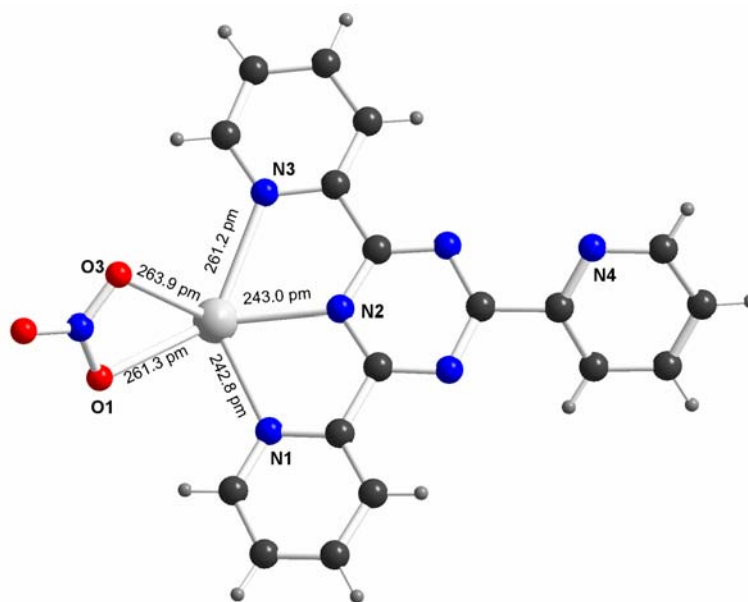
#### 3.1.2 Kristallstruktur von catena( $\mu_2$ -2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin-silber(I)nitrat, $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})](\text{NO}_3)\}$ (1))

$\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})](\text{NO}_3)\}$  (1) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19) mit  $a = 688,09(7)$  pm,  $b = 1075,06(1)$  pm,  $c = 2334,9(3)$  pm und  $Z = 4$ . Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.1. Die Struktur von (1) besteht aus Koordinationspolymeren, die entlang der kristallographischen a-Achse verlaufen. Jedes Silberatom wird von vier Stickstoffatomen der 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin-Liganden (**Tpt**) und von zwei Sauerstoffatomen eines Nitrations koordiniert (Abb. 3.2).

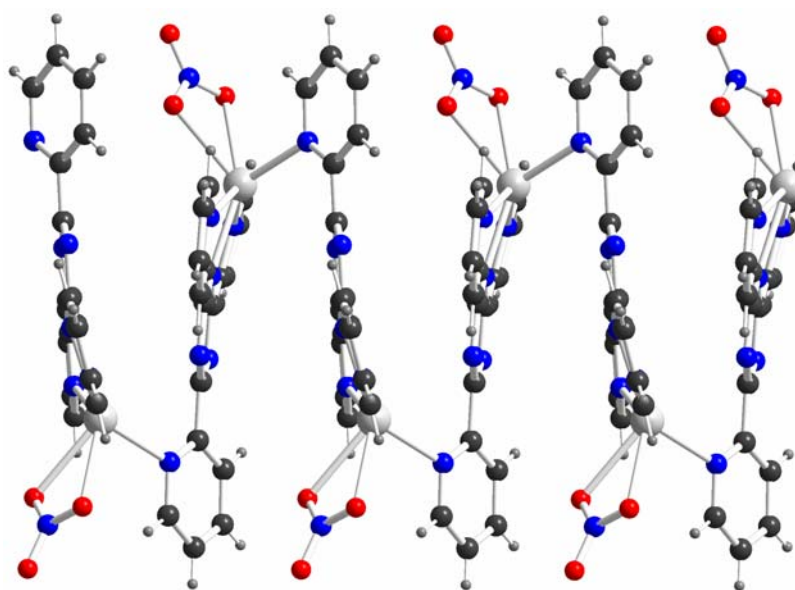


**Abbildung 3.1:** Projektion der Elementarzelle von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})](\text{NO}_3)\}$  entlang der kristallographischen a-Achse.

In der Kristallstruktur bilden die Silberatome und die Nitrationen helicale Ketten, welche entlang der kristallographischen a-Achse verlaufen. Die 2-Pyridylsubstituenten im Tpt-Liganden sind frei drehbar und können sich aus der Ebene drehen und eine energetisch günstige Position einnehmen, wodurch das 2-Pyridylstickstoffatom wiederum zu einem weiteren Silberzentrum koordiniert. Die helicalen Ketten werden über die Tpt-Liganden durch  $\mu_2$ -Koordination zu einem dreidimensionalen Koordinationspolymer verknüpft (Abb. 3.3).

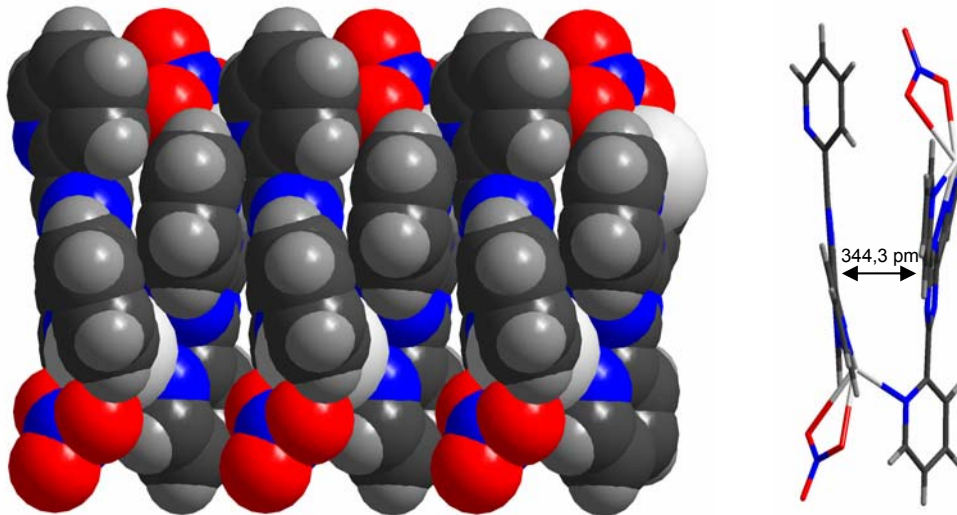


**Abbildung 3.2:** Ansicht einer monomeren Einheit des Polymers (1).



**Abbildung 3.3:** Darstellung eines koordinationspolymeren Strukturausschnittes entlang [100] von (1)

Jedes Silberatom ist jeweils an zwei Tpt-Liganden gebunden, wobei eine komplizierte polyedrische  $O_2$ -Ag- $N_4$ -Koordinationsphäre resultiert mit unterschiedlichen Ag-N- bzw. Ag-O-Abständen und N-Ag-N-Bindungswinkeln, die von  $63,95(1)^\circ$  bis  $136,08(2)^\circ$  reichen (Tabelle 3.2). Die Ag-N-Abstände sind unterschiedlich lang und liegen zwischen  $236,0(4)$  pm und  $261,2(4)$  pm, wobei der letzte Ag-N-Abstand mit  $261,2(4)$  pm relativ lang im Vergleich zu den anderen Abständen ist.



**Abbildung 3.4:** Darstellung der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Tpt-Ligandenmolekülen innerhalb eines Polymergerüsts in (1).

Die Tpt-Liganden sind innerhalb eines Koordinationspolymers zick-zack-förmig angeordnet, woraus starke  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Tpt-Liganden resultieren (Abb. 4.3, links). Der C-C-Abstand zwischen zwei Tpt-Molekülliganden ist relativ kurz (344 pm, Abb. 3.4, rechts).

Bei der Auswertung von Röntgenstrukturanalysen ist es eine gängige Praxis geworden, für die X-H-Bindungen (mit X = C, N, O, Halogenid,...) die theoretischen Positionen der Wasserstoffatome zu ermitteln. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden in geometrisch vorgegebenen Positionen so verfeinert, dass ihre thermischen Auslenkungsparameter dem 1,2-fachen der jeweiligen Kohlenstoffatome entsprechen. Übersichtlichkeitshalber wurden die Wasserstoffbrückenbindungen in Abb. 3.1 nicht dargestellt. Sie tragen aber einen wesentlichen Anteil zur Stabilisierung der Koordinationspolymere bei.

**Tabelle 3.1:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})](\text{NO}_3)\}$ , Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})](\text{NO}_3)\}$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 688,09(7) b = 1075,06(1) c = 2334,9(3)
Winkel/ °	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 90$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1727,2(3)
Z	4
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	1524,23
Messtemperatur / K	293
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Orthorhombisch, P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (Nr. 19)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	1,854
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	1,21
F(000)	960
Messbereich / °	$2 \leq 2\theta \leq 54$
Indexbereich	$-7 \leq h \leq 8$ $-13 \leq k \leq 13$ $-30 \leq l \leq 30$
Anzahl der Bilder	120
Detektorabstand / mm;	100
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	22180
Zahl der unabhängigen Reflexe	3856
Zahl der verfeinerten Parameter	266
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0366$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,0679$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,0511$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,0570$
Flack X	-0,01(3)

$$a) R(F) = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|};$$

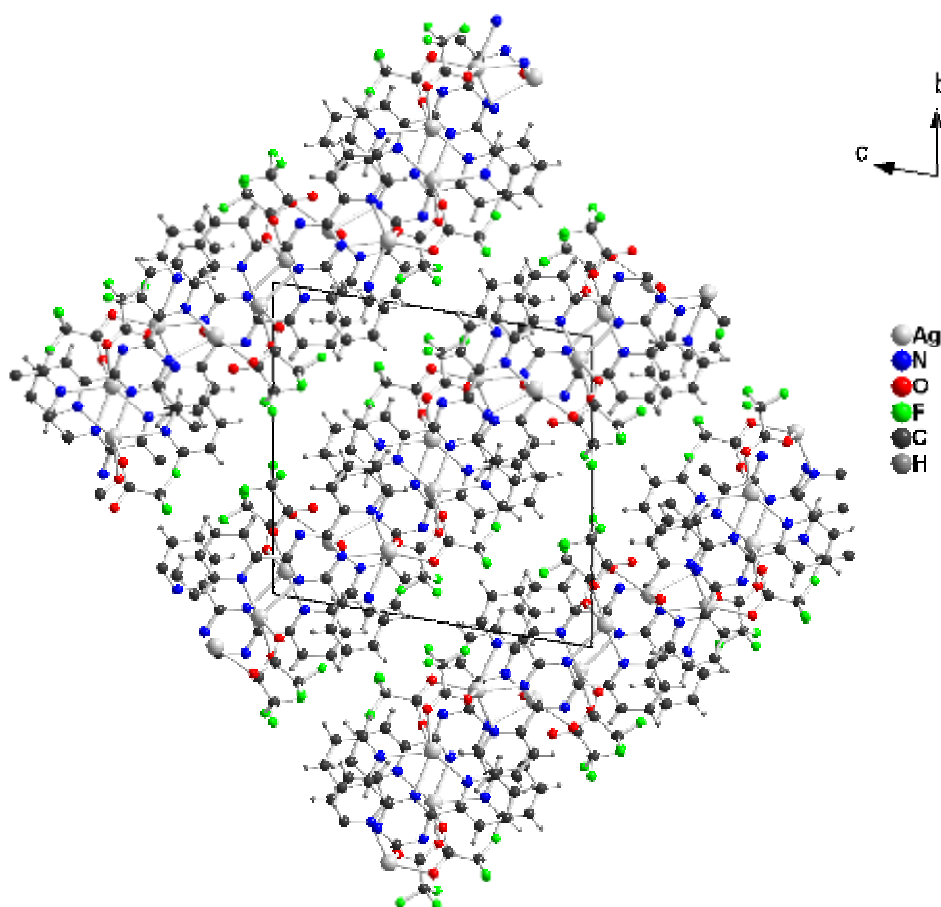
$$b) wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

**Abbildung 3.2:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° zwischen Atomen von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})](\text{NO}_3)\}$  (**1**), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-N(4)	2,360(4)	N(4)-Ag(1)-N(2)	129,02(2)
Ag(1)-N(2)	2,429(4)	N(4)-Ag(1)-N(1)	136,08(1)
Ag(1)-N(1)	2,428(4)	N(2)-Ag(1)-N(1)	67,42(1)
Ag(1)-N(3)	2,612(4)	N(4)-Ag(1)-N(3)	83,63(1)
N(1)-C(12)	1,334(5)	N(2)-Ag(1)-N(3)	63,95(1)
N(1)-C(9)	1,363(6)	N(1)-Ag(1)-N(3)	130,74(2)
N(2)-C(1)	1,341(6)	C(12)-N(1)-C(9)	117,2(4)
N(2)-C(5)	1,334(6)	C(12)-N(1)-Ag(1)	123,6(3)
N(3)-C(13)	1,336(5)	C(9)-N(1)-Ag(1)	119,3(3)
N(3)-C(17)	1,350(5)	C(1)-N(2)-C(5)	116,0(4)
N(4)-C(10)	1,345(5)	C(1)-N(2)-Ag(1)	123,6(3)
N(4)-C(3)	1,351(5)	C(5)-N(2)-Ag(1)	118,7(3)
N(5)-O(2)	1,234(5)	C(13)-N(3)-C(17)	117,1(4)
N(5)-O(3)	1,242(5)	C(13)-N(3)-Ag(1)	124,3(3)
N(5)-O(1)	1,253(5)	C(17)-N(3)-Ag(1)	117,1(3)
N(6)-C(5)	1,347(6)	C(10)-N(4)-C(3)	115,9(4)
N(6)-C(6)	1,353(5)	C(10)-N(4)-Ag(1)	115,8(3)
N(7)-C(1)	1,334(6)	C(3)-N(4)-Ag(1)	124,2(3)
N(7)-C(6)	1,342(5)	O(2)-N(5)-O(3)	121,8(5)
C(1)-C(17)	1,494(6)	O(2)-N(5)-O(1)	120,3(5)
C(2)-C(19)	1,369(6)	O(3)-N(5)-O(1)	117,9(5)
C(2)-C(18)	1,381(5)	C(5)-N(6)-C(6)	114,2(4)
C(3)-C(15)	1,373(6)	C(1)-N(7)-C(6)	114,8(3)
C(3)-C(6)	1,487(6)	N(7)-C(1)-N(2)	124,8(4)
C(4)-C(11)	1,361(7)	N(7)-C(1)-C(17)	118,7(4)
C(4)-C(7)	1,387(6)	N(2)-C(1)-C(17)	116,5(4)
C(5)-C(9)	1,476(5)	C(19)-C(2)-C(18)	119,2(5)
C(7)-C(9)	1,367(6)	N(4)-C(3)-C(15)	123,3(4)
C(10)-C(14)	1,367(5)	N(4)-C(3)-C(6)	116,7(4)
C(11)-C(12)	1,392(6)	C(15)-C(3)-C(6)	120,0(4)
C(13)-C(19)	1,375(7)	C(11)-C(4)-C(7)	119,1(4)
C(14)-C(16)	1,386(6)	N(2)-C(5)-N(6)	124,7(4)
C(16)-C(15)	1,393(6)	N(2)-C(5)-C(9)	117,8(5)
C(17)-C(18)	1,381(6)	N(6)-C(5)-C(9)	117,4(5)
		N(7)-C(6)-N(6)	125,5(4)
		N(7)-C(6)-C(3)	118,5(3)
		N(6)-C(6)-C(3)	115,9(4)

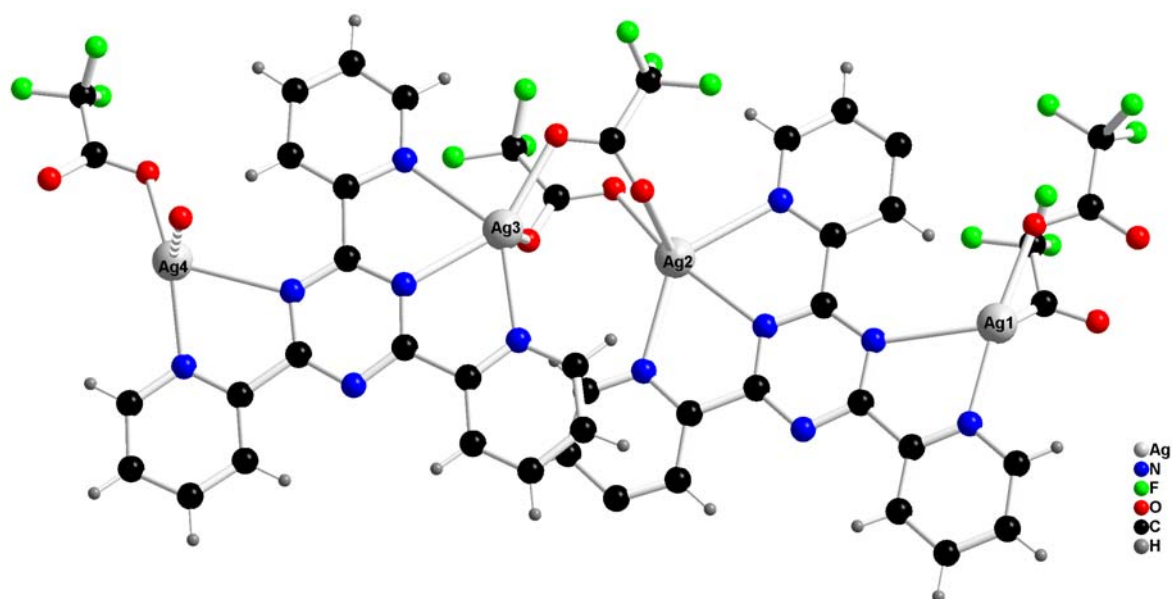
### 3.1.3 Kristallstruktur von catena(bis-2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin( $\mu_2$ -trifluoracetato)-tetrasilber(I)monohydrat, $\infty\{[\text{Ag}_4(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})_2(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)_4](\text{H}_2\text{O})\}$ (2)

$\infty\{[\text{Ag}_4(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})_2(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)_4](\text{H}_2\text{O})\}$  (2) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit  $a = 1073,0(2)$  pm,  $b = 1510,4(3)$  pm,  $c = 1644,5(4)$  pm,  $\alpha = 80,78(2)^\circ$ ,  $\beta = 72,68(3)^\circ$ ,  $\gamma = 89,70(2)^\circ$  und  $Z = 2$ . Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.3.



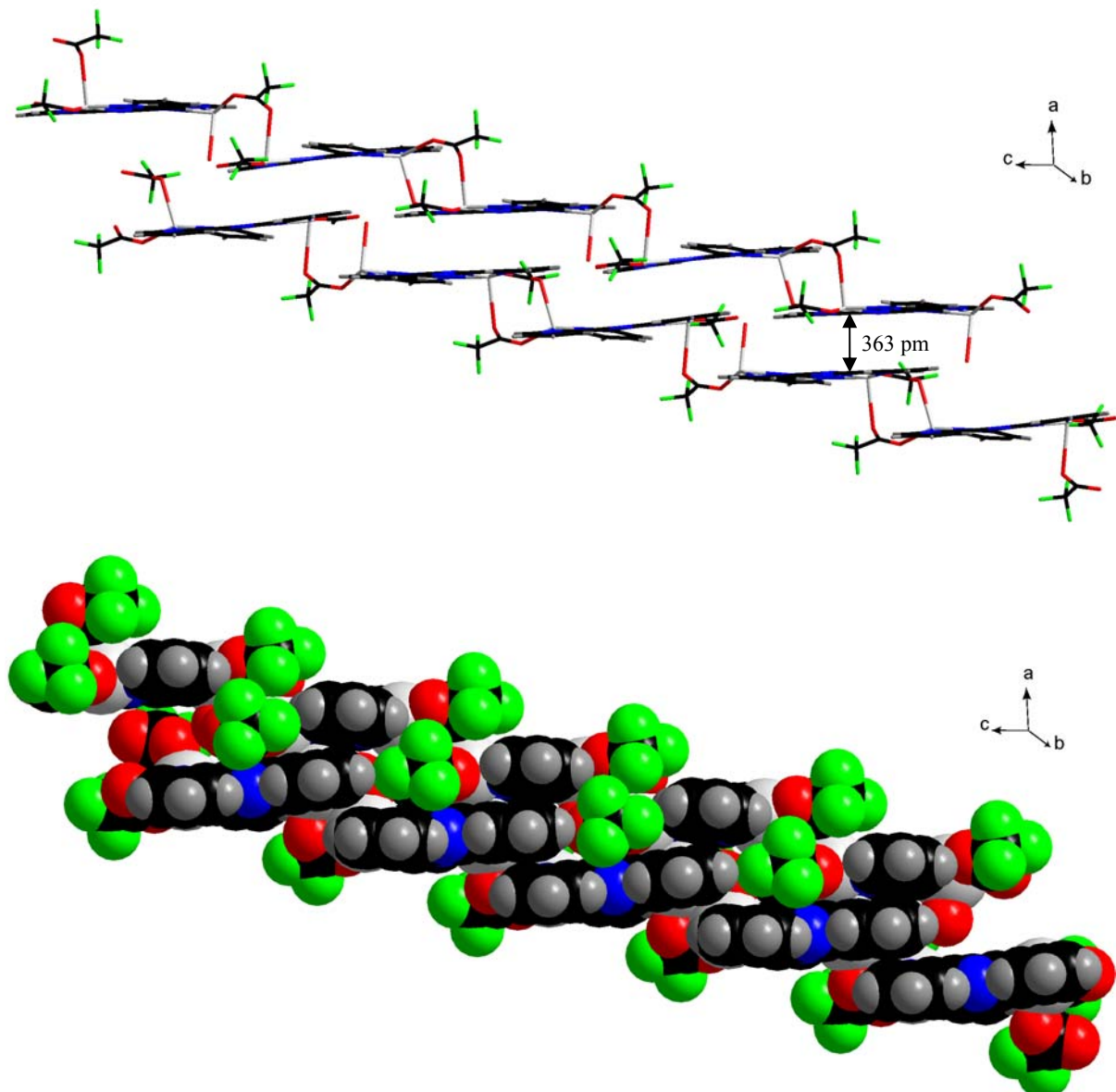
**Abbildung 3.5:** Projektion der Struktur von (2) mit Blickrichtung entlang [100].

In (2) gibt es vier kristallographisch verschiedene Silberatome, die an zwei Tpt-Liganden koordinieren. Ag1 und Ag4 sind zweifach und Ag2 und Ag3 dreifach an ein Tpt-Ligandenmolekül koordiniert, die über zwei Trifluoracetationen miteinander verbrückt werden. Die monomeren Einheiten werden durch die  $\mu_2$ -Koordination von Trifluoracetationen zu unendlichen „molekularen Treppen“ verknüpft (Abb. 3.6).



**Abbildung 3.6:** Ansicht einer monomeren Einheit des Polymers von (2).

Die Koordinationsgeometrie der vierfach verknüpften Ag-Zentren ist verzerrt tetraedrisch (Ag1-N1 = 264,7(5) pm, Ag1-N3 = 222,3(7) pm, Ag1-O1 = 220,9(6) pm, Ag1-O8 = 274,0(3) pm) und die der fünffach verknüpften verzerrt tetragonal-pyramidal (Ag2-N2 = 238,6(7) pm, Ag2-N4 = 253,1(9) pm, Ag2-N = 247,0(3) pm, Ag2-O = 225,3(7) pm und Ag2-O7 = 276,0(2) pm). Analog koordinieren Ag3- und Ag4-Zentren, an Ag4 koordiniert zusätzlich noch ein Wassermolekül (Ag4-O9 = 252,2(9) pm). Die „unendlichen molekularen Treppen“ verlaufen parallel zueinander, so dass sie sich nahe genug kommen (ca. 363 pm) und  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den „molekularen Treppen“ bilden (Abb. 3.7). Betrachtet man die Struktur entlang der a-Achse, so sieht man die parallel verlaufenden Bänder, die entlang der Zelldiagonale wachsen. Die Bänder wachsen in entgegengesetzte Richtungen, was man deutlich auch an die Art der Koordination der Trifluoracetationen sehen kann. Wie man in Abb. 3.6 sehen kann, koordinieren die Trifluoracetation nur auf einer Seite einer „molekularen Treppe“, hingegen sieht man in Abb. 3.5, dass die Trifluoracetationen auf beiden Seiten innerhalb eines Bandes koordinieren, also wachsen die „molekularen Treppen“ in entgegengesetzter Richtung, ohne dass starke molekulare Wechselwirkungen zwischen den Schichten und Trifluoracetationen aufzutreten (Abb.3.7).



**Abbildung 3.7:** Darstellungen des treppenförmigen Koordinationspolymers von (2).

Weiterhin spielen die Wasserstoffbrückenbindungen eine wesentliche Rolle zur Stabilisierung der Schichten und somit zur Stabilisierung der gesamten Kristallstruktur. Im Gegensatz zu (1) treten in (2) wesentlich mehr Wasserstoffbrückenbindungen auf und zwar zwischen den Bändern, die ihrerseits auch die Form des Kristalls beeinflussen.

Die Ag-N-Abstände sind unterschiedlich lang und liegen zwischen 222,3(7) pm und 260,0(8) pm (Tabelle 3.4).



**Tabelle 3.3:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\infty\{[\text{Ag}_4(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})_2(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)_4] \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ (2)}$ , Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\{[\text{Ag}_4(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})_2(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)_4](\text{H}_2\text{O})\}$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 1073,0(2) b = 1510,4(3) c = 1644,5(4)
Winkel/ °	$\alpha = 80,78(2)$ $\beta = 72,68(3)$ $\gamma = 89,70(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	2508,9(9)
Z	2
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	1524,23
Messtemperatur / K	293
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	2,018
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	1,65
F(000)	1480
Messbereich / °	$2 \leq 2\theta \leq 56$
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 12$ $-19 \leq k \leq 20$ $-21 \leq l \leq 21$
Anzahl der Bilder	120
Detektorabstand / mm;	100
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	11181
Zahl der unabhängigen Reflexe	5693
Zahl der verfeinerten Parameter;	737
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,1008$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,1479$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,2704$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,3047$

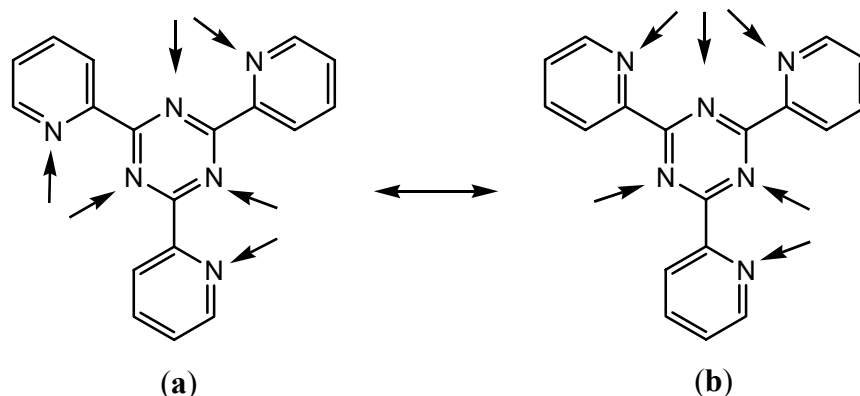
$$a) R(F) = \frac{\sum \|F_o - |F_c|\|}{\sum |F_o|}; \quad b) wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}};$$

**Tabelle 3.4:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° zwischen Atomen von  $\infty\{[\text{Ag}_4(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})_2(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)_4](\text{H}_2\text{O})\}$  (**2**), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-O(1)	2,209(6)	O(1)-Ag(1)-N(3)	170,2(3)
Ag(1)-N(3)	2,223(7)	O(6)-Ag(2)-N(2)	153,2(3)
Ag(2)-O(6)	2,253(7)	O(6)-Ag(2)-N(7)	118,7(3)
Ag(2)-N(2)	2,386(7)	N(2)-Ag(2)-N(7)	68,1(3)
Ag(2)-N(7)	2,463(9)	O(6)-Ag(2)-N(4)	100,7(3)
Ag(2)-N(4)	2,531(9)	N(2)-Ag(2)-N(4)	66,0(2)
Ag(3)-O(2)	2,278(9)	N(7)-Ag(2)-N(4)	133,9(2)
Ag(3)-N(10)	2,389(1)	O(2)-Ag(3)-N(10)	148,3(3)
Ag(3)-N(12)	2,422(1)	O(2)-Ag(3)-N(12)	140,2(3)
Ag(3)-N(11)	2,563(9)	N(10)-Ag(3)-N(12)	68,1(3)
Ag(4)-N(5)	2,238(1)	O(2)-Ag(3)-N(11)	84,4(3)
Ag(4)-O(7)	2,280(1)	N(10)-Ag(3)-N(11)	65,7(3)
Ag(4)-O(9)	2,522(9)	N(12)-Ag(3)-N(11)	133,9(3)
Ag(4)-N(9)	2,600(1)	N(5)-Ag(4)-O(7)	146,9(5)
N(1)-C(9)	1,336(1)	N(5)-Ag(4)-O(9)	109,7(3)
N(1)-C(10)	1,338(1)	O(7)-Ag(4)-O(9)	103,1(4)
N(2)-C(8)	1,324(1)	N(5)-Ag(4)-N(9)	69,7(3)
N(2)-C(9)	1,326(1)	O(7)-Ag(4)-N(9)	116,0(4)
N(3)-C(5)	1,336(1)	O(9)-Ag(4)-N(9)	89,4(3)
N(3)-C(22)	1,349(1)	C(8)-N(2)-Ag(2)	120,2(6)
N(4)-C(1)	1,329(1)	C(9)-N(2)-Ag(2)	123,4(6)
N(4)-C(25)	1,344(1)	C(5)-N(3)-C(22)	118,6(8)
N(5)-C(11)	1,344(3)	C(5)-N(3)-Ag(1)	123,8(6)
N(5)-C(14)	1,362(2)	C(22)-N(3)-Ag(1)	117,3(6)
N(6)-C(10)	1,343(1)	C(1)-N(4)-C(25)	118,5(8)
N(6)-C(8)	1,349(1)	C(1)-N(4)-Ag(2)	117,3(6)
N(7)-C(6)	1,297(2)	C(25)-N(4)-Ag(2)	123,4(6)
N(7)-C(15)	1,343(1)	C(11)-N(5)-C(14)	119,2(1)
N(8)-C(2)	1,339(1)	C(11)-N(5)-Ag(4)	122,4(7)
N(8)-C(4)	1,338(1)	C(14)-N(5)-Ag(4)	117,9(9)
N(9)-C(2)	1,348(1)	C(10)-N(6)-C(8)	114,6(7)
N(9)-C(7)	1,352(1)	C(6)-N(7)-C(15)	118,3(9)
N(10)-C(4)	1,321(1)	C(6)-N(7)-Ag(2)	124,4(7)
N(10)-C(7)	1,342(1)	C(15)-N(7)-Ag(2)	117,3(6)
N(11)-C(16)	1,355(1)	C(2)-N(8)-C(4)	114,6(8)
N(11)-C(43)	1,356(2)	C(2)-N(9)-C(7)	114,2(8)
N(12)-C(34)	1,319(1)	C(2)-N(9)-Ag(4)	110,3(6)
N(12)-C(24)	1,353(2)	C(7)-N(9)-Ag(4)	135,0(6)

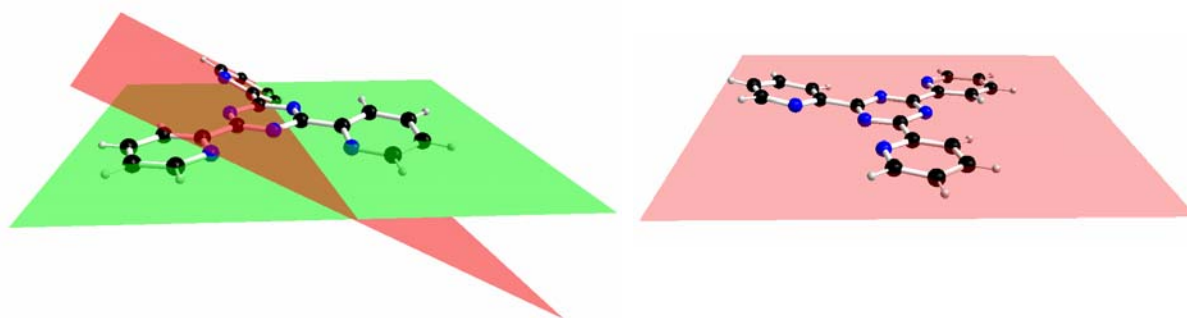
### 3.1.4 Diskussion der Trends für Silber(I)-salzen mit 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin-Liganden

Der planare Tpt-Ligand weist eine symmetrische und eine asymmetrische Anordnung von drei zweizähligen sowie einer dreizähligen, einer zweizähligen und einer einzähligen Koordination (Schema 1(a) und (b)) auf. Man kann davon ausgehen, dass Silberzentren fest und in vorhersagbarer Weise gebunden werden, da alle zur Koordination befähigten Stellen denen in den klassischen chelatbildenden Verbindungen 2,2'-Bipyridin [53]-[57] und 1,10-Phenantrolin sehr ähnlich sind [58]-[59]. Zwar wurde Tpt schon mit Silbernitrat eingesetzt und daraus Teststreifen zum Nachweis von Chlor in Schwimmbädern und Trinkwasser entwickelt [37], aber der Komplex wurde röntgenographisch nicht untersucht. Unser Interesse lag in der Herstellung von weiteren Silberkomplexen mit Tpt und deren röntgenographische und spektroskopische Untersuchung.



**Schema 1:** Verschiedene Formen der Ligandenisomerie von Tpt.

Weiterhin spielen die Diederwinkel von Tpt eine wesentliche Rolle für die Struktur und die Topologie der Koordination. Wie man in Abb. 3.8 (links) sehen kann, weicht der 2-Pyridylsubstituent in Verbindung (1) um  $30,9^\circ$  aus der Ebene aus und kann damit einzählige mit seinem Stickstoffatom an ein weiteres Silberzentrum koordinieren. In Verbindung (2) liegen hingegen alle 2-Pyridylsubstituenten in einer Ebene (Abb. 3.8 (rechts)). Auffällig ist ebenso die Ligandenisomerie des Tpt-Liganden, die die Koordinationsgeometrie der beiden Koordinationspolymere stark beeinflusst. Sowohl in (1) als auch in (2) dominiert das Ligandenisomer **b** (Schema 1) mit seinen dreizähligen und zweizähligen Koordinationsmöglichkeiten.



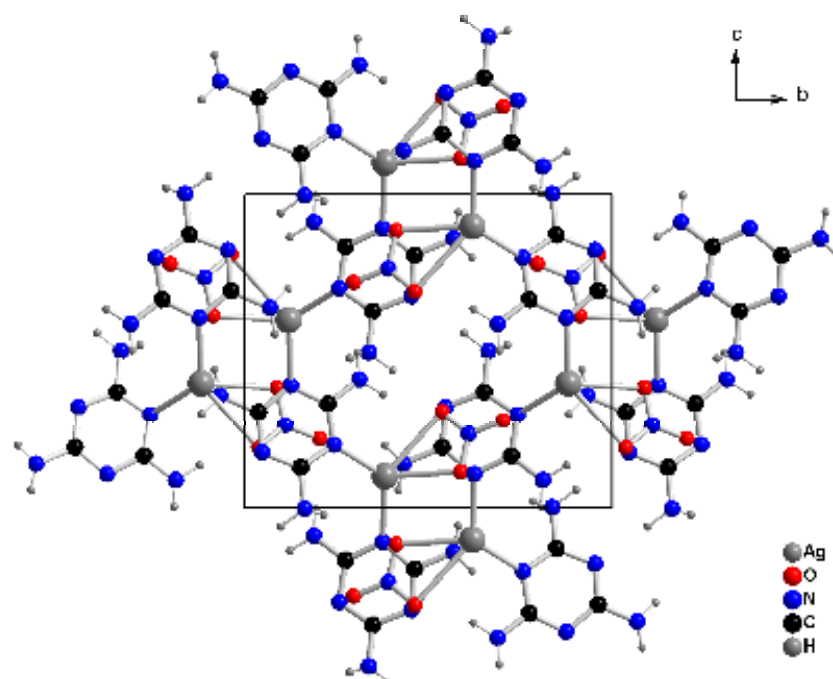
**Abbildung 3.8:** Darstellung der Ligandentopologie von Verbindung (1) (links) und (2) (rechts).

Ein besonders reizvoller Aspekt beim Verknüpfen von Liganden, die über zwei oder mehr Bindungsstellen verfügen, besteht darin, dass das Metallzentrum, wenn es durch zwei solcher Liganden gebunden wird, selbst als zweifach verknüpfender Knoten fungiert. Daher eröffnen Liganden wie Tpt zusammen mit geeigneten Metallzentren im Prinzip einen Zugang zu faszinierenden und wenig bekannten Koordinationspolymeren. Eine potentiell sehr interessante und nützliche Eigenschaft von Tpt ist sein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem, das möglicherweise für eine mühelose Übertragung von Elektronen zwischen den verbundenen Metallzentren sorgt. Eine solche Übertragung über ein ausgedehntes dreidimensionales Netz könnte zu ungewöhnlichen Eigenschaften führen. Besonders interessant sind die photophysikalischen Eigenschaften der Metall-Ligand-Ladungsübertragungschromophore, die in Komplexen mit 2,2'-Bipyridin und verwandten Liganden sowie in zwei- und mehrkernigen Komplexen aus Metallzentren unterschiedlicher Wertigkeit und verbrückenden Liganden mit Pyridin- und Pyrazinresten auftreten [38]. Dreidimensionale Koordinationspolymere aus Silberzentren in planaren verbrückenden Liganden mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystemen (wie Tpt) sollten einzigartige physikalische Eigenschaften aufweisen.

## 3.2 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin (Melamin) als Ligand für Silber(I)

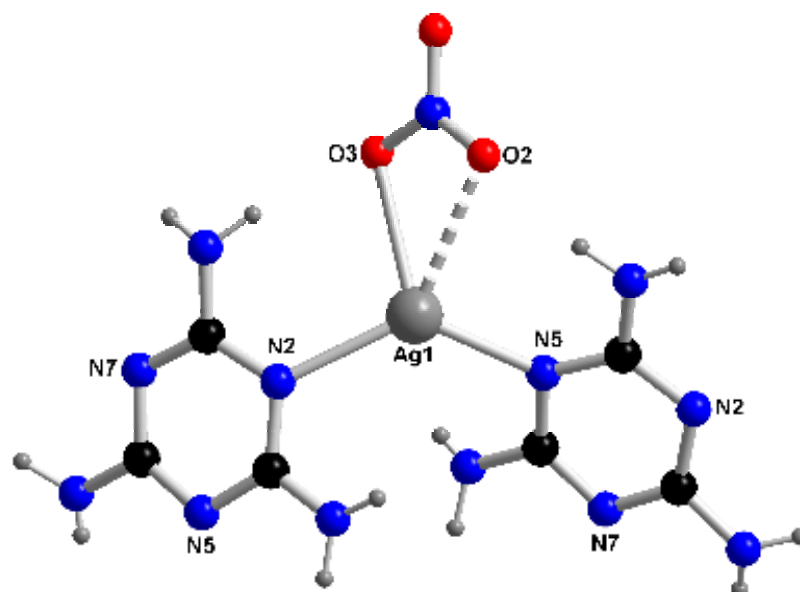
### 3.2.1 Kristallstruktur von Catena- $\mu^2$ -melamin-silber(I)nitrat, $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)]\text{NO}_3\}$ (**3**)

$\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)]\text{NO}_3\}$  (**3**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) mit  $a = 668,26(2)$  pm,  $b = 1176,65(3)$  pm,  $1028,95(3)$  pm,  $\beta = 101,23(2)^\circ$  und  $Z = 4$ . Abbildung 3.9 zeigt eine Darstellung der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.5 und Tabelle 3.6.

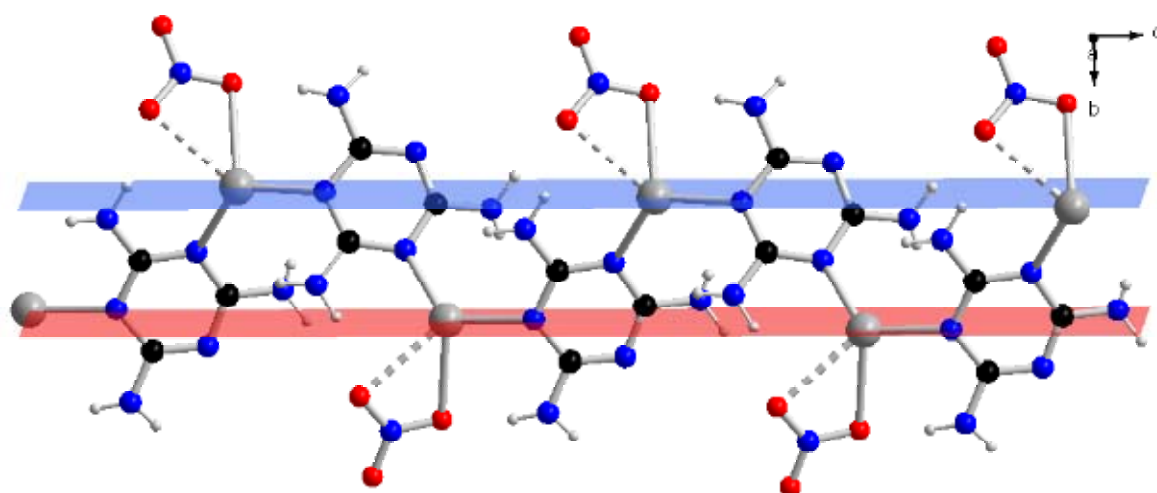


**Abbildung 3.9:** Darstellung der Elementarzelle von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)]\text{NO}_3\}$  (**3**) entlang  $[100]$ .

Das Koordinationspolymer (**3**) enthält eine zweidimensionale Kettenstruktur mit dreifach verknüpften Silberzentren. Die Koordinationsgeometrie der dreifach verknüpften Silberzentren ist verzerrt trigonal-planar mit unterschiedlichen Ag-N-Bindungsabständen ( $\text{Ag1-N5} = 225,1(6)$  pm,  $\text{Ag1-N2} = 228,9(5)$  pm,  $\text{Ag1-O3} = 257,8(7)$  pm und einem Bindungswinkel von  $\text{N2-Ag1-N5} = 126,6(6)^\circ$  (Abb. 3.10). Die Silberzentren werden durch die  $\mu_2$ -Koordination von Melaminliganden zu unendlichen Koordinationspolymeren verknüpft (Abb. 3.11). Die Silberzentren sind in zwei unterschiedlichen Ebenen innerhalb einer Kette koordiniert und somit bilden sie einen Abstand von 307,4 pm zwischen den beiden Schichten (Abb. 3.11).



**Abbildung 3.10:** Ansicht einer monomeren Einheit des Polymers von (3)



**Abbildung 3.11:** Darstellung der Verknüpfung innerhalb eines Koordinationspolymeren von (3).

Das Polymergerüst setzt sich aus zweidimensionalen, in c-Richtung verlaufenden Bändern zusammen. Die Nitrationen koordinieren ebenfalls an Silberzentren, wobei eine verzerrt trigonale Koordinationssphäre resultiert mit N-Ag-N Winkel von  $126,6(6)^\circ$  und O3-Ag-N2 =  $101,83^\circ$ , O3-Ag-N5 =  $119,13^\circ$ .

**Tabelle 3.5:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{Mel})]\text{NO}_3\}$  (**3**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\infty\{[\text{Ag}(\text{Mel})]\text{NO}_3\}$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 668,3(2) b = 1176,7(3) c = 1029,0(3)
Winkel/ °	$\beta = 101,23(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	793,7(4)
Z	4
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	296,02
Messtemperatur / K	293
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	2,477
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	2,54
F(000)	576
Messbereich / °	$2 \leq 2\theta \leq 59$
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 7$ $-16 \leq k \leq 16$ $-14 \leq l \leq 14$
Anzahl der Bilder	100
Detektorabstand / mm;	100
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	2189
Zahl der unabhängigen Reflexe	1127
Zahl der verfeinerten Parameter;	152
Gütefaktoren für n Reflexe mit	
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0479$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,1116$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,1086$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,870$

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

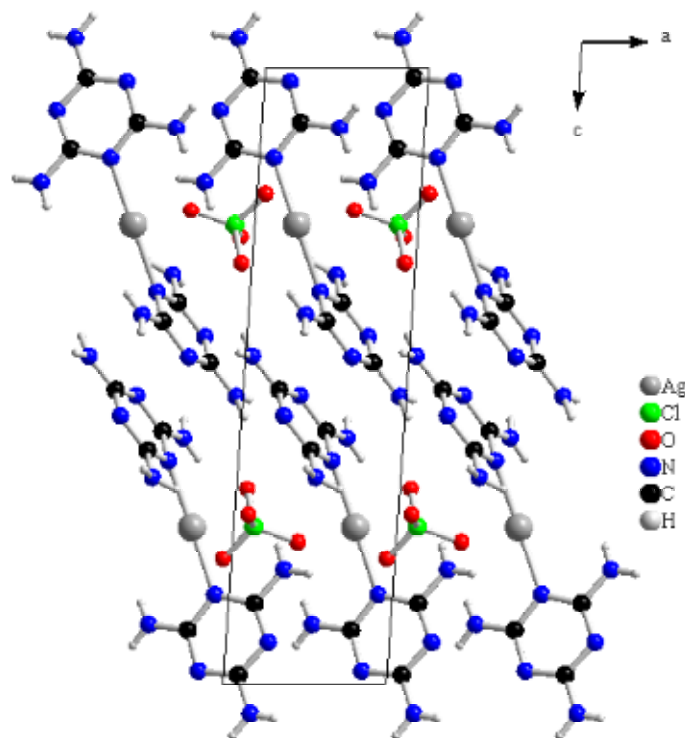
**Abbildung 3.6:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° zwischen Atomen von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{Mel})]\text{NO}_3\}$  (3) Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-N(5)	2,256(5)	N(5)-Ag(1)-N(2)	126,59(1)
Ag(1)-N(2)	2,290(4)	N(5)-Ag(1)-O(3)	119,13(1)
Ag(1)-O(3)	2,576(6)	N(2)-Ag(1)-O(3)	101,83(1)
O(1)-N(1)	1,232(7)	N(1)-O(3)-Ag(1)	101,4(4)
O(2)-N(1)	1,237(7)	O(1)-N(1)-O(2)	120,3(6)
O(3)-N(1)	1,256(7)	O(1)-N(1)-O(3)	119,8(6)
N(2)-C(1)	1,349(7)	O(2)-N(1)-O(3)	119,8(6)
N(2)-C(2)	1,354(7)	C(1)-N(2)-C(2)	115,1(4)
N(3)-C(2)	1,352(8)	C(1)-N(2)-Ag(1)	120,3(3)
N(4)-C(3)	1,344(7)	C(2)-N(2)-Ag(1)	120,2(4)
N(5)-C(3)	1,347(8)	C(3)-N(5)-C(1)	115,2(5)
N(5)-C(1)	1,360(6)	C(3)-N(5)-Ag(1)	118,4(4)
N(6)-C(1)	1,316(8)	C(1)-N(5)-Ag(1)	122,7(4)
N(7)-C(2)	1,326(7)	C(2)-N(7)-C(3)	114,8(5)
N(7)-C(3)	1,341(8)	N(6)-C(1)-N(2)	118,1(5)
		N(7)-C(2)-N(3)	117,5(6)
		N(7)-C(2)-N(2)	125,5(6)
		N(3)-C(2)-N(2)	117,1(5)
		N(7)-C(3)-N(4)	114,9(6)

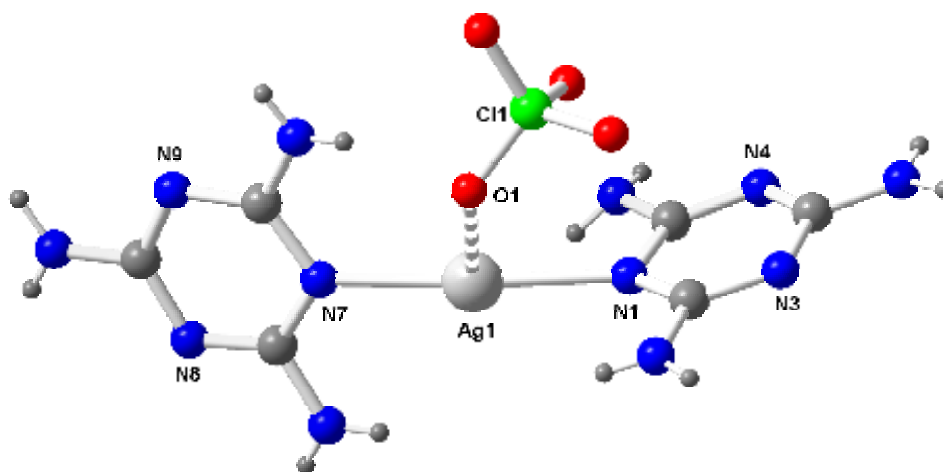


### 3.2.2 Kristallstruktur von Bis(melamin)-silber(I)-perchlorat, $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{ClO}_4$ (4)

$[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{ClO}_4$  (4) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit  $a = 525,83(1)$  pm,  $b = 757,31(2)$  pm,  $c = 1918,90(1)$  pm,  $\alpha = 100,09(2)^\circ$ ,  $\beta = 90,58(2)^\circ$ ,  $\gamma = 108,18(2)^\circ$  und  $Z = 2$ . Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.7 und Tabelle 3.8. Abbildung 3.12 zeigt eine Darstellung der Elementarzelle entlang  $[010]$ .

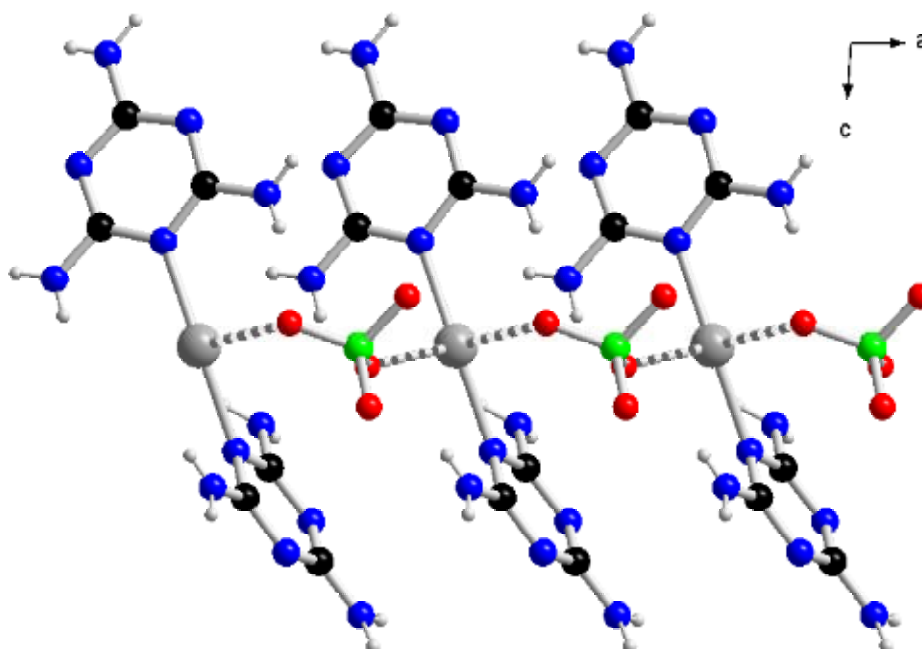


**Abbildung 3.12:** Darstellung der Elementarzelle von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{ClO}_4$  (4)



**Abbildung 3.13:** Darstellung eines  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{ClO}_4$ -„Moleküls“

Die Struktur von (4) besteht aus einer Packung von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{ClO}_4$ -Molekülen, wie in Abbildung 3.13 gezeigt. Das Silberzentrum ist von zwei Melaminliganden linear umgeben. Die Ag-N-Abstände betragen  $\text{Ag1-N1} = 218,9(2)$  pm und  $\text{Ag1-N7} = 217,1(2)$  pm; Es wird ein Winkel  $\text{N7-Ag1-N1}$  von  $167,72(1)^\circ$  eingeschlossen.



**Abbildung 3.14:** Darstellung der Verknüpfung über Perchlorationen zu Schichten in  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{ClO}_4$  (4)

Die Ag-O-Bindungsabstände sind relativ lang (Ag-O = 280 pm), liegen hingegen innerhalb des Bereichs einer van der Waals-Radius. Dennoch verbrücken die Perchlorationen die linear koordinierten Silber-Melamin-Einheiten miteinander und daraus resultiert eine Bandstruktur, die entlang der kristallographischen a-Achse verläuft (Abb. 3.14).

**Tabelle 3.7:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{ClO}_4$  (**4**), Standardabweichungen in Klammern.

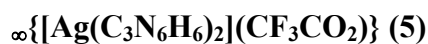
Summenformel	$[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{ClO}_4$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 525,83(1) b = 757,31(2) c = 1918,9(3)
Winkel/ °	$\alpha = 100,09(2)$ $\beta = 90,58(2)$ $\gamma = 108,18(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	713,0(2)
Z	2
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	459,60
Messtemperatur / K	293
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1 (Nr. 2)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	2,141
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	1,649
F(000)	456
Messbereich / °	$2 \leq 2\theta \leq 59$
Indexbereich	$-6 \leq h \leq 6$ $-9 \leq k \leq 9$ $-25 \leq l \leq 25$
Anzahl der Bilder	100
Detektorabstand / mm;	100
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	8161
Zahl der unabhängigen Reflexe	2784
Zahl der verfeinerten Parameter;	265
Gütefaktoren für n Reflexe mit	
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0291$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,0360$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,0858$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,1023$

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

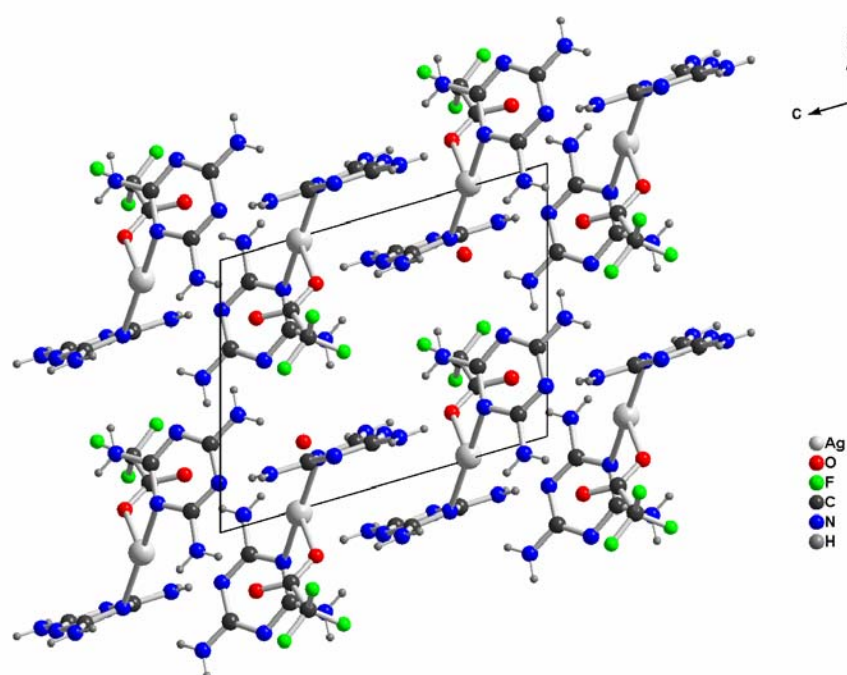
**Tabelle 3.8:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° zwischen Atomen von [Ag(C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (**4**), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-N(7)	2,171(2)	N(7)-Ag(1)-N(1)	167,72(1)
Ag(1)-N(1)	2,189(2)	O(2)-Cl(1)-O(4)	109,1(3)
Cl(1)-O(2)	1,421(3)	O(2)-Cl(1)-O(1)	110,7(2)
Cl(1)-O(4)	1,427(3)	O(4)-Cl(1)-O(1)	108,57(2)
Cl(1)-O(1)	1,435(3)	O(2)-Cl(1)-O(3)	110,7(3)
Cl(1)-O(3)	1,438(3)	O(4)-Cl(1)-O(3)	108,1(3)
N(1)-C(2)	1,353(4)	O(1)-Cl(1)-O(3)	109,6(2)
N(1)-C(1)	1,367(4)	C(2)-N(1)-C(1)	114,1(2)
N(2)-C(1)	1,333(4)	C(2)-N(1)-Ag(1)	118,24(2)
N(3)-C(1)	1,346(4)	C(1)-N(1)-Ag(1)	125,3(2)
N(3)-C(3)	1,350(4)	C(1)-N(3)-C(3)	115,4(2)
N(4)-C(2)	1,336(4)	C(2)-N(4)-C(3)	115,0(3)
N(4)-C(3)	1,351(3)	C(4)-N(7)-C(5)	114,6(2)
N(5)-C(3)	1,326(4)	C(4)-N(7)-Ag(1)	120,9(2)
N(6)-C(2)	1,355(4)	C(5)-N(7)-Ag(1)	123,4(2)
N(7)-C(4)	1,352(4)	C(4)-N(8)-C(6)	114,5(3)
N(7)-C(5)	1,367(4)	C(6)-N(9)-C(5)	115,4(3)
N(8)-C(4)	1,338(4)	N(2)-C(1)-N(3)	116,6(3)
N(8)-C(6)	1,351(4)	N(2)-C(1)-N(1)	118,8(3)
N(9)-C(6)	1,341(4)	N(3)-C(1)-N(1)	124,6(3)
N(9)-C(5)	1,347(3)	N(4)-C(2)-N(1)	125,9(2)
N(10)-C(5)	1,330(4)	N(4)-C(2)-N(6)	116,7(3)
N(11)-C(6)	1,335(4)	N(1)-C(2)-N(6)	117,3(3)
N(12)-C(4)	1,348(4)	N(5)-C(3)-N(3)	117,9(3)
		N(5)-C(3)-N(4)	117,3(3)
		N(3)-C(3)-N(4)	124,8(3)
		N(8)-C(4)-N(12)	116,4(3)
		N(8)-C(4)-N(7)	125,7(3)
		N(12)-C(4)-N(7)	117,8(3)
		N(10)-C(5)-N(9)	117,6(3)
		N(10)-C(5)-N(7)	118,2(3)
		N(9)-C(5)-N(7)	124,1(3)
		N(11)-C(6)-N(9)	118,0(3)
		N(11)-C(6)-N(8)	116,5(3)
		N(9)-C(6)-N(8)	125,6(3)

### 3.2.3 Kristallstruktur von Bis(melamin)-silber(I)-trifluoracetat

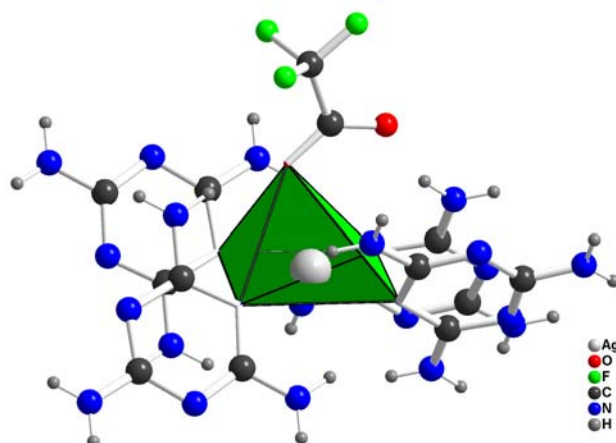


Die Verbindung  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2](\text{CF}_3\text{COO})\}$  (5) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit  $a = 889,64(3)$  pm,  $b = 886,10(3)$  pm,  $c = 1169,27(3)$  pm,  $\alpha = 103,09(1)^\circ$ ,  $\beta = 109,91(3)^\circ$ ,  $\gamma = 96,60(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ . Abbildung 3.15 zeigt eine Darstellung der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.9 und Tabelle 3.10.



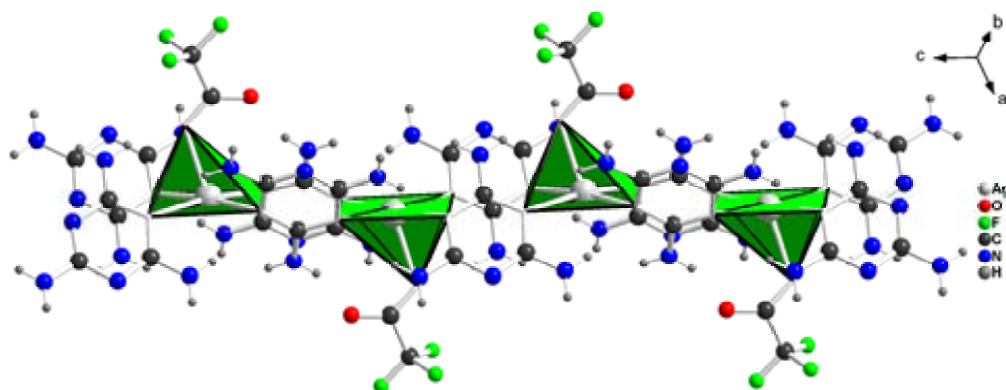
**Abbildung 3.15:** Projektion der Elementarzelle von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2](\text{CF}_3\text{COO})\}$  entlang  $[100]$

$\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2](\text{CF}_3\text{COO})\}$  (5) hat die in Abbildung 3.16 wiedergegebene Struktur, in der vier Melaminliganden über die Ringstickstoffatome quadratisch-planar und ein Trifluoroacetatanion über das Sauerstoffatom an das Silberzentrum koordiniert und somit zusammen eine verzerrte quadratische Pyramide ergibt.



**Abbildung 3.16:** Molekülstruktur von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2](\text{CF}_3\text{COO})\}$  (5)

In diesem Koordinationspolymeren beobachtet man zwei kürzere ( $\text{Ag1-N1} = 229,7(3)$  pm und  $\text{Ag1-N6} = 232,9(3)$  pm) und zwei längere ( $\text{Ag1-N4} = 277,9(7)$  pm und  $\text{Ag1-N8} = 285,7(4)$  pm) Ag-N-Abstände, hingegen sind die Bindungswinkel nahezu gleich ( $\text{N1-Ag1-N6} = 172,3(2)^\circ$ ,  $\text{N4-Ag1-N8} = 172,1(1)^\circ$ ). Das Polymergerüst setzt sich aus dreidimensionalen, in c-Richtung verlaufenden Bändern zusammen, in denen die Trifluoracetationen oberhalb und unterhalb der Koordinationssphäre an Silberzentren koordinieren und somit ordnen sich die quadratischen Pyramiden oberhalb und unterhalb der Koordinationssphäre an.



**Abbildung 3.17:** Darstellung eines einzelnen Bandes von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2](\text{CF}_3\text{COO})\}$  (5).

**Tabelle 3.9:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2](\text{CF}_3\text{COO})\}$  (**5**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2](\text{CF}_3\text{COO})\}$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 889,6(3) b = 886,1(2) c = 1169,3(3)
Winkel / °	$\alpha$ = 109,91(3) $\beta$ = 109,91(3) $\gamma$ = 96,59(3)
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	825,4(4)
Z	2
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	489,17
Messtemperatur / K	293
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda$ = 71,07 pm
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1 (Nr. 2)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	1,968
Absorptionskoeffizient, $\mu$ / $\text{cm}^{-1}$	1,296
F(000)	484
Messbereich / °	$2 \leq 2\theta \leq 59$
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-11 \leq k \leq 11$ $-13 \leq l \leq 13$
Anzahl der Bilder	100
Detektorabstand / mm;	100
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	9089
Zahl der unabhängigen Reflexe	3355
Zahl der verfeinerten Parameter	241
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0485$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,1319$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,0988$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,1510$

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

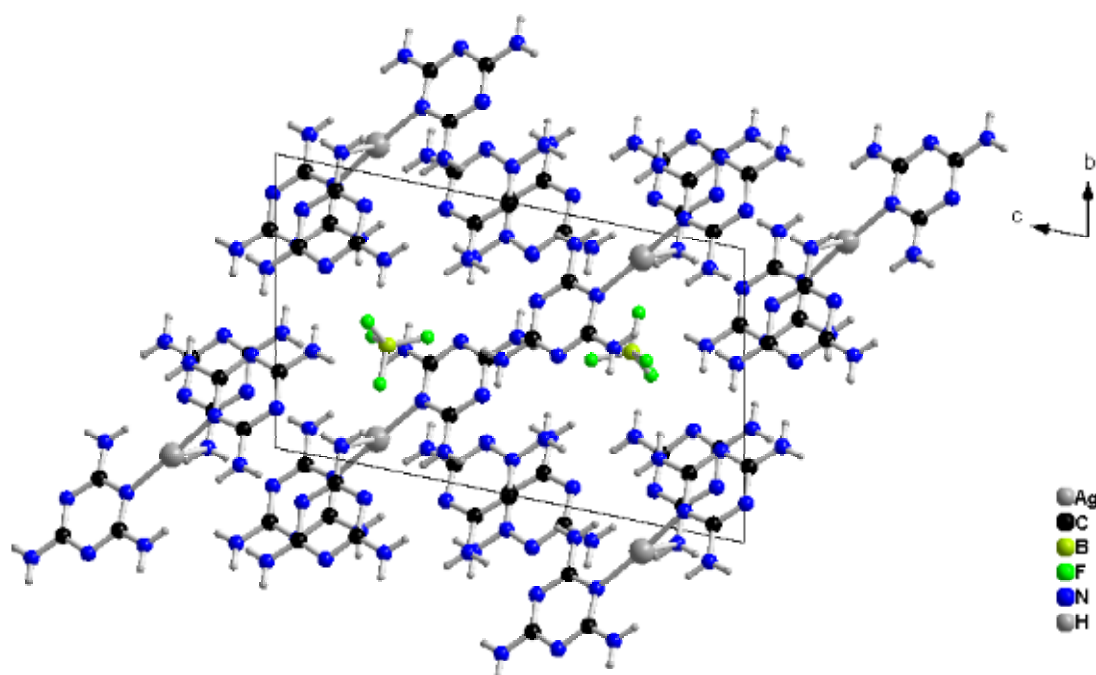
**Tabelle 3.10:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° zwischen Atomen von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2](\text{CF}_3\text{COO})\}$  (**5**), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-N(1)	2,297(7)	N(1)-Ag(1)-N(6)	172,3(2)
Ag(1)-N(6)	2,329(7)	N(1)-Ag(1)-O(2)	102,0(1)
Ag(1)-O(2)	2,457(6)	N(6)-Ag(1)-O(2)	84,82(2)
O(1)-C(8)	1,225(11)	C(8)-O(2)-Ag(1)	119,3(6)
O(2)-C(8)	1,233(11)	N(7)-C(1)-N(6)	117,6(7)
F(1)-C(5)	1,300(11)	N(7)-C(1)-N(8)	117,5(7)
F(2)-C(5)	1,311(12)	N(6)-C(1)-N(8)	124,9(7)
F(3)-C(5)	1,265(12)	N(4)-C(2)-N(3)	118,0(7)
C(1)-N(7)	1,329(9)	N(4)-C(2)-N(1)	125,1(7)
C(1)-N(6)	1,337(10)	N(3)-C(2)-N(1)	116,9(7)
C(1)-N(8)	1,343(10)	N(11)-C(3)-N(5)	117,6(8)
C(2)-N(4)	1,328(10)	N(11)-C(3)-N(4)	116,9(8)
C(2)-N(3)	1,344(10)	N(5)-C(3)-N(4)	125,4(8)
C(2)-N(1)	1,355(10)	N(9)-C(4)-N(5)	118,1(7)
C(3)-N(11)	1,325(11)	N(9)-C(4)-N(1)	117,4(7)
C(3)-N(5)	1,334(11)	N(5)-C(4)-N(1)	124,5(8)
C(3)-N(4)	1,349(10)	F(3)-C(5)-F(1)	105,9(1)
C(4)-N(9)	1,333(11)	F(3)-C(5)-F(2)	106,9(9)
C(4)-N(5)	1,340(10)	F(1)-C(5)-F(2)	104,5(9)
C(4)-N(1)	1,352(9)	F(3)-C(5)-C(8)	112,9(8)
C(5)-C(8)	1,514(2)	F(1)-C(5)-C(8)	112,1(8)
C(6)-N(10)	1,331(1)	F(2)-C(5)-C(8)	113,9(9)
C(6)-N(2)	1,335(1)	N(10)-C(6)-N(2)	116,5(7)
C(6)-N(8)	1,348(2)	N(10)-C(6)-N(8)	117,3(7)
C(7)-N(12)	1,325(1)	N(2)-C(6)-N(8)	126,2(7)
C(7)-N(2)	1,349(1)	N(12)-C(7)-N(2)	117,8(7)
C(7)-N(6)	1,350(1)	N(12)-C(7)-N(6)	116,6(7)
		N(2)-C(7)-N(6)	125,5(7)
		O(1)-C(8)-O(2)	130,1(8)
		O(1)-C(8)-C(5)	117,3(8)
		O(2)-C(8)-C(5)	112,5(9)
		C(4)-N(1)-C(2)	114,6(6)
		C(4)-N(1)-Ag(1)	119,5(5)
		C(2)-N(1)-Ag(1)	116,7(5)
		C(6)-N(2)-C(7)	113,6(7)
		C(2)-N(4)-C(3)	114,8(7)



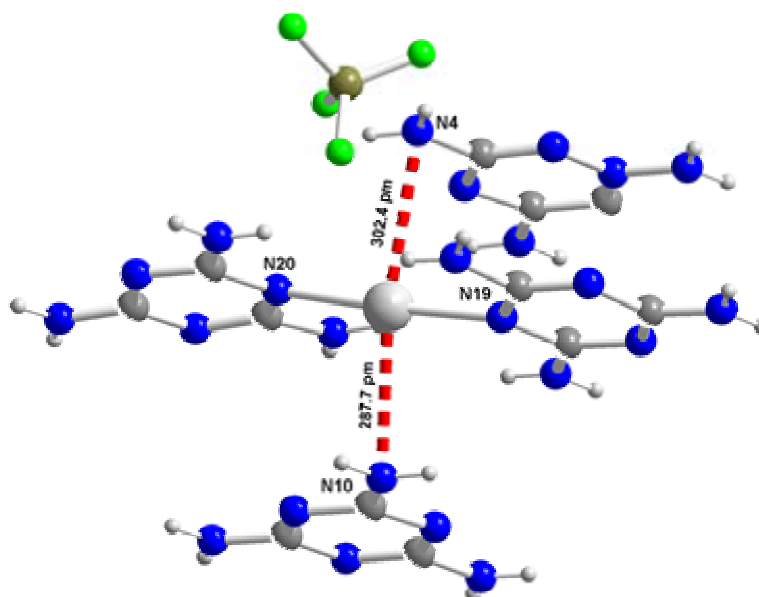
### 3.2.4 Kristallstruktur von Bis(melamin)-silber(I)-tetrafluoroborat, [Ag(C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>(C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (6)

Die Verbindung [Ag(C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>(C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (6) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit  $a = 798,37(1)$  pm,  $b = 1050,22(2)$  pm,  $c = 1627,37(2)$  pm,  $\alpha = 75,51(1)^\circ$ ,  $\beta = 79,27(1)^\circ$ ,  $\gamma = 69,14(1)^\circ$ ,  $Z = 2$ . Abbildung 3.18 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.11 und Tabelle 3.12.



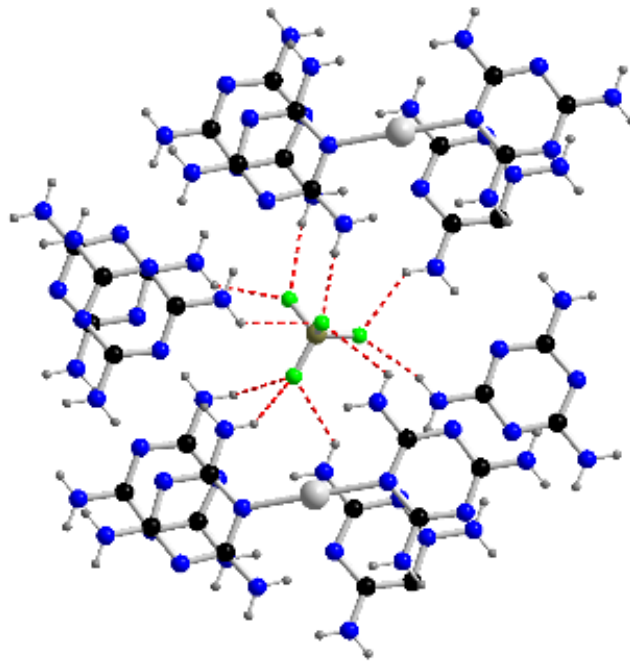
**Abbildung 3.18:** Darstellung der Elementarzelle von [Ag(C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>(C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (6) entlang [100]

Zwei Melaminliganden sind linear über ihre Ringstickstoffatome an einem Silberatom koordiniert. Die Bindungsabstände ( $\text{Ag1-N19} = 213,5(2)$  pm und  $\text{Ag1-N20} = 213,9(2)$  pm) sind gleich und im Vergleich mit den oben beschriebenen Silbermelaminkomplexen relativ kurz. Der Bindungswinkel zwischen zwei Melaminliganden beträgt  $\text{N19-Ag1-N20} = 176,5(1)^\circ$  (Abb. 3.19). Weiterhin sind zwei neutrale Melaminliganden oberhalb und unterhalb der Koordinationssphäre angeordnet. Die Melaminliganden sind so angeordnet, dass ein Aminsubstituent in Richtung des Silberatoms positioniert ist und somit schwache van der Waals-Wechselwirkungen mit dem Silberzentren in einem Abstand von 287 bis 302 pm (in Abbildung 3.19 rot gekennzeichnet) eingehen können.



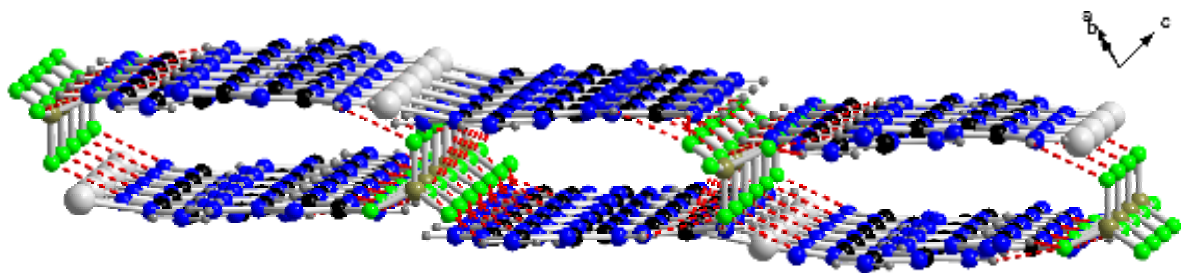
**Abbildung 3.19:** Darstellung eines  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{BF}_4(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2$ -Moleküls

Wasserstoffbrückenbindungen spielen für die molekulare Konformation, Aggregation und Funktion vieler chemischer Systeme eine große Rolle. Es ist meist schwer vorherzusagen, ob ein bestimmter Donor und ein bestimmter Acceptor in einem gegebenen System miteinander eine Wasserstoffbrücke bilden werden oder nicht. Man kann nur eine „globale“ Bildungswahrscheinlichkeit definieren, d.h. die Zahl der Wasserstoffbrücken, die im Prinzip hätten gebildet werden können. Die globale Bildungswahrscheinlichkeit ist ein wichtiger Parameter für die Beurteilung, ob eine bestimmte Art von Wasserstoffbrücken allgemeine Bedeutung hat oder nur ein exotischer Einzelfall ist. Nur wenn eine Wasserstoffbrücke eine einigermaßen hohe Bildungswahrscheinlichkeit hat, kann sie beim rationalen Entwurf von Kristallstrukturen verwendet werden. So im Fall von (6) spielen die Wasserstoffbrücken eine große Rolle zur Stabilisierung von Komplexen. In Abb. 3.18 sind der Übersichtlichkeit halber die Wasserstoffbrückenbindungen nicht dargestellt, tragen aber einen wesentlichen Beitrag zur Stabilisierung der nichtkoordinierten Melaminliganden bei. Hier findet man hauptsächlich F-H-Brücken, also Brücken zwischen Tetrafluoroborationen und  $\text{NH}_2$ -Substituenten der Melaminliganden. In Abbildung 3.20 ist dies deutlich durch gestrichelt rote Bindungslinien dargestellt. Die Abstände der Wasserstoffbrücken liegen von 209 pm bis 257 pm, es handelt sich also hier um typische Wasserstoffbrücken.



**Abbildung 3.20:** Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Melaminliganden und Tetrafluorborationen in (6).

Betrachtet man die in Abb. 3.20 dargestellte  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{BF}_4(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2$ -Struktur von (6) in einer anderen Richtung, so werden die Schichten ersichtlich, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Tetrafluorborationen und  $\text{NH}_2$ -Substituenten der Melaminliganden miteinander verknüpft werden. Die Schichteinheiten sind über gemeinsame F-H-Brückenbindungen zu einer unendlich langen Kette verbunden. Solch eine Kette mit offenen „Röhren“ unterscheidet sich wesentlich von den üblichen Ketten.



**Abbildung 3.21:** Darstellung zweier durch Wasserstoffbrückenbindungen (F...H) verbundener Schichten in (6)

**Tabelle 3.11:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{BF}_4(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2$  (**6**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{BF}_4(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 798,37(1) b = 1050,22(2) c = 1627,4(2)
Winkel / °	$\alpha$ = 75,511(1) $\beta$ = 79,272(2) $\gamma$ = 69,144(2)
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1227,4(3)
Z	2
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	699,23
Messtemperatur / K	293
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda$ = 71,07 pm
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1 (Nr. 2)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	1,892
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	0,912
F(000)	704
Messbereich / °	$2 \leq 2\theta \leq 59$
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 8$ $-13 \leq k \leq 13$ $-19 \leq l \leq 20$
Anzahl der Bilder	100
Detektorabstand / mm	100
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	5359
Zahl der unabhängigen Reflexe	4395
Zahl der verfeinerten Parameter	382
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0364$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,0476$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,0963$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,1013$

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

**Tabelle 3.12:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° zwischen Atomen von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{BF}_4(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2$  (**6**), Standardabweichungen in Klammern.

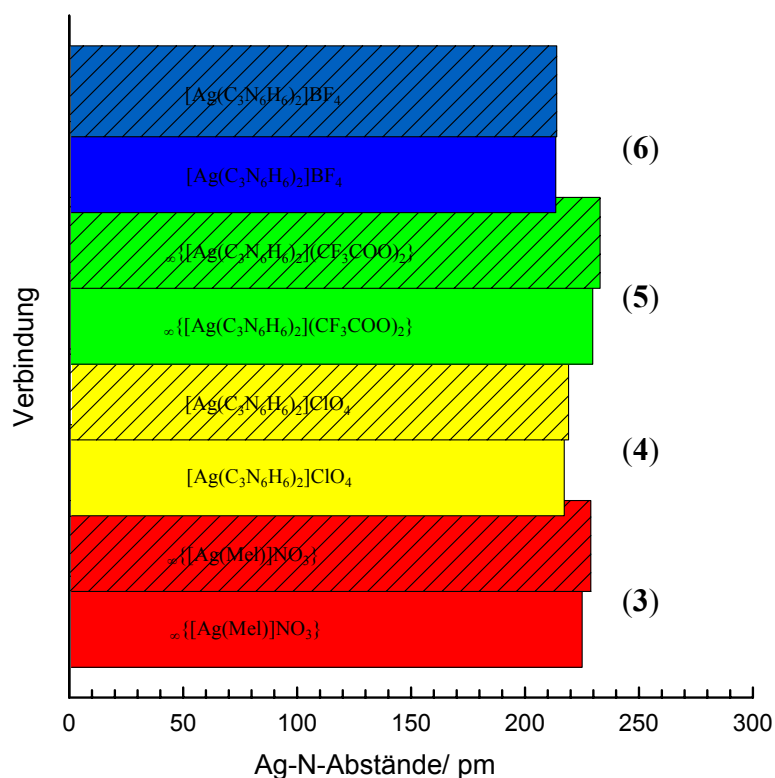
Ag(1)-N(20)	2,136(2)	N(20)-Ag(1)-N(19)	176,50(1)
Ag(1)-N(19)	2,139(2)	C(10)-C(1)-N(3)	116,9(3)
C(1)-C(10)	1,342(4)	C(10)-C(1)-N(1)	125,8(3)
C(1)-N(3)	1,350(4)	N(3)-C(1)-N(1)	117,2(3)
C(1)-N(1)	1,356(4)	N(24)-C(2)-N(7)	117,9(3)
C(2)-N(24)	1,325(4)	N(24)-C(2)-N(16)	116,9(3)
C(2)-N(7)	1,345(4)	N(7)-C(2)-N(16)	125,2(3)
C(2)-N(16)	1,358(4)	N(13)-C(3)-N(21)	117,4(2)
C(3)-N(13)	1,340(4)	N(13)-C(3)-N(11)	116,5(3)
C(3)-N(21)	1,348(4)	N(21)-C(3)-N(11)	126,1(3)
C(3)-N(11)	1,352(4)	N(21)-C(4)-N(12)	118,8(3)
C(4)-N(21)	1,341(4)	N(21)-C(4)-N(20)	124,7(3)
C(4)-N(12)	1,350(4)	N(12)-C(4)-N(20)	116,5(2)
C(4)-N(20)	1,356(4)	N(11)-C(5)-N(18)	117,4(2)
C(5)-N(11)	1,336(4)	N(11)-C(5)-N(20)	124,9(2)
C(5)-N(18)	1,345(4)	N(18)-C(5)-N(20)	117,6(2)
C(5)-N(20)	1,351(4)	N(16)-C(6)-N(23)	117,2(3)
C(6)-N(16)	1,326(4)	N(16)-C(6)-N(19)	125,8(3)
C(6)-N(23)	1,347(4)	N(23)-C(6)-N(19)	117,0(3)
C(6)-N(19)	1,351(4)	N(7)-C(7)-N(9)	117,7(3)
C(7)-N(7)	1,333(4)	N(7)-C(7)-N(19)	124,2(3)
C(7)-N(9)	1,337(4)	N(9)-C(7)-N(19)	118,0(3)
C(7)-N(19)	1,365(4)	N(17)-C(8)-N(1)	126,4(3)
C(8)-N(17)	1,345(4)	N(17)-C(8)-N(4)	116,7(3)
C(8)-N(1)	1,346(4)	N(1)-C(8)-N(4)	116,8(3)
C(8)-N(4)	1,353(4)	N(22)-C(9)-N(8)	117,2(3)
C(9)-N(22)	1,334(4)	N(22)-C(9)-N(14)	117,4(3)
C(9)-N(8)	1,346(4)	N(8)-C(9)-N(14)	125,3(3)
C(9)-N(14)	1,353(4)	N(6)-C(10)-C(1)	114,3(3)
B(1)-F(3)	1,362(4)	N(2)-C(11)-N(8)	116,9(3)
B(1)-F(2)	1,372(4)	F(3)-B(1)-F(2)	111,1(3)
B(1)-F(1)	1,392(4)	F(3)-B(1)-F(1)	109,4(3)
B(1)-F(4)	1,397(5)	F(2)-B(1)-F(1)	109,9(3)
		F(3)-B(1)-F(4)	109,7(3)
		F(2)-B(1)-F(4)	108,0(3)
		F(1)-B(1)-F(4)	108,7(3)

### 3.2.5 Diskussion der Trends für Silber(I)-salze mit Melamin- / (2,4,6-triamino-1,3,5-triazin)-Liganden

Melamin (2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin) ist aufgrund seiner drei Aminogruppen eine schwache Base und bildet leicht mit Säuren stabile, schwerlösliche Salze [39-43]. Melamin ist eine chemisch und thermisch sehr beständige Verbindung, die weder durch Säuren noch Basen zersetzt wird. Während die Strukturen von (3) und (4) beschrieben sind [76], [77], wurden sie erneut synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert, um die Struktur motive und die Koordinationsart besser mit (5) und (6) zu vergleichen und sie zu verstehen. Der Einfluss der Anionen auf die Struktur beruht auf der Koordinationsstärke der verwendeten Anionen. So z.B. sind Nitrat-Ionen in (3) stärker die gesamte Topologie beeinflussen. Nitrat-Ionen können bidentat an einem Silberzentrum koordinieren und somit die Bindungswinkel zwischen Silber-Zentren und Melamin-Liganden, aufgrund der sterischen Wechselwirkungen zwischen den Nitrat-Ionen und Melamin-Liganden, stark verkleinern (s. Tabelle 3.6). Demgegenüber gelten die Perchlorat-Ionen als relativ schwach-koordinierend, d.h. sie koordinieren nicht an Silber-Zentren oder gehen nur schwache van der Waals-Wechselwirkungen ein. In (4) sind die sterischen Wechselwirkungen wesentlich geringer, woraus ein großer Bindungswinkel und ein wesentlich kleinerer Silber-Stickstoff-Bindungsabstand resultieren ( $\text{Ag-N} = 217,1(2)$  pm,  $\text{N-Ag-N} = 167,72(1)^\circ$ , (s. Tabelle 3.8). Acetate bzw. Trifluoracetat-Ionen gelten als stärker koordinierend und weisen eine größere Vielfalt in ihren Verknüpfungsmustern auf. Neben der nicht so häufig beobachteten einzähnigen Koordination, bei der es nur zu einer Bindung eines Carboxylat-Sauerstoff-Atoms an das Zentralatom kommt, wird das Koordinationspolyeder um das Metallzentrum von zwei- bzw. dreizähnig koordinierenden funktionellen Gruppen dominiert. Bei zweizähnig angreifenden Liganden unterscheidet man je nach Art der Koordination zwischen zweizähnig-chelatisierenden Gruppen, bei denen beide Sauerstoff-Atome der Carboxylat-Gruppe an das gleiche Zentrum gebunden sind, und zweizähnig-verbrückenden Gruppen, welche mit jedem Sauerstoff-Atom an ein anderes Metallzentrum gebunden sind und diese miteinander verbrücken. Bei der dreizähnigen Koordination greifen die Sauerstoff-Atome der Carboxylat-Gruppe chelatisierend das Zentralatom an. Eines der Sauerstoff-Atome koordiniert dabei zusätzlich an ein benachbartes Metall-Zentrum. In (5) ist das Trifluoracetat-Ion einzähnig an das Silber-Zentrum koordiniert. Dabei ergeben sich Schichten aus quadratischen Pyramiden, die über weitere Melamin-Liganden zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft werden (s. Abb. 3.17). Im Gegensatz zu Nitrat-, Perchlorat- und Trifluoracetat-Ionen sind die Tetrafluorborat-Ionen schwach

koordinierend, bilden aber mit Amimo-Gruppen starke Wasserstoffbrücken. In (6) findet man isolierte, lineare Koordination mit kurzen Stickstoff-Silber-Bindungsabständen von 213,6 pm. Im Diagramm 1 sind die Bindungsabstände von (3), (4), (5) und (6) zusammengefasst. Auffällig ist, dass die Silber-Stickstoff-Bindungsabstände mit zunehmender Koordinationsstärke abnehmen. So koordinieren in  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)]\text{NO}_3\}$  (3) die Nitrat-Ionen stärker an das Silber-Zentrum und dabei findet man relativ lange Ag-N-Abstände. Umgekehrt ist es bei  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{BF}_4$  ( $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$ )<sub>2</sub> (6).

Das Tetrafluoroborat-Ion als schwach koordinierender Ligand bindet so gut wie gar nicht an das Silber-Zentrum und man findet dabei kürzere Ag-N-Bindungsabstände. Die Ag-N-Bindungsabstände in (4) und (5) liegen zwischen diese beiden Beispielen.

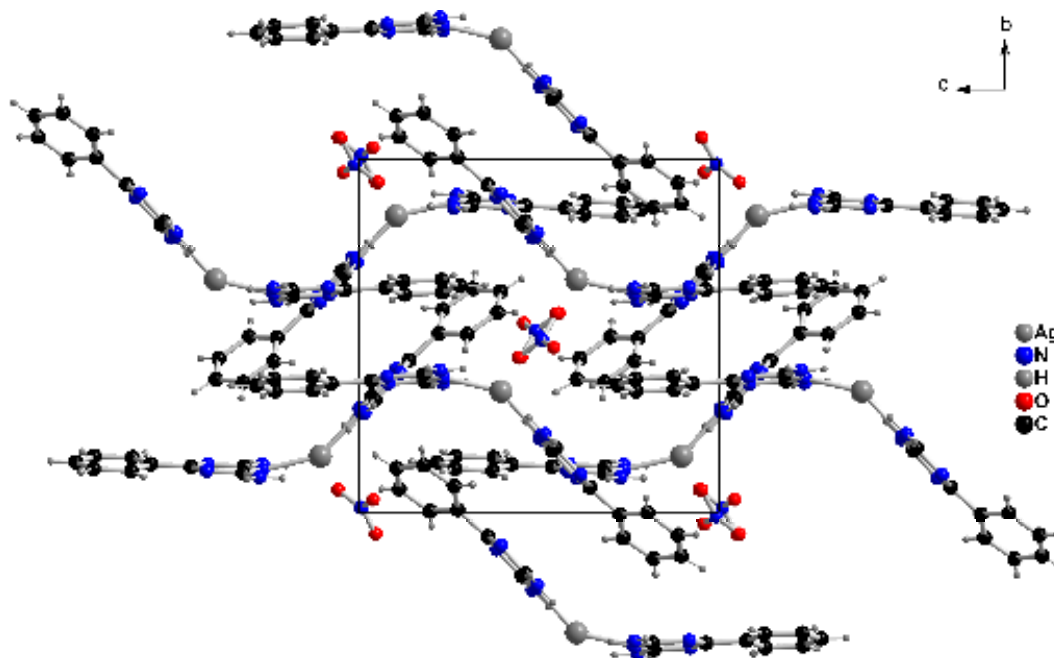


**Diagramm 1:** Zusammenfassung der Ag-N-Bindungsabstände in (3), (4), (5), (6).

### 3.3 2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin als Ligand für Silber(I)

#### 3.3.1 Kristallstruktur von Bis(2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin)-silber(I)-nitrat, $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{NO}_3$ (7)

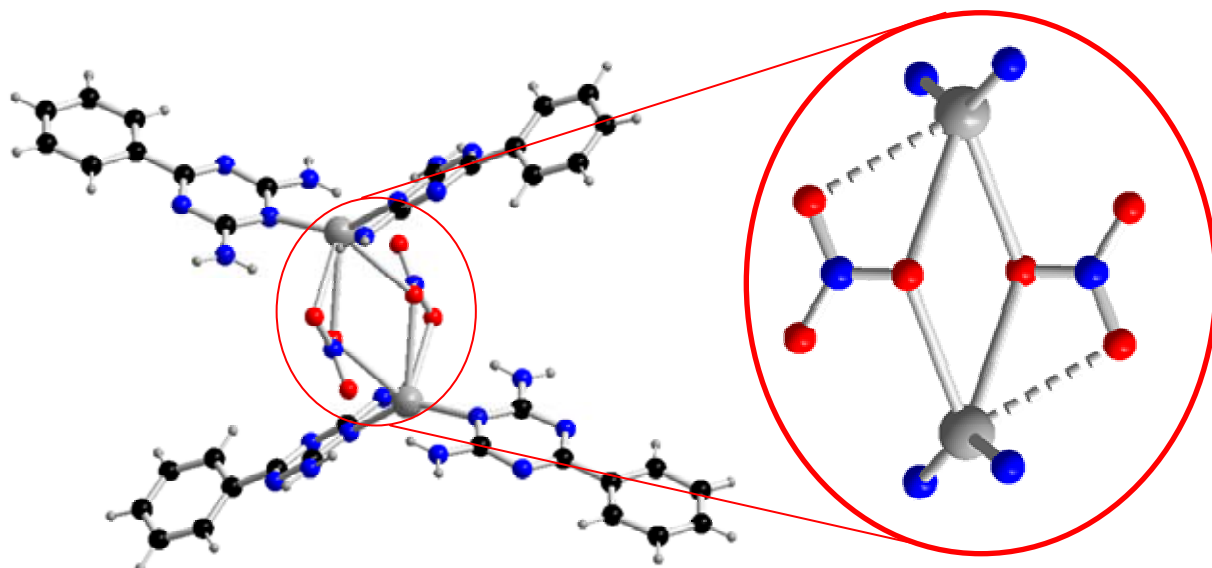
Die Verbindung  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{NO}_3$  (7) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) mit  $a = 1220,68(1)$  pm,  $b = 1310,2(3)$  pm,  $c = 1341,02(2)$  pm,  $\beta = 93.240(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ . Abbildung 3.22 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.13 und Tabelle 3.14.



**Abbildung 3.22:** Projektion der Elementarzelle von  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{NO}_3$  (7) entlang der kristallographischen a-Achse.

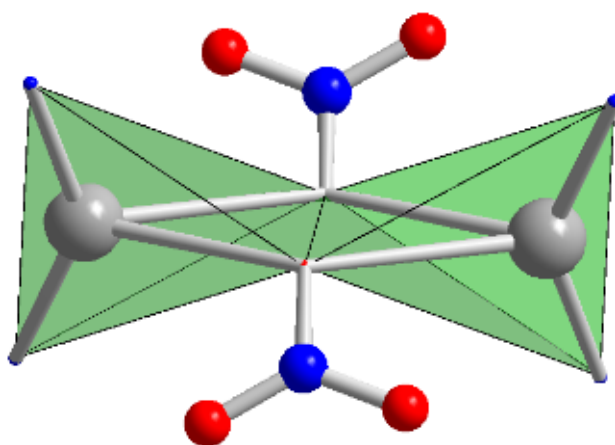
Grundbaustein von (7) ist der in Abbildung 3.23 dargestellte Zweikernkomplex, in welchem zwei  $\mu_2$ -Nitrat-Anionen zwei Silber-Zentren verklammern. Es entsteht ein Vierring mit einer Kantenlänge von 282,6 pm, Innenwinkeln von 56,1 und 123,9° sowie einer langen  $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ -Diagonalen von 500,82 pm. Dieser Silber-Silber-Abstand liegt außerhalb der argentophilen Wechselwirkungen [24-25].





**Abbildung 3.23:** Zweikernkomplex von  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{NO}_3$  (7)

Jedes Silberzentrum ist tetraedrisch von zwei Bis(2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin)-Liganden (Dpt) und von zwei Nitrat-Anionen umgeben (Abb. 3.24). Die koordinationschemisch relevanten Bindungsabstände, also die Silber-Stickstoff- und Silber-Sauerstoff-Bindungsabstände betragen  $\text{Ag-N11} = 220,5(4)$  pm,  $\text{Ag-N10} = 221,7(6)$  pm und  $\text{Ag-O1} = 282,6(4)$  pm sowie der Bindungswinkel von  $\text{N11-Ag-N10} = 145,4^\circ$ .



**Abbildung 3.24:** Koordination des Silber-Zentrums in der Kristallstruktur von  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{NO}_3$  (7)

**Tabelle 3.13:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{NO}_3$  (7), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{NO}_3$ (7)
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 1220,68(1) b = 1310,2(3) c = 1341,02(2)
Winkel / °	$\beta = 93,240(1)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	2141,4(6)
Z	4
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	544,3
Messtemperatur / K	293
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	1,688
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	0,988
F(000)	1096
Messbereich / °	$2 \leq 2\theta \leq 59$
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-16 \leq k \leq 16$ $-16 \leq l \leq 17$
Anzahl der Bilder	120
Detektorabstand / mm	100
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	18387
Zahl der unabhängigen Reflexe	4340
Zahl der verfeinerten Parameter	302
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0494$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,1916$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,0795$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,1093$

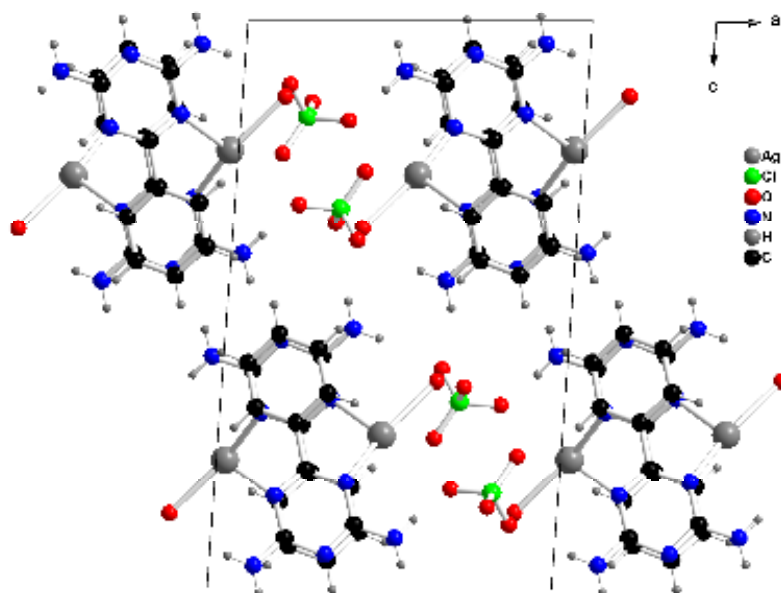
$$a) R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}; \quad b) wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

**Tabelle 3.14:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° zwischen Atomen in [Ag(C<sub>9</sub>N<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> (7), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-N(10)	2,207(4)	N(10)-Ag(1)-N(11)	145,40(1)
Ag(1)-N(11)	2,216(6)	C(4)-N(1)-C(8)	114,1(5)
O(1)-N(2)	1,192(9)	O(3)-N(2)-O(1)	120,3(1)
O(2)-N(2)	1,212(9)	O(3)-N(2)-O(2)	111,9(1)
O(3)-N(2)	1,115(1)	O(1)-N(2)-O(2)	127,6(1)
N(1)-C(4)	1,327(8)	C(4)-N(3)-C(2)	115,1(5)
N(1)-C(8)	1,347(6)	C(10)-N(5)-C(5)	112,3(6)
N(3)-C(4)	1,332(8)	C(10)-N(6)-C(6)	113,3(6)
N(3)-C(2)	1,348(6)	C(8)-N(10)-C(2)	115,9(5)
N(4)-C(2)	1,315(7)	C(8)-N(10)-Ag(1)	123,6(4)
N(5)-C(10)	1,330(9)	C(2)-N(10)-Ag(1)	118,4(4)
N(5)-C(5)	1,355(9)	C(5)-N(11)-C(6)	115,2(6)
N(6)-C(10)	1,310(9)	C(5)-N(11)-Ag(1)	119,9(5)
N(6)-C(6)	1,353(8)	C(6)-N(11)-Ag(1)	125,0(5)
N(7)-C(8)	1,334(7)	N(1)-C(4)-N(3)	126,3(5)
N(8)-C(5)	1,337(8)	N(1)-C(4)-C(3)	117,1(6)
N(9)-C(6)	1,321(8)	N(3)-C(4)-C(3)	116,7(6)
N(10)-C(8)	1,321(7)	N(11)-C(5)-N(8)	119,6(7)
N(10)-C(2)	1,351(7)	N(11)-C(5)-N(5)	125,6(6)
N(11)-C(5)	1,326(8)	N(8)-C(5)-N(5)	114,9(6)
N(11)-C(6)	1,328(8)	N(9)-C(6)-N(11)	118,9(7)
C(1)-C(17)	1,361(1)	N(9)-C(6)-N(6)	116,1(6)
C(1)-C(9)	1,399(1)	N(11)-C(6)-N(6)	125,0(7)
C(3)-C(16)	1,341(9)	C(15)-C(7)-C(13)	119,2(8)
C(3)-C(12)	1,370(9)	N(10)-C(8)-N(7)	117,5(5)
C(3)-C(4)	1,495(7)	N(10)-C(8)-N(1)	125,3(6)
C(7)-C(15)	1,328(1)	N(7)-C(8)-N(1)	117,1(5)
C(7)-C(13)	1,394(1)	N(6)-C(10)-N(5)	128,5(7)
C(9)-C(13)	1,399(9)	N(6)-C(10)-C(9)	119,1(7)
		N(5)-C(10)-C(9)	112,3(7)
		C(18)-C(11)-C(14)	119,8(8)
		C(3)-C(12)-C(14)	120,1(7)
		C(7)-C(13)-C(9)	120,4(8)
		C(11)-C(14)-C(12)	120,7(8)

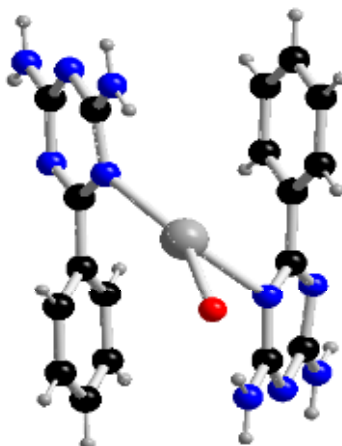
### 3.3.2 Kristallstruktur von (2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin)-silber(I)-perchlorat, $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)]\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})\}$ (**8**)

Die Verbindung  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)]\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})\}$  (**8**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) mit  $a = 1051,35(8)$  pm,  $b = 748,51(8)$  pm,  $c = 1762,8(3)$  pm,  $\beta = 94,12(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ . Abbildung 3.24 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.15 und Tabelle 3.15.



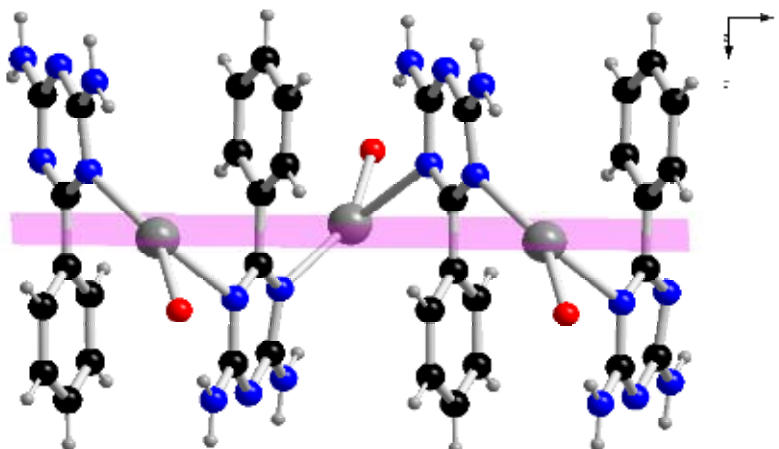
**Abbildung 3.25:** Darstellung der Elementarzelle von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)]\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})\}$  (**8**) entlang der kristallographischen b-Achse

Das Koordinationspolymer (**8**) besteht aus einer zweidimensionalen Kettenstruktur mit dreifach verknüpften Silberzentren. Die Koordinationsgeometrie der dreifach koordinierten Silberzentren ist verzerrt trigonal-planar mit unterschiedlichen Ag-N-Bindungsabständen ( $\text{Ag1-N1} = 240,4(5)$  pm,  $\text{Ag1-N3} = 228,1(5)$  pm,  $\text{Ag1-O5} = 240,2(7)$  pm) und einem Bindungswinkel von  $\text{N1-Ag1-N3} = 111,26(7)^\circ$  (Abb. 3.26).



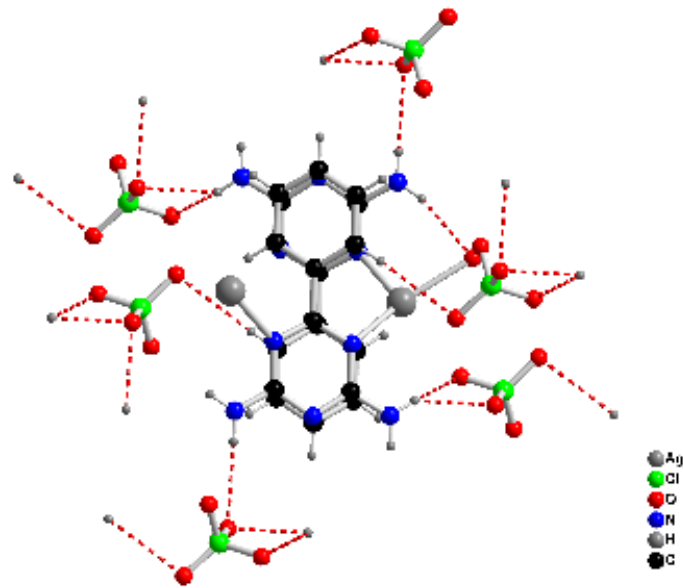
**Abbildung 3.26:** Koordination des Silber-Zentrums in der Kristallstruktur von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)]\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})\}$  (**8**)

Die Silberzentren werden durch die  $\mu_2$ -Koordination von 2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin-Liganden (Dpt) und eine Wasser-Molekül zu einer Kette, die entlang der kristallographischen b-Achse verlaufen, verknüpft.



**Abbildung 3.27:** Darstellung der Verknüpfung innerhalb eines Koordinationspolymeren von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)]\text{ClO}_4 \times \text{H}_2\text{O}\}$  (**8**)

Die Dpt-Liganden sind zick-zack-förmig innerhalb eines Koordinationspolymeren angeordnet, d.h. mit dem 1,3,5-Triazin-„Kopf“ oberhalb und unterhalb der eingezeichneten Ebene verknüpft. Die Wasser-Moleküle sind ebenfalls oberhalb und unterhalb der Ebene angeordnet.



**Abbildung 3.28:** Darstellung der Wasserstoffbrücken am Beispiel eines Koordinationspolymeren von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)]\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})\}$  (**8**)

Zwei Amino-Gruppen und die Phenyl-Gruppe der Dpt-Liganden bilden kurze interionische Kontakte der Art  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  und  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  mit Perchlorat-Ionen, die aufgrund ihrer Abstände und Winkel als schwache Wasserstoffbrücken anzusehen sind. Diese Wechselwirkungen leisten im vorliegenden dreidimensionalen Koordinationspolymer einen wichtigen Beitrag zur Gestaltung und/oder Stabilisierung der Packungsarchitektur.

**Tabelle 3.15:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)]\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})\}$  (**8**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)]\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})\}$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 1051,35(8) b = 748,51(8) c = 1762,8(3)
Winkel/°	$\beta = 94,12(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1383,7(4)
Z	4
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	410,53
Messtemperatur / K	293
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 $_1$ /n (Nr. 14)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	1,971
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	1,679
F(000)	808
Messbereich /°	$2,32 \leq 2\theta \leq 28,13$
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-8 \leq k \leq 8$ $-23 \leq l \leq 23$
Anzahl der Bilder	120
Detektorabstand / mm	60
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	3131
Zahl der unabhängigen Reflexe	1693
Zahl der verfeinerten Parameter	194
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0586$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,1107$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,1389$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,1722$

$$a) R(F) = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$b) wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

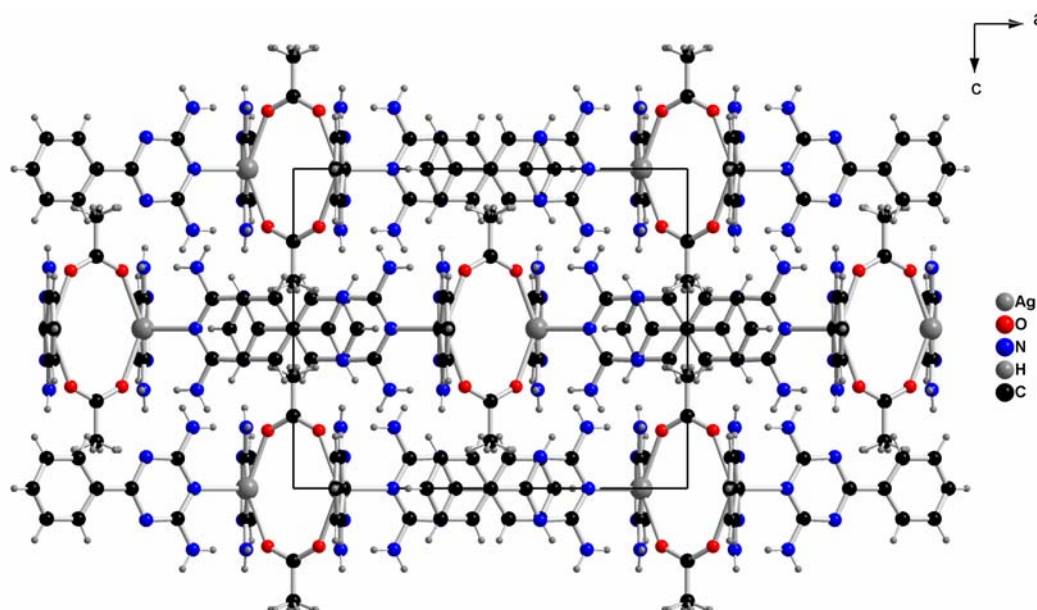
**Tabelle 3.16:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° zwischen Atomen in  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)]\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})\}$  (**8**), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-N(3)	2,281(5)	N(3)1-Ag(1)-O(5)	152,8(3)
Ag(1)-O(5)	2,402(7)	N(3)1-Ag(1)-N(1)	111,26(2)
Ag(1)-N(1)	2,404(5)	O(5)-Ag(1)-N(1)	90,7(2)
Cl(1)-O(4)	1,274(2)	O(4)-Cl(1)-O(3)	107,4(2)
Cl(1)-O(3)	1,338(1)	O(4)-Cl(1)-O(1)	103,7(2)
Cl(1)-O(1)	1,354(2)	O(3)-Cl(1)-O(1)	103,7(1)
Cl(1)-O(2)	1,382(8)	O(4)-Cl(1)-O(2)	110,1(9)
N(1)-C(3)	1,321(9)	O(3)-Cl(1)-O(2)	113,6(8)
N(1)-C(2)	1,366(8)	O(1)-Cl(1)-O(2)	117,4(9)
N(2)-C(4)	1,342(9)	C(3)-N(1)-C(2)	115,1(6)
N(2)-C(2)	1,352(9)	C(3)-N(1)-Ag(1)	113,1(4)
N(3)-C(3)	1,342(8)	C(2)-N(1)-Ag(1)	125,9(4)
N(3)-C(4)	1,367(8)	C(4)-N(2)-C(2)	115,5(6)
N(4)-C(2)	1,325(9)	C(3)-N(3)-C(4)	114,8(6)
N(5)-C(4)	1,319(9)	C(3)-N(3)-Ag(1)	116,2(4)
C(1)-C(8)	1,390(1)	C(4)-N(3)-Ag(1)	127,1(4)
C(1)-C(6)	1,399(1)	C(8)-C(1)-C(6)	119,8(6)
C(1)-C(3)	1,491(8)	C(8)-C(1)-C(3)	120,1(6)
C(5)-C(7)	1,354(2)	C(6)-C(1)-C(3)	120,1(6)
C(5)-C(6)	1,386(1)	N(4)-C(2)-N(2)	119,1(6)
C(7)-C(9)	1,369(4)	N(4)-C(2)-N(1)	116,8(6)
C(8)-C(9)	1,404(1)	N(2)-C(2)-N(1)	124,0(6)
		N(1)-C(3)-N(3)	125,9(6)
		N(1)-C(3)-C(1)	117,5(6)
		N(3)-C(3)-C(1)	116,6(6)
		N(5)-C(4)-N(2)	119,0(6)
		N(5)-C(4)-N(3)	117,0(6)
		N(2)-C(4)-N(3)	124,1(6)
		C(7)-C(5)-C(6)	120,6(9)
		C(5)-C(6)-C(1)	119,5(8)
		C(5)-C(7)-C(9)	120,9(8)
		C(1)-C(8)-C(9)	118,9(8)
		C(7)-C(9)-C(8)	120,3(8)



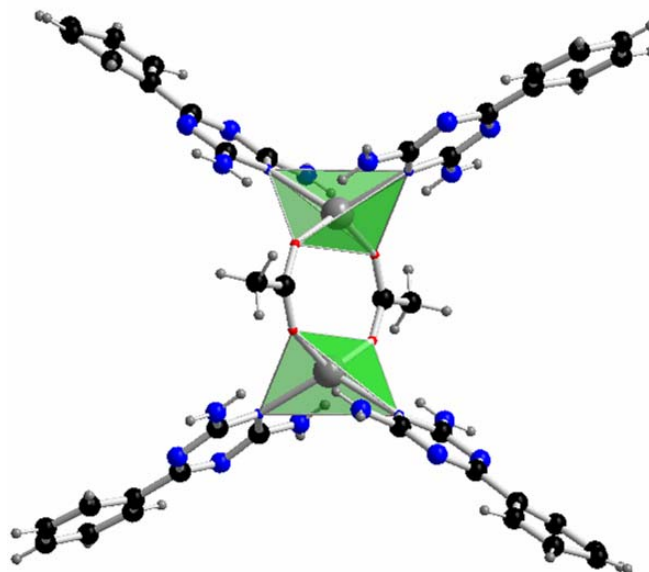
### 3.3.3 Kristallstruktur von (2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin)-silber(I)-acetat, $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)]\text{CH}_3\text{CO}_2$ (**9**)

$[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)]\text{CH}_3\text{CO}_2$  (**9**) kristallisiert in der orthrhombischen Raumgruppe Pnmm (Nr. 58) mit  $a = 1489,2(3)$  pm,  $b = 1295,5(3)$  pm,  $c = 1205,54(2)$  pm, und  $Z = 2$ . Abbildung 3.29 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.17 und Tabelle 3.18.



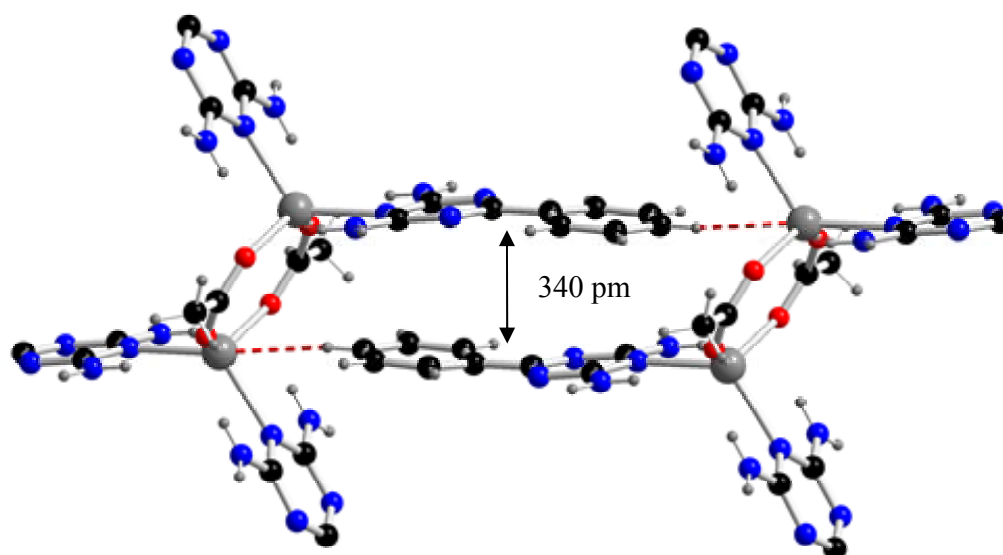
**Abbildung 3.29:** Projektion der Elementarzelle von  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)]\text{CH}_3\text{CO}_2$  (**9**) in Richtung  $[010]$

Die Struktur von  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)]\text{CH}_3\text{CO}_2$  (**9**) besteht aus einer Packung von  $\text{AgCH}_3\text{COO}_2^-$ - und  $(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2$ -Molekülen. Dabei ist jedes Silberzentrum tetraedrisch von zwei Bis(2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin)-Liganden (Tpt) und von zwei Acetat-Anionen umgeben (Abb. 3.30), in welchem zwei  $\mu_2$ -Acetat-Anionen zwei Silber-Zentren miteinander verbrücken. Die koordinationschemisch relevanten Bindungsabstände, also die Silber-Stickstoff- und Silber-Sauerstoff-Bindungsabstände betragen  $\text{Ag-N1} = 230,7(4)$  pm,  $\text{Ag-N2} = 235,3(5)$  pm und  $\text{Ag-O1} = 237,5(5)$  pm sowie die Bindungswinkel  $\text{N1-Ag-N2} = 122,83(2)^\circ$ ,  $\text{N1-Ag-O1} = 101,89(9)^\circ$ ,  $\text{N2-Ag-O1} = 99,75(1)^\circ$ .



**Abbildung 3.30:** Darstellung eines  $\{Ag(C_9N_5H_9)]CH_3CO_2\}_2$ -Moleküls

Die isolierten Zweikernkomplexe mit ihren Dpt-Liganden sind miteinander gepackt, woraus schwache  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Dpt-Liganden resultieren. Der Abstand zwischen diesen Schichten beträgt 340 pm (Abb. 3.31). Die Wasserstoffbrücken in dieser Verbindung spielen ebenfalls eine wesentliche Rolle zum Zusammenhalt der Schichten. Zwei Benzyl-Wasserstoffatome bilden kurze ( $Ag1-H4 = 276$  pm) Donor-Akzeptor Kontakte der Art  $C-H \cdots Ag$ .



**Abbildung 3.31:** Darstellung der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Dpt-Ligandenmolekülen

**Tabelle 3.17:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)]\text{CH}_3\text{CO}_2$  (**9**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{CH}_3\text{CO}_2$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 1489,2(3) b = 1295,5(3) c = 1205,54(2)
Winkel/°	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 90$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	2325,8(8)
Z	2
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	270,67
Messtemperatur / K	293
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, Pnnm (Nr. 58)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	1,546
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	0,905
F(000)	1096
Messbereich /°	$2,68 \leq 2\theta \leq 28,15$
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 19$ $-16 \leq k \leq 17$ $-14 \leq l \leq 14$
Anzahl der Bilder	110
Detektorabstand / mm	60
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	2643
Zahl der unabhängigen Reflexe	1343
Zahl der verfeinerten Parameter	169
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0516$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,1215$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,1106$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,1322$

$$a) R(F) = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|};$$

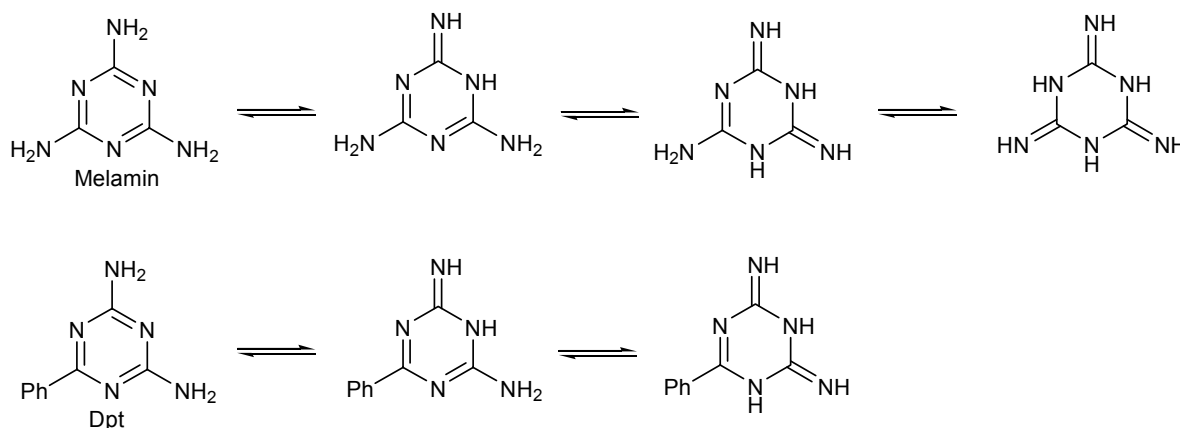
$$b) wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

**Abbildung 3.18:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° zwischen Atomen in [Ag(C<sub>9</sub>N<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)]CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> (**9**), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-N(1)	2,307(4)	N(1)-Ag(1)-N(2)	122,83(1)
Ag(1)-N(2)	2,353(5)	N(1)-Ag(1)-O(1)	101,89(9)
Ag(1)-O(1)	2,375(3)	N(2)-Ag(1)-O(1)	99,75(1)
O(1)-C(13)	1,237(4)	N(1)-Ag(1)-O(1)	101,89(9)
N(1)-C(3)	1,353(5)	O(1)-Ag(1)-O(1)	133,74(1)
N(1)-C(3)	1,353(5)	C(13)-O(1)-Ag(1)	139,4(4)
N(2)-C(5)	1,355(5)	C(3)-N(1)-C(3)	115,0(4)
N(2)-C(5)	1,355(5)	C(3)-N(1)-Ag(1)	122,1(2)
N(3)-C(3)	1,328(5)	C(3)-N(1)-Ag(1)	122,1(2)
N(4)-C(11)	1,340(4)	C(5)-N(2)-Ag(1)	123,1(3)
N(4)-C(3)	1,355(5)	C(5)-N(2)-C(5)	113,9(5)
N(5)-C(5)	1,336(6)	C(5)-N(2)-Ag(1)	123,1(1)
N(6)-C(9)	1,341(5)	C(11)-N(4)-C(3)	115,7(3)
N(6)-C(5)	1,340(6)	C(9)-N(6)-C(5)	115,6(4)
C(1)-C(4)	1,355(7)	C(4)-C(1)-C(7)	121,6(5)
C(1)-C(7)	1,404(7)	C(8)-C(2)-C(8)	114,8(8)
C(2)-C(8)	1,360(8)	C(8)-C(2)-C(9)	122,3(4)
C(2)-C(8)	1,360(8)	C(8)-C(2)-C(9)	122,3(4)
C(2)-C(9)	1,469(9)	N(3)-C(3)-N(4)	117,0(4)
C(4)-C(1)	1,355(7)	N(3)-C(3)-N(1)	118,6(4)
C(6)-C(10)	1,344(1)	N(4)-C(3)-N(1)	124,4(4)
C(6)-C(8)	1,376(1)	C(1)-C(4)-C(1)	118,6(7)
C(7)-C(12)	1,380(6)	N(5)-C(5)-N(6)	117,0(4)
C(13)-C(14)	1,514(2)	N(5)-C(5)-N(2)	117,8(4)
		N(6)-C(5)-N(2)	125,2(4)
		N(6)-C(9)-N(6)	124,5(6)
		N(6)-C(9)-C(2)	117,7(3)
		N(6)-C(9)-C(2)	117,7(3)
		C(6)-C(10)-C(6)	115,9(1)
		N(4)-C(11)-N(4)	124,6(5)
		N(4)-C(11)-C(12)	117,7(2)
		N(4)-C(11)-C(12)	117,7(2)

### 3.3.4 Diskussion der Trends für Silber(I)-salze mit (2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin)-Liganden

2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin (Dpt) ist ein Melaminderivat und hat im Gegensatz zu Melamin fünf mögliche Koordinationsstellen. Dpt hat außerdem noch eine Phenyl-Gruppe, so dass das Molekül asymmetrisch ist und koordinationschemisch interessant macht. Chemisch unterscheidet sich Dpt wenig von Melamin und aus diesem Grund erwartet man ein ähnliches Koordinationsverhalten. Ein besonderes Merkmal von Komplexen mit Melamin und Dpt als Ligand ist, dass die Amino-Gruppen der Liganden nicht mit dem Zentralatom koordinieren. Hauptsächlich findet eine Koordination mit den Ringstickstoffatomen statt. Diese Koordinationsart ist vermutlich auf die tautomeren Gleichgewichte und auf die Protonierung der Amino-Gruppen zurückzuführen (s. Schema 2). Während diese Effekte einen wesentlichen Beitrag zur Destabilisierung von Komplexen beitragen, können die Wasserstoffbrückenbindungen (N-H...Ag) diesen Effekte entgegenwirken und somit ihren Beitrag zur Stabilisierung der Gesamtstruktur leisten.



**Schema 2:** Mögliche Melamin- und 2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin (Dpt)-Tautomere

Bei der Synthese von  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{NO}_3$  (**7**) und  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)]\text{CH}_3\text{CO}_2$  (**9**) konnte eine neue Art von Komplexen synthetisiert werden, also mehrkernige Metallkomplexe. In (**7**) und (**9**) werden die Metallatome durch verbrückende Liganden zusammengehalten, in denen sehr schwache Silber-Silber-Wechselwirkungen vorkommen. Die Silber-Silber-Abstände betragen  $\text{Ag-Ag} = 500,8 \text{ pm}$  (**7**), bzw.  $\text{Ag-Ag} = 408,4 \text{ pm}$  (**9**). In (**7**) erfolgt die dreidimensionale Verknüpfung der Zweikernkomplexe über die Sauerstoffatome der Nitrationen und in (**9**) über

die Sauerstoffatome der Acetationen. Dies ist das erste Beispiel einer Struktur in der die Nitrationen im  $\mu_2$ -Modus an Silber binden.

In  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})\}$  (**8**) ist die Koordinationsart völlig anders. Das Metall in (**8**) ist verzerrt trigonal-planar von zwei Dpt-Liganden und einem Wassermolekül verknüpft (Abb. 3.26).

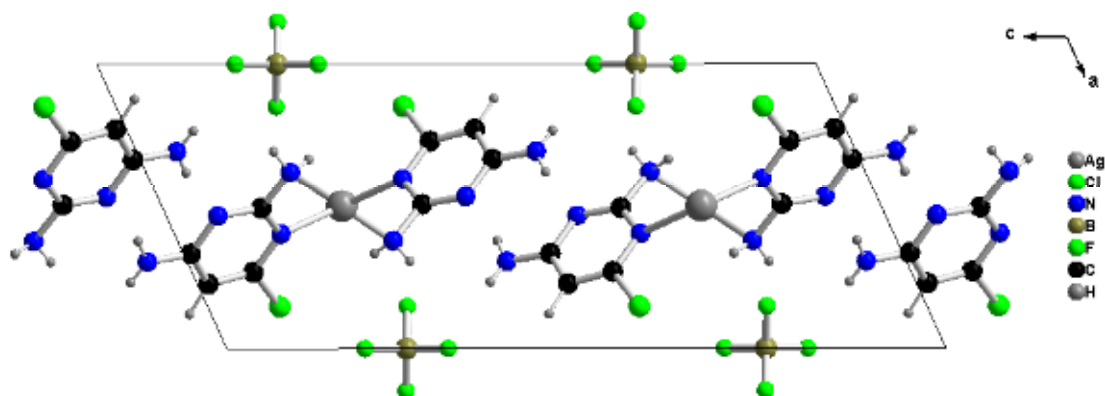
Für alle genannten Strukturen gilt, dass die Ag-N-Abstände regelmäßig kürzer sind als die sie begleitenden Ag-O-Abständen zu Nitrationen, Acetationen oder Wassermolekülen. Dieser Effekt, der für das weiche  $\text{Ag}^+$ -Ion nach dem HASB-Konzept zu erwarten ist [52], macht sich in den vorliegenden Strukturen ebenfalls bemerkbar. Außerdem existieren, wie in Abbildung 3.24 angedeutet, zwei längere Ag-O-Kontakte ( $\text{Ag-O1} = 282,6(4)$  pm).

Anhand dieser drei Beispiele konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die eingesetzten Anionen einen großen Einfluss auf die Kristallstrukturen ausüben können und somit die Gesamttopologie eines Kristalls über die Struktur der Liganden bzw. Anionen gesteuert werden kann.

### 3.4 Pyrimidin-Derivate als Liganden von Silber(I)

#### 3.4.1 Kristallstrukturen von catena(-2,4-Diamino-6-chlorpyrimidin-silber(I)-tetrafluoroborat und -perchlorat, $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$ (10), $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{ClO}_4\}$ (11))

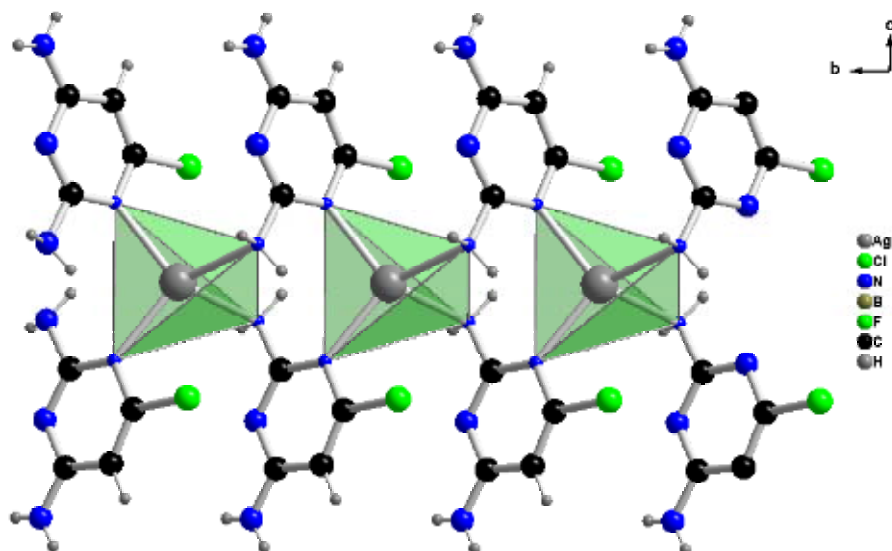
$\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$  (10) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2/c (Nr. 13) mit  $a = 849,39(2)$  pm,  $b = 485,83(6)$  pm,  $c = 1959,4(4)$  pm,  $\beta = 114,544(2)^\circ$ . Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten. Abbildung 3.32 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.19 und Tabelle 3.20.



**Abbildung 3.32:** Projektion der Kristallstruktur von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$  entlang der kristallographischen b-Achse.

Jedes Silberatom ist verzerrt tetraedrisch von vier 2,4-Diamino-6-chlorpyrimidin- (Dcp) Liganden umgeben und zwar koordinieren jeweils zwei Dcp-Liganden über die Ringstickstoffatome und zwei weitere Dcp-Liganden über die Aminogruppen an ein Silber-Zentrum. Diese Art der Koordination wiederholt sich entlang der kristallographischen b-Achse, es handelt sich also um eindimensionale Koordinationspolymere (s. Abbildung 3.33). Die Ag-N-Abstände liegen zwischen  $233,35(3)$  pm und  $249,4(4)$  pm (Tabelle 3.20). Der Winkel zwischen den beiden durch Heteroatomen gebundenen Liganden, ist  $\text{N3-Ag1-N3} = 102,5^\circ$  und der Winkel zwischen den beiden durch die Aminogruppen koordinierenden Dcp-Liganden ist  $\text{N2-Ag1-N2} = 85,14^\circ$ . Somit lässt sich die im Abbildung 3.33 dargestellte Umgebung des Silbers in  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$  als verzerrt tetraedrisch beschreiben.

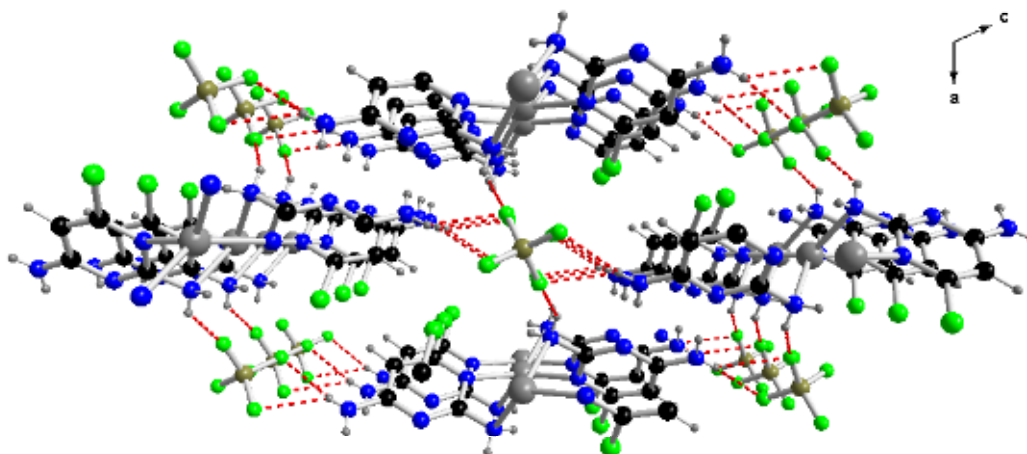
In Richtung der kristallographischen b-Achse sind die Dcp-Liganden auf verschiedenen Ebenen zueinander angeordnet, so dass sich die Aminogruppen nahe genug an das Silber-Zentrum anordnen und am nächsten Silber-Zentrum koordinieren.



**Abbildung 3.33:**  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$ -Kette entlang der kristallographischen a-Achse

Daraus resultieren alternierende Silber-Dcp-Ketten entlang der b-Achse. Alle Wasserstoff-Atome des Liganden konnten durch Differenz-Fouriersynthese lokalisiert werden.

Die  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$ -Ketten liegen in der Struktur nicht isoliert vor, sondern sie werden durch Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen  $\text{BF}_4^-$ -Ionen und  $\text{NH}_2$ -Gruppen der Dcp-Liganden stabilisiert. Diese sind in Abbildung 3.34 durch dünne gestrichelte rote Linien dargestellt.



**Abbildung 3.34:** Wasserstoffbrücken in  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$  (10)



**Tabelle 3.19:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung in  $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$  (**10**) und  $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{ClO}_4\}$  (**11**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$	$\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{ClO}_4\}$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 849,39(2) b = 485,83(6) c = 1959,4(4)	a = 850,25(2) b = 488,68(6) c = 1970,9(4)
Winkel/°	$\alpha = 90$ $\beta = 114,544(1)$ $\gamma = 90$	$\alpha = 90$ $\beta = 113,885(1)$ $\gamma = 90$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	735,5(2)	748,8(2)
Z	2	2
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	483,82	483,82
Messtemperatur / K	120	120
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2/c (Nr. 13)	Monoklin, P2/c (Nr. 13)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	2,185	2,202
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	1,79	1,92
F(000)	472	488
Messbereich / °	$4,36 \leq 2\theta \leq 28,13$	$2,62 \leq 2\theta \leq 28,04$
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-5 \leq k \leq 5$ $-25 \leq l \leq 25$	$-11 \leq h \leq 11$ $-5 \leq k \leq 5$ $-25 \leq l \leq 26$
Anzahl der Bilder	110	110
Detektorabstand / mm	60	60
Belichtungszeit / min	5	5
Zahl der gemessenen Reflexe	6379	6655
Zahl der unabhängigen Reflexe	1559	1671
Zahl der verfeinerten Parameter	130	130
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0332$	$R_1^a = 0,030$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,0597$	$R_1 = 0,0362$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,0639$	$wR_2^b = 0,0746$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,0716$	$wR_2 = 0,0793$

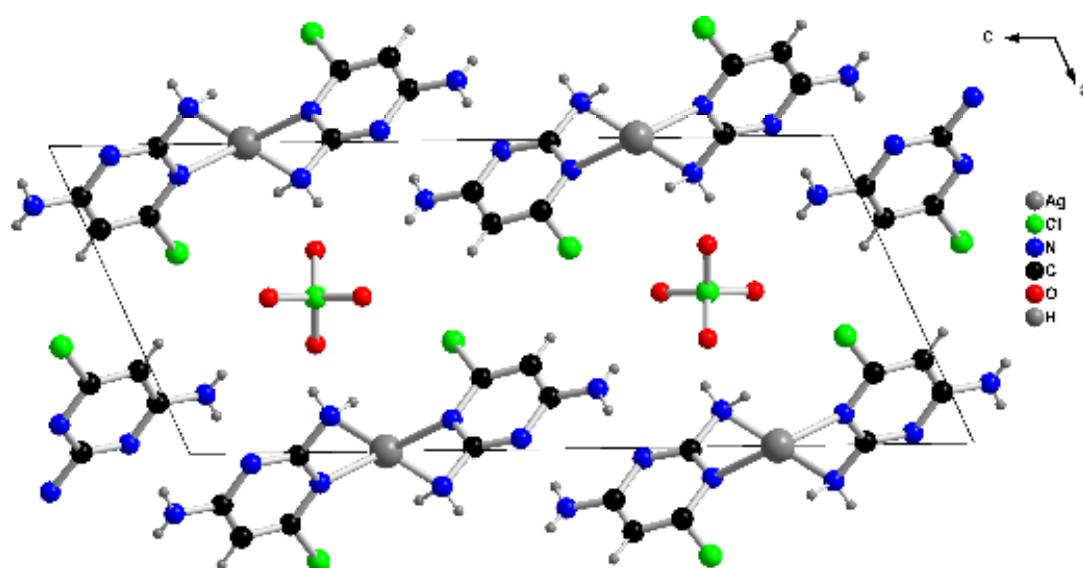
$$\text{a) } R(F) = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}; \quad \text{b) } R_w(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

**Tabelle 3.20:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° zwischen Atomen in  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$  (**10**) und  $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{ClO}_4\}$  (**11**), Standardabweichungen in Klammern.

$\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$ ( <b>10</b> )				$\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{ClO}_4\}$ ( <b>11</b> )			
Ag(1)-N(3)	2,335(3)	N(3)-Ag(1)-N(3)	102,51(1)	Ag(1)-N(1)	2,335(2)	N(1)-Ag(1)-N(1)	103,87(1)
Ag(1)-N(2)	2,494(3)	N(3)-Ag(1)-N(2)	137,65(1)	Ag(1)-N(3)	2,505(3)	N(1)-Ag(1)-N(3)	137,63(7)
Cl(1)-C(3)	1,725(4)	N(3)-Ag(1)-N(2)	100,52(1)	Cl(1)-C(1)	1,727(3)	N(3)-Ag(1)-N(3)	83,31(1)
N(1)-C(2)	1,332(5)	N(2)-Ag(1)-N(2)	85,15(1)	Cl(2)-O(1)	1,432(2)	O(1)-Cl(2)-O(1)	110,3(3)
N(2)-C(1)	1,383(4)	C(1)-N(2)-Ag(1)	110,2(2)	Cl(2)-O(2)	1,434(2)	O(1)-Cl(2)-O(2)	109,35(1)
N(3)-C(1)	1,340(5)	C(1)-N(3)-C(3)	115,1(3)	Cl(2)-O(2)	1,434(2)	O(2)-Cl(2)-O(2)	110,6(3)
N(3)-C(3)	1,351(4)	C(1)-N(3)-Ag(1)	126,0(2)	N(1)-C(2)	1,342(3)	C(2)-N(1)-C(1)	114,7(2)
N(4)-C(1)	1,333(4)	C(3)-N(3)-Ag(1)	115,8(2)	N(1)-C(1)	1,349(3)	C(2)-N(1)-Ag(1)	125,02(1)
N(4)-C(2)	1,352(4)	C(1)-N(4)-C(2)	116,6(3)	N(2)-C(2)	1,336(3)	C(1)-N(1)-Ag(1)	116,86(1)
B(1)-F(1)	1,381(4)	F(1)-B(1)-F(1)	110,5(5)	N(2)-C(4)	1,356(3)	C(2)-N(2)-C(4)	116,6(2)
B(1)-F(2)	1,389(4)	F(1)-B(1)-F(2)	108,29(2)	N(3)-C(2)	1,386(3)	C(2)-N(3)-Ag(1)	112,01(1)
C(2)-C(4)	1,417(5)	F(1)-B(1)-F(2)	109,54(2)	N(4)-C(4)	1,338(4)	N(1)-C(1)-C(3)	124,6(2)
C(3)-C(4)	1,362(5)	F(2)-B(1)-F(2)	110,7(5)	C(1)-C(3)	1,362(4)	N(1)-C(1)-Cl(1)	114,99(2)
		N(4)-C(1)-N(3)	126,8(3)	C(3)-C(4)	1,412(4)	C(3)-C(1)-Cl(1)	120,4(2)
		N(4)-C(1)-N(2)	116,7(3)			N(2)-C(2)-N(1)	126,9(2)
		N(3)-C(1)-N(2)	116,4(3)			N(2)-C(2)-N(3)	116,5(2)
		N(1)-C(2)-N(4)	117,2(4)			N(1)-C(2)-N(3)	116,5(2)
		N(1)-C(2)-C(4)	121,5(4)			C(1)-C(3)-C(4)	116,0(2)
		N(4)-C(2)-C(4)	121,3(3)			N(4)-C(4)-N(2)	117,0(3)
		N(3)-C(3)-C(4)	124,1(3)			N(4)-C(4)-C(3)	121,8(3)
		N(3)-C(3)-Cl(1)	115,0(2)			N(2)-C(4)-C(3)	121,2(2)
		C(4)-C(3)-Cl(1)	120,8(3)				
		C(3)-C(4)-C(2)	116,0(3)				

### 3.4.2 Kristallstruktur von catena(-2,4-Diamino-6-chlorpyrimidin-silber(I)-perchlorat, $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{ClO}_4\}$ (11))

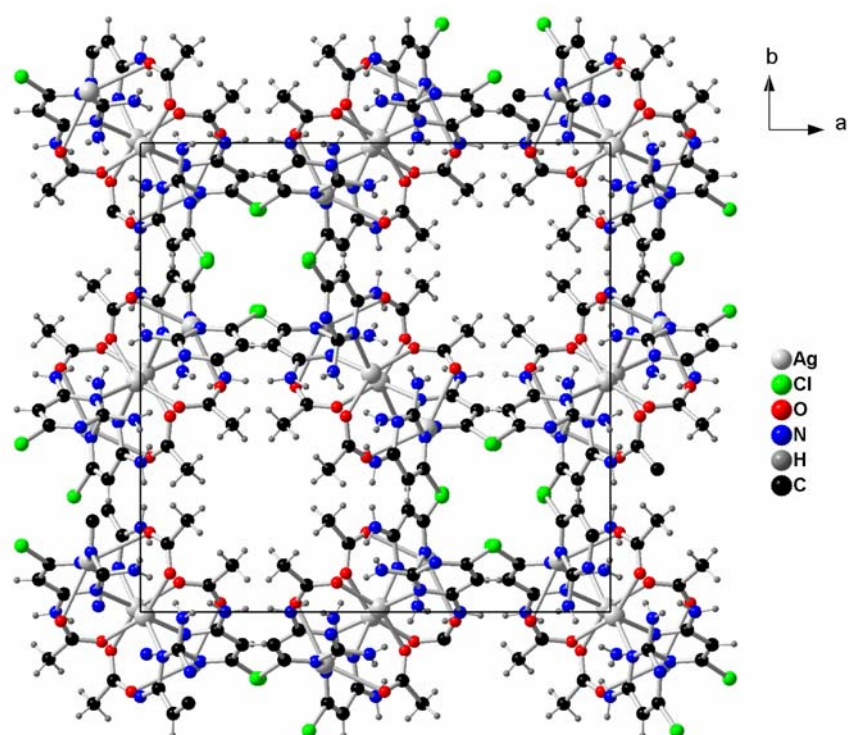
$\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{ClO}_4\}$  (11) kristallisiert monoklin mit der Raumgruppe P2/c (Nr. 13) mit  $a = 850,25(17)$  pm,  $b = 448,86(8)$  pm,  $c = 1970,9(4)$  pm,  $\beta = 113,88(5)^\circ$  und ist isotyp mit  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$  (10). Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten. Abbildung 3.35 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.19 und Tabelle 3.20.



**Abbildung 3.35:** Projektion der Kristallstruktur von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{ClO}_4\}$  entlang [010]

**3.4.3 Kristallstrukturen von Catena-bis( $\mu_2$ -2,4-Diamino-6-chlorpyrimidin)-silber(I)-bis-( $\mu_2$ -acetat), und bis-( $\mu_2$ -trifluoracetat),  $\infty^1[\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CH}_3\text{CO}_2)\}_2]$  (12),  $\infty^1[\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)\}_2]$  (13)**

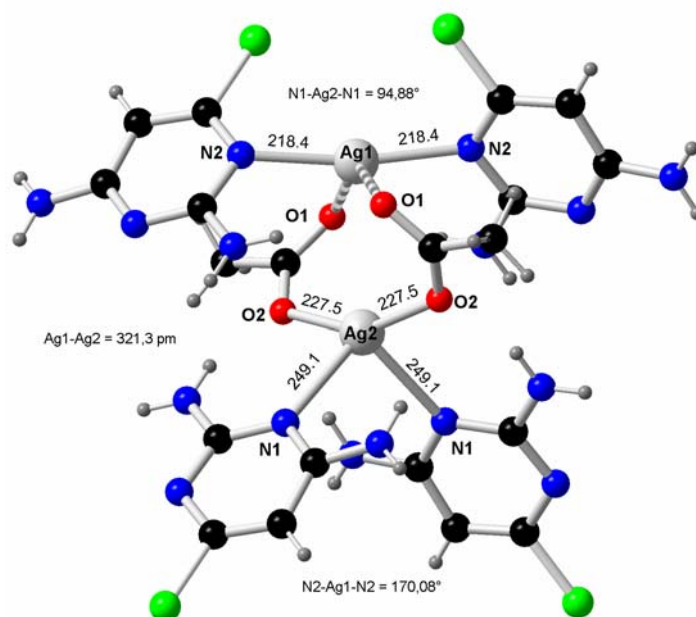
$\infty^1[\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CH}_3\text{CO}_2)\}_2]$  (12) kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe P4/ncc (Nr. 130) mit  $a = 1918,88(12)$  pm,  $c = 1177,97(7)$  pm. Die Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten. Abbildung 3.36 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.21 und Tabelle 3.22.



**Abbildung 3.36:** Darstellung der Kristallstruktur von  $\infty^1[\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CH}_3\text{CO}_2)\}_2]$  (12) entlang [001]

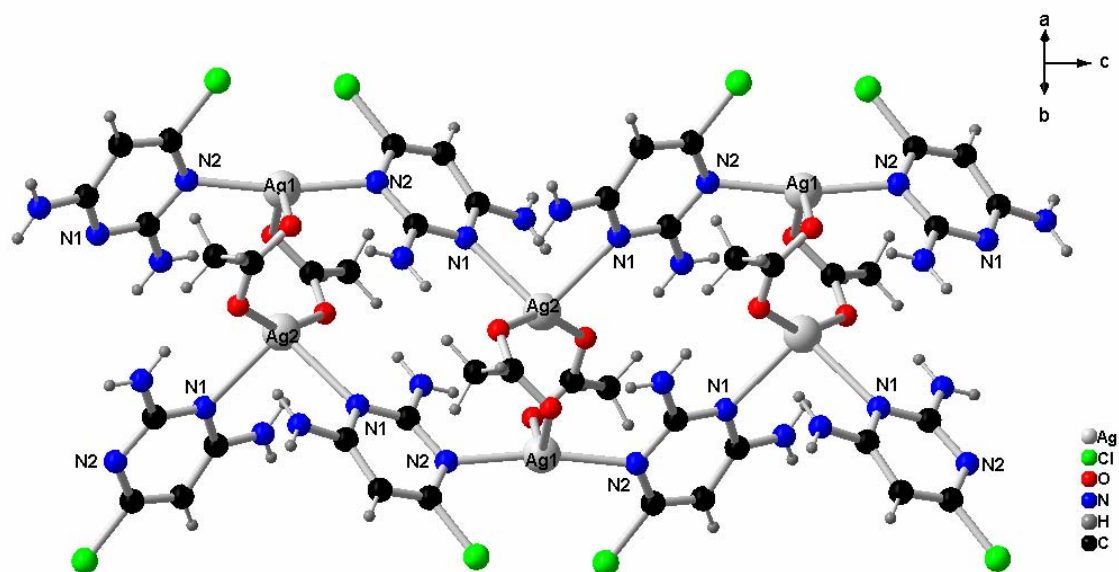
In  $\infty^1[\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CH}_3\text{CO}_2)\}_2]$  gibt es in der asymmetrischen Einheit zwei Ag-Lagen (Ag1 und Ag2), ein Dcp-Molekül sowie eine Acetatgruppe. Die Struktur von  $\infty^1[\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CH}_3\text{CO}_2)\}_2]$  besteht aus Koordinationspolymeren, die wiederum aus zwei  $\mu_2$ -verbrückten Ketten aufgebaut ist. Die Silber-Zentren sind unterschiedlich koordiniert und zwar ist Ag1 linear von zwei Dcp-Liganden umgeben. Die beiden Silber-Stickstoff-Abstände weisen bei einer Länge von  $\text{Ag1-N}_2 = 218,4(4)$  pm einen hohen kovalenten Bindungsanteil auf. Der Winkel zwischen beiden Stickstoff-Heteroatomen und dem Silber-Zentrum beträgt  $170^\circ$ .

Weiterhin ist Ag2 von zwei Stickstoffheteroatomen der Dcp-Liganden und von zwei Acetat-Ionen umgeben. Im Gegensatz zu Ag1 weisen die Ag2-N1-Abstände einen geringen kovalenten Bindungsanteil und der Winkel zwischen den beiden Stickstoffheteroatomen ist deutlich kleiner mit  $N1-Ag2-N1 = 95^\circ$ . Der Winkel zwischen den beiden Sauerstoffatomen der beiden Acetat-Ionen beträgt  $O2-Ag2-O2 = 154^\circ$ . Somit lässt sich die in Abbildung 3.37 dargestellte Umgebung von Ag2 als gestauchte tetraedrisch beschreiben. Umgekehrt ist es bei den Silber-Sauerstoff-Abständen. Die beiden Sauerstoffatome koordinieren mit Ag1 und in Abständen von  $Ag1-O1 = 273,3$  pm und  $Ag2-O2 = 227,5$  pm an das Metallzentrum.



**Abbildung 3.37:** Koordination von Silber in in  $\infty^1[\{Ag(\mu_2-C_4N_4ClH_5)(\mu_2-CH_3CO_2)\}_2]$

Die beiden Silber-Zentren (Ag1 und Ag2) werden durch die  $\mu_2$ -Koordination von Acetat-Ionen miteinander verknüpft ( $Ag1 \cdots Ag2 = 321,3$  pm). Weiterhin erfolgt die Verknüpfung der Silber-Zentren durch  $\mu_2$ -Koordination über die Dcp-Moleküle, und zwar über die beiden Ringstickstoff-Atome N1 und N2. Somit entstehen Doppelketten, die entlang der c-Achse verlaufen (vgl. Abbildung 3.37). Hierbei sind benachbarte Koordinationspolymere nicht nur um eine halbe Länge der Dcp-Liganden gegeneinander verschoben, sondern zusätzlich noch um  $90^\circ$  in ihrer Ausrichtung gegen die c-Achse gedreht. Die Doppelketten liegen quasi isoliert in der Struktur vor. Die kürzesten interatomaren Abstände benachbarter Strängen bestehen zwischen Sauerstoffatomen der Acetationen und Wasserstoff-Atomen der Dcp-Liganden ( $O1 \cdots H3 = 206$  pm), die Ketten werden also zusätzlich durch Wasserstoff-Brückenbindungen stabilisiert.



**Abbildung 3.37:** Darstellung der Kettenstruktur von (12).

$\infty^1[\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{Cl H}_5)(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)\}_2]$  (13) kristallisiert isotyp mit (12).

**Tabelle 3.21:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung in  $\infty^1[\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CH}_3\text{CO}_2)\}_2]$  **(12)** und  $\infty^1[\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)\}_2]$  **(13)**, Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	<b>(12)</b>	<b>(13)</b>
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 1918,88(1) c = 1177,97(7)	a = 1967,12(2) c = 1164,76(8)
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	4337,4(5)	4507,1(5)
Z	8	8
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	622,97	730,92
Meßtemperatur / K	120	293
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Tetragonal, P4/ncc (Nr. 130)	Tetragonal, P4/ncc (Nr. 130)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	1,908	2,154
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	2,086	2,062
F(000)	2432	2816
Messbereich / °	$1,5 \leq 2\theta \leq 27,33^\circ$	$1,46 \leq 2\theta \leq 27,31$
Indexbereich	$-24 \leq h \leq 24$ $-24 \leq k \leq 24$ $-15 \leq l \leq 13$	$-25 \leq h \leq 25$ $-25 \leq k \leq 25$ $-14 \leq l \leq 13$
Anzahl der Bilder	120	120
Detektorabstand / mm	60	60
Belichtungszeit / min	5	5
Zahl der gemessenen Reflexe	63680	47889
Zahl der unabhängigen Reflexe	2450	2549
Zahl der verfeinerten Parameter	133	159
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0459$	$R_1^a = 0,0789$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,0689$	$R_1 = 0,0689$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,1248$	$wR_2^b = 0,1503$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,1384$	$wR_2 = 0,1637$

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

**Tabelle 3.22:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° zwischen Atomen in  $^1[\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{Cl H}_5)(\mu_2\text{-CH}_3\text{CO}_2)\}_2]$  (**12**) und  $^1[\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{Cl H}_5)(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)\}_2]$  (**13**), Standardabweichungen in Klammern.

<b>(12)</b>				<b>(13)</b>			
Ag(1)-Ag(2)	3,2133(8)	N(2)-Ag(1)-N(2)	170,08(2)	Ag(1)-N(1)	2,183(4)	N(1)-Ag(1)-N(1)	172,2(2)
Ag(1)-N(2)	2,184(4)	N(2)-Ag(1)-Ag(2)	94,96(9)	Ag(2)-N(4)	2,441(4)	N(4)-Ag(2)-N(4)	93,8(2)
Ag(2)-N(1)	2,491(4)	O(2)-Ag(2)-O(2)	154,34(1)	Ag(2)-O(2)	2,289(4)	O(2)-Ag(2)-O(2)	146,5(2)
Ag(2)-O(2)	2,275(3)	O(2)-Ag(2)-N(1)	103,52(1)	Cl(3)-C(3)	1,722(6)	O(2)-Ag(2)-N(4)	106,55(2)
Cl(1)-C(1)	1,727(5)	O(2)-Ag(2)-N(1)	93,82(1)	O(1)-C(1)	1,237(7)	O(2)-Ag(2)-N(4)	96,25(2)
O(1)-C(4)	1,239(5)	N(1)-Ag(2)-N(1)	94,88(1)	O(2)-C(1)	1,237(7)	C(5)-N(4)-Ag(2)	126,5(3)
O(2)-C(4)	1,255(5)	O(2)-Ag(2)-Ag(1)	77,17(9)	F(1)-C(2)	1,305(7)	C(6)-N(4)-Ag(2)	117,3(3)
N(1)-C(6)	1,345(5)	N(1)-Ag(2)-Ag(1)	132,56(9)	F(2)-C(2)	1,313(9)	C(1)-O(2)-Ag(2)	131,1(4)
N(1)-C(3)	1,352(5)	C(4)-O(2)-Ag(2)	127,3(3)	F(3)-C(2)	1,260(9)	C(3)-N(1)-C(5)	116,7(5)
N(2)-C(1)	1,337(5)	C(6)-N(1)-C(3)	116,4(4)	N(1)-C(3)	1,338(6)	C(3)-N(1)-Ag(1)	115,7(4)
N(2)-C(6)	1,353(6)	C(6)-N(1)-Ag(2)	125,8(3)	N(1)-C(5)	1,348(7)	C(5)-N(1)-Ag(1)	122,5(3)
N(3)-C(3)	1,348(6)	C(3)-N(1)-Ag(2)	117,6(3)	N(2)-C(6)	1,375(7)	C(5)-N(4)-C(6)	115,9(5)
N(4)-C(6)	1,331(5)	C(1)-N(2)-C(6)	116,2(4)	N(3)-C(5)	1,328(6)	O(2)-C(1)-O(1)	129,3(5)
C(1)-C(2)	1,368(7)	C(1)-N(2)-Ag(1)	116,2(3)	N(4)-C(5)	1,347(7)	O(2)-C(1)-C(2)	114,1(5)
C(2)-C(3)	1,409(6)	C(6)-N(2)-Ag(1)	122,7(3)	N(4)-C(6)	1,350(6)	O(1)-C(1)-C(2)	116,6(5)
C(4)-C(5)	1,510(7)	N(2)-C(1)-C(2)	124,4(4)	C(1)-C(2)	1,531(8)	F(3)-C(2)-F(1)	107,7(7)
		N(2)-C(1)-Cl(1)	115,3(3)	C(3)-C(4)	1,357(8)	F(3)-C(2)-F(2)	105,3(7)
		C(2)-C(1)-Cl(1)	120,2(3)	C(4)-C(6)	1,400(1)	F(1)-C(2)-F(2)	106,1(7)
		C(1)-C(2)-C(3)	114,7(4)			F(3)-C(2)-C(1)	112,2(7)
		N(3)-C(3)-N(1)	117,9(4)			F(1)-C(2)-C(1)	112,6(5)
		N(3)-C(3)-C(2)	119,4(4)			F(2)-C(2)-C(1)	112,4(6)
		N(1)-C(3)-C(2)	122,6(4)			N(1)-C(3)-C(4)	124,1(5)
		O(1)-C(4)-O(2)	125,0(4)			N(1)-C(3)-Cl(3)	115,2(4)
		O(1)-C(4)-C(5)	119,1(4)			C(4)-C(3)-Cl(3)	120,7(4)
		O(2)-C(4)-C(5)	115,9(4)			C(3)-C(4)-C(6)	115,1(5)



### 3.4.4 Diskussion der Trends für Silber(I)-salze mit 2,4-Diamino-6-chlorpyrimidin-Liganden

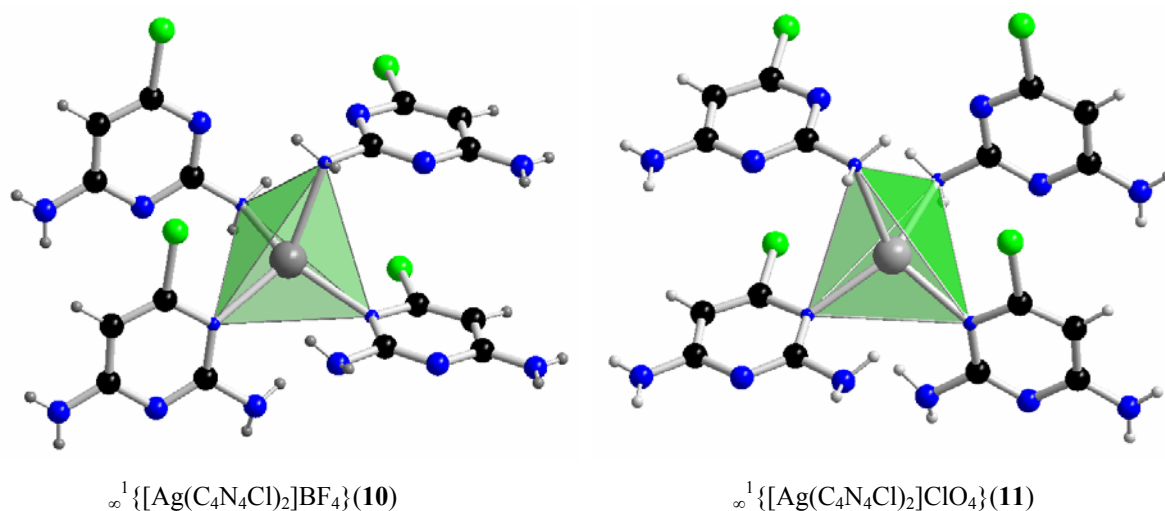
Aromatische Sechsring-Heterocyclen, die zwei Heteroatome enthalten, werden als Diazine bezeichnet. Diese Heterocyclen können als aromatisch angesehen werden, auch wenn ihre Resonanzenergie niedriger als jene von Benzol ist [53]. Einige allgemeine Gesichtspunkte von Pyrimidinen können wie folgt zusammengefasst werden:

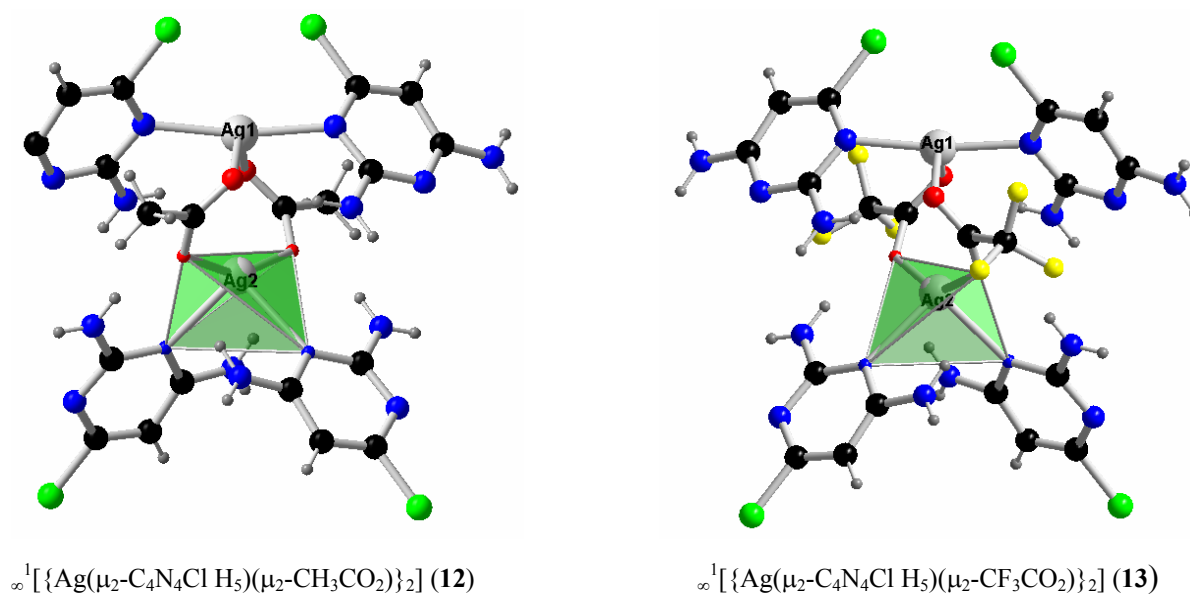
a) Mit steigender Zahl der Stickstoff-Atome im Ring sinkt die Energie der  $\pi$ -Molekülorbitale, insbesondere die von Orbitalen mit großen Koeffizienten am Stickstoff. Als Folge davon wird der elektrophile Angriff an den Ringkohlenstoffatomen immer schwieriger und der nucleophile Angriff immer leichter.

b) Mit Ausnahme von einem Kohlenstoff-Atom im Pyrimidin befinden sich alle Kohlenstoffatome in diesen Heterocyclen in *ortho*- oder *para*-Stellung zu mindestens einem Stickstoffatom.

c) Kationen, die sich von diesen Heterocyclen durch einen elektrophilen Angriff am Stickstoff-Atom ableiten, sind weniger gut stabilisiert als die entsprechenden Pyridinium-Kationen. Diese Heterocyclen sind schwächere Basen als Pyridin. Die pKs-Werte von substituierten Pyrimidinen, besonders die von Aminopyrimidinen, liegen zwischen 2,24 und 3,54 [27]. Aufgrund der Punkte (a) und (c) und des HSAB-Prinzips ist die Tendenz zur Koordination von substituierten Pyrimidinen an Silber(I)-Zentren relativ begünstigt.

Die vorgestellten Koordinationspolymere weisen lineare und verzerrt tetraedrische Umgebung am Silber auf. Es wurden vier Komplexe von Silber(I)-salzen ( $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgCH}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{AgCF}_3\text{CO}_2$ ) mit 2,4-Diamino-6-chlorpyrimidin erhalten, von denen jeweils zwei isotyp kristallisieren (vergl. Abbildung 3.38).





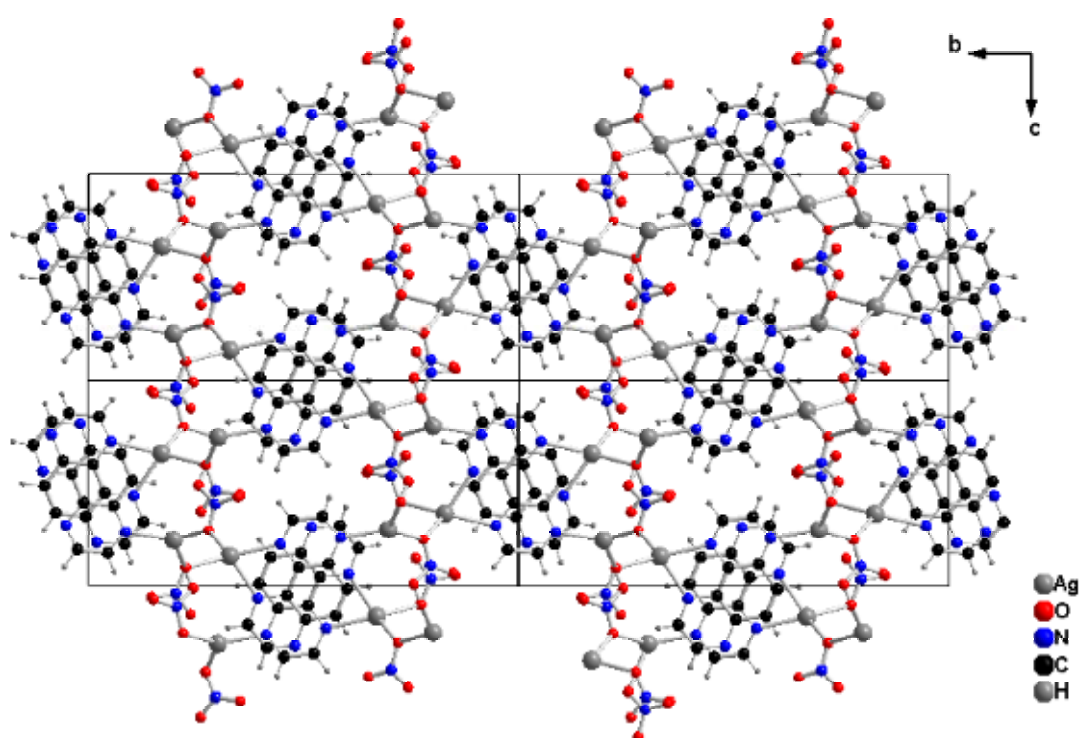
**Abbildung 3.38:** Übersicht über die vorgefundenen tetraedrischen Koordinationen am Silber

$\infty^1\{\text{[Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2\text{]BF}_4\}$  (10) und  $\infty^1\{\text{[Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2\text{]ClO}_4\}$  (11) sind isotyp, wobei die Silber-Zentren verzerrt tetraedrisch von zwei Ringstickstoff-Atomen und von zwei Aminogruppen umgeben sind. Die Koordination der Aminogruppen an Silber-Zentren ist relativ selten, da die Aminogruppen weniger gut stabilisiert als die entsprechenden Pyrimidinium-Kationen sind. Die vorgestellten isotypen Verbindungen  $\infty^1[\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CH}_3\text{CO}_2)\}_2]$  (12) und  $\infty^1[\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)\}_2]$  (13) zeigen im Unterschied zu (10) und (11) eine bevorzugt lineare und eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie. Die beiden Silber-Zentren werden durch  $\mu_2$ -Koordination der Acetat- bzw. Trifluoressigsäure-Ionen miteinander verbrückt (s. Abbildung 3.38). Die geringe Abweichung von der linearen (diagonalen) Koordination dieser Metallzentren ist auf schwache Wechselwirkungen mit zwei Sauerstoffatomen der beiden Acetat- bzw. Trifluoressigsäure-Ionen zurückzuführen ( $\text{Ag}\cdots\text{O} = 273 \text{ pm}$ ). Der  $\text{Ag1}\cdots\text{Ag2}$ -Abstand beträgt  $590,9(3) \text{ pm}$  und liegt weit außerhalb des Bereiches sekundärer Wechselwirkungen [24].

### 3.5 Pyrazino[2,3-f]chinoxalin und Bipyridin als Liganden für Silber(I)

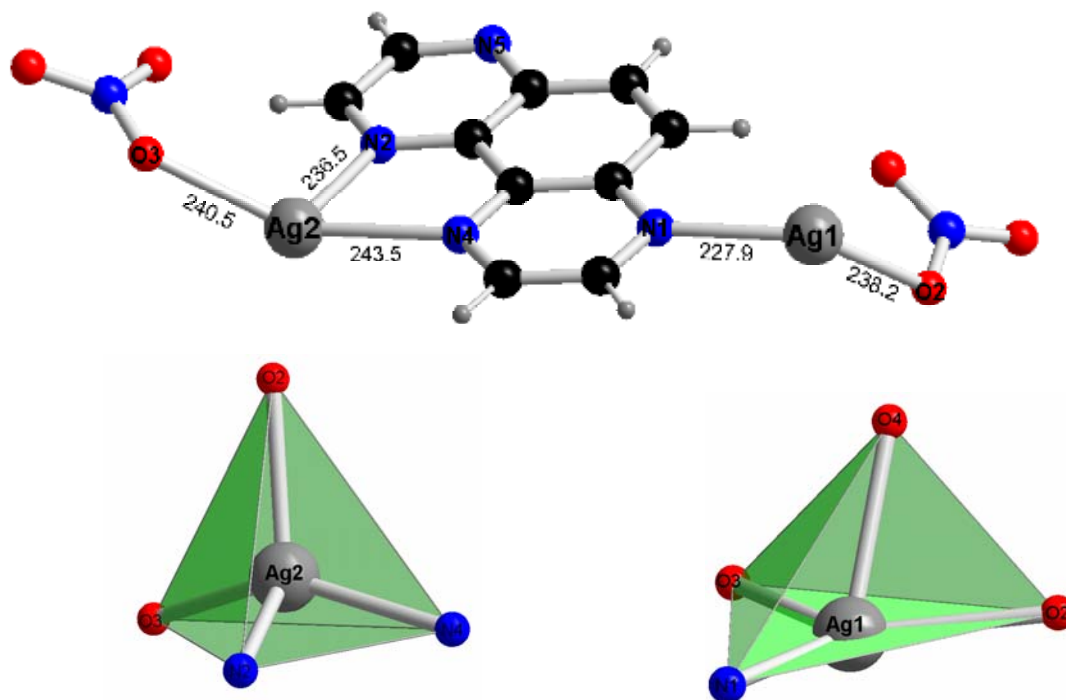
#### 3.5.1 Kristallstruktur von catena( $\mu_2$ -Pyrazino[2,3-f]chinoxalin)-bis-silber(1)-bis( $\mu_2$ -, $\mu_3$ -nitrat), $\infty^2$ [Ag<sub>2</sub>( $\mu_2$ -Pyq)( $\mu_2$ -NO<sub>3</sub>)( $\mu_3$ -NO<sub>3</sub>)] (14)

$\infty^2$ [Ag<sub>2</sub>( $\mu_2$ -Pyq)( $\mu_2$ -NO<sub>3</sub>)( $\mu_3$ -NO<sub>3</sub>)] (14) kristallisiert in der monoklinen in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14) mit a = 669,09(6) pm, b = 2004,2(2) pm, c = 966,08(9) pm,  $\beta$  = 96,36(2)°. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Abbildung 3.39 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.23 und Tabelle 3.24. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.



**Abbildung 3.39:** Projektion von vier Elementarzellen von  $\infty^2$ [Ag<sub>2</sub>( $\mu_2$ -Pyq)( $\mu_2$ -NO<sub>3</sub>)( $\mu_3$ -NO<sub>3</sub>)] (14) entlang [100]

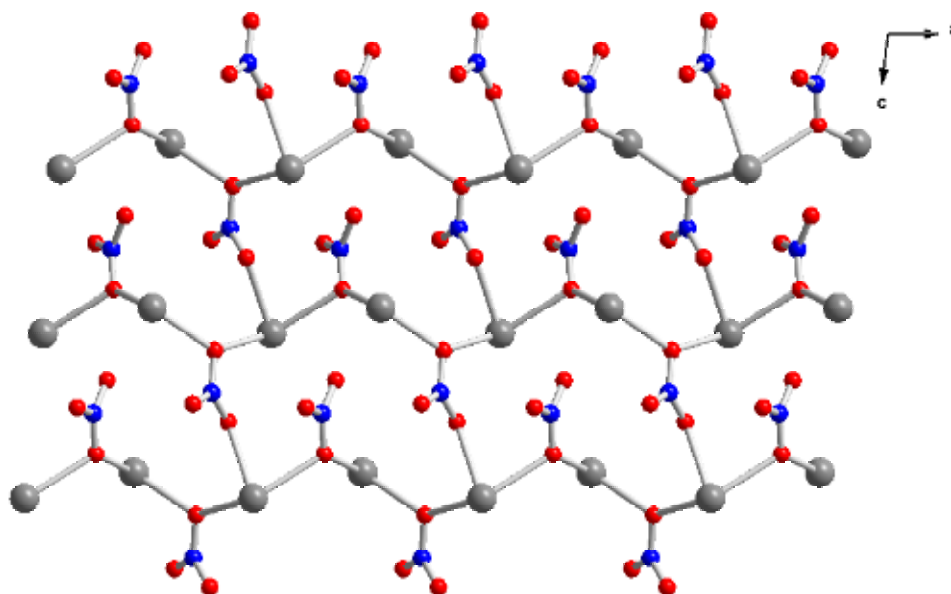
Die Struktur ist aus [Ag<sub>2</sub>( $\mu_2$ -Pyq)( $\mu_2$ -NO<sub>3</sub>)( $\mu_3$ -NO<sub>3</sub>)]-Einheiten aufgebaut (s. Abbildung 3.40). Dabei koordinieren zwei Silber-Zentren (Ag1 und Ag2) an einem Pyrazino[2,3-f]quinoxalin-Liganden (**Pyq**) sowie zwei Nitrat-Ionen an jedem Silberatom. Das Koordinationspolymer (14) enthält ein neutrales dreidimensionales Netz mit vierfach verknüpften Silber-Zentren, die über Pyq-Liganden verbunden sind. Eine Hälfte dieser Pyq-Liganden fungiert als zweizähliger Ligand (N2, N4), die andere als einzähliger Ligand (N1).



**Abbildung 3.40:** Darstellung der asymmetrischen  $[\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Pyq})(\mu_2\text{-NO}_3)(\mu_3\text{-NO}_3)]$ -Einheit sowie koordinationschemisch relevante Bindungsabstände und Koordinationssphären

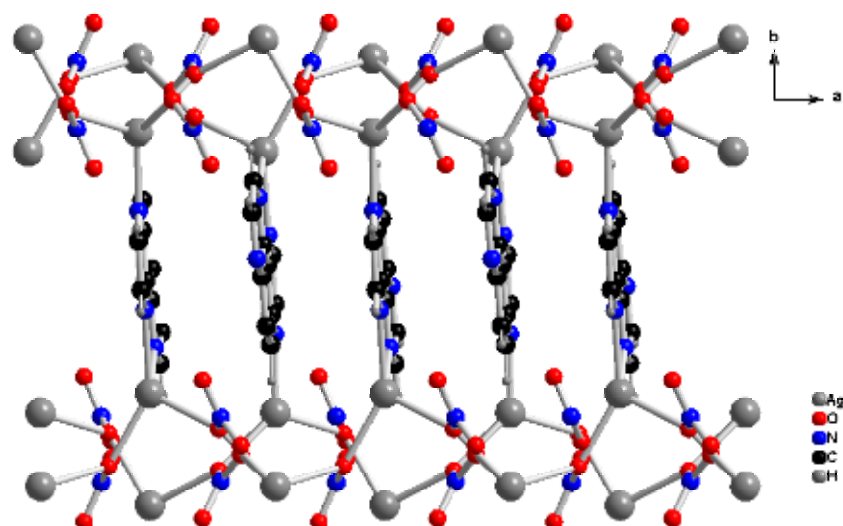
Die Koordination der vierfach verknüpften Ag<sub>1</sub>-Zentren ist verzerrt tetraedrisch (Ag<sub>1</sub>-N<sub>1</sub> = 227,9(3) pm, Ag<sub>1</sub>-O<sub>2</sub> = 238,2(2) pm, Ag<sub>1</sub>-O<sub>3</sub> = 251,3(3) pm und Ag<sub>1</sub>-O<sub>4</sub> = 252,2(2) pm) und die Ag<sub>2</sub>-Zentren sind ebenfalls verzerrt tetraedrisch umgeben (Ag<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> = 236,5(2) pm, Ag<sub>2</sub>-N<sub>4</sub> = 143,5(3) pm, Ag<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> = 240,5(2) pm und Ag<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> = 242,0(2) pm).

Das Polymergerüst setzt sich aus zweidimensionalen, in ac-Ebene verlaufenden Ag-O-Netzstrukturen zusammen, die über Pyq-Liganden miteinander verbunden sind. Um die Struktur besser zu verstehen, betrachtet man zuerst die Netzstruktur entlang der ac-Ebene (s. Abb. 3.41). Man findet helicale Koordinationspolymere aus Silber-Zentren, die durch eine μ<sub>2</sub>-Koordination der Nitrat-Ionen miteinander verbrückt werden. Die Nitrat-Ionen verbrücken weiterhin über ein zweites Sauerstoff-Atom durch eine μ<sub>3</sub>-Koordination die benachbarten Metallzentren der helicalen Ketten miteinander. Die helicalen Ketten haben nach dem CIP-System (Cahn Ingold und Prelog) einen unterschiedlichen Chiralitätssinn und zwar hat die eine die (R)-Form (rechtsdrehende Form) und die andere die (S)-Form (linksdrehende Form).



**Abbildung 3.41:** Vernetzung der Silber-Atome über eine  $\mu_2$ - bzw.  $\mu_3$ -Koordination durch die Nitrat-Ionen

Eine derartige Vernetzung führt zu einer gewellten (zweidimensionalen) Netzstruktur. Diese Netzstruktur wird über die Pyq-Liganden zu einer (dreidimensionalen) Raumstruktur verknüpft, wodurch dicht gepackte Pyq-Schichten entstehen, die entlang der a-Achse wachsen (Abbildung 3.42). Der Abstand zwischen den Schichten beträgt ca. 350 pm, d.h. es kommt zu einer  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den benachbarten Pyq-Schichten.



**Abbildung 3.42:** Verknüpfung der Netzstrukturen über Pyq-Moleküle in  $\infty^2[\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Pyq})(\mu_2\text{-NO}_3)(\mu_3\text{-NO}_3)]$

**Tabelle 3.23:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung in  $\infty^2[\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Pyq})(\mu_2\text{-NO}_3)(\mu_3\text{-NO}_3)]$  (**14**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\infty^2[\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Pyq})(\mu_2\text{-NO}_3)(\mu_3\text{-NO}_3)]$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 669,09(6) b = 2004,2(2) c = 966,08(9)
Winkel/ °	$\beta = 96,36(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1287,6(2)
Z	4
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	521,95
Messtemperatur / K	293
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Dichte, berechnet / g cm <sup>-3</sup>	2,693
Absorptionskoeffizient, $\mu$ / cm <sup>-1</sup>	3,092
F(000)	1000
Messbereich / °	$2 \leq 2\theta \leq 59$
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 8$ $-27 \leq k \leq 27$ $-13 \leq l \leq 13$
Anzahl der Bilder	100
Detektorabstand / mm	60
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	23180
Zahl der unabhängigen Reflexe	3599
Zahl der verfeinerten Parameter	241
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0297$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,0400$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,0735$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,0697$

$$a) R(F) = \frac{\sum \|F_o - |F_c|\|}{\sum |F_o|};$$

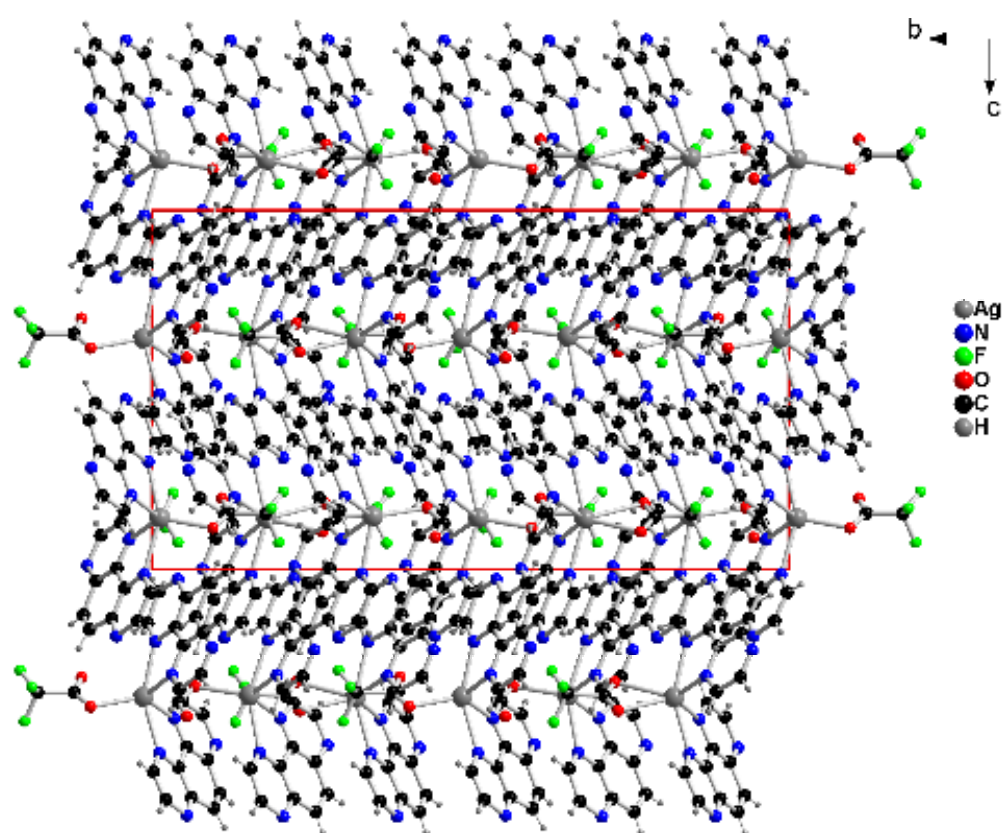
$$b) wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

**Tabelle 3.24:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° in  $\infty^2[\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Pyq})(\mu_2\text{-NO}_3)(\mu_3\text{-NO}_3)]$  (14), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(01)-N(1)	2,279(3)	N(1)-Ag(1)-O(2)	127,93(9)
Ag(01)-O(2)	2,382(2)	N(1)-Ag(1)-O(3)	109,88(9)
Ag(01)-O(3)	2,513(3)	O(2)-Ag(1)-O(3)	121,98(9)
Ag(01)-O(4)	2,522(2)	N(1)-Ag(1)-O(4)	120,38(8)
Ag(02)-N(2)	2,365(3)	O(2)-Ag(1)-O(4)	74,34(8)
Ag(02)-O(3)	2,405(2)	O(3)-Ag(1)-O(4)	72,87(8)
Ag(02)-O(2)	2,420(2)	N(2)-Ag(2)-O(3)	110,87(8)
Ag(02)-N(4)	2,435(3)	N(2)-Ag(2)-O(2)	122,55(9)
O(1)-N(6)	1,235(4)	O(3)-Ag(2)-O(2)	96,46(9)
O(2)-N(6)	1,276(3)	N(2)-Ag(2)-N(4)	70,28(9)
O(2)-Ag(02)	2,420(2)	O(3)-Ag(2)-N(4)	147,34(9)
O(3)-N(3)	1,275(3)	O(2)-Ag(2)-N(4)	110,40(8)
O(3)-Ag(1)	2,513(3)	N(6)-O(2)-Ag(1)	114,45(2)
O(4)-N(6)	1,246(3)	N(6)-O(2)-Ag(2)	110,05(2)
O(4)-Ag(01)	2,522(2)	Ag(01)-O(2)-Ag(2)	134,80(9)
O(5)-N(3)	1,248(3)	N(3)-O(3)-Ag(2)	123,13(2)
O(6)-N(3)	1,236(4)	N(3)-O(3)-Ag(1)	110,37(2)
N(1)-C(10)	1,326(4)	Ag(02)-O(3)-Ag(1)	117,71(1)
N(1)-C(1)	1,370(4)	N(6)-O(4)-Ag(1)	119,18(2)
N(2)-C(2)	1,323(4)	C(10)-N(1)-C(1)	117,1(3)
N(2)-C(6)	1,356(4)	C(10)-N(1)-Ag(1)	118,6(2)
N(4)-C(5)	1,327(4)	C(1)-N(1)-Ag(01)	124,2(2)
N(4)-C(4)	1,357(4)	C(2)-N(2)-C(6)	116,6(3)
N(5)-C(9)	1,319(4)	C(2)-N(2)-Ag(2)	126,3(2)
N(5)-C(3)	1,370(4)	C(6)-N(2)-Ag(2)	117,02(2)
C(1)-C(4)	1,413(4)	O(6)-N(3)-O(5)	121,4(3)
C(1)-C(8)	1,436(4)	O(6)-N(3)-O(3)	119,1(3)
C(2)-C(9)	1,411(5)	O(5)-N(3)-O(3)	119,5(3)
C(3)-C(6)	1,414(4)	C(5)-N(4)-C(4)	116,8(3)
C(3)-C(7)	1,431(4)	C(5)-N(4)-Ag(2)	128,8(2)
C(4)-C(6)	1,445(4)	C(4)-N(4)-Ag(2)	114,49(2)
C(5)-C(10)	1,405(5)	C(9)-N(5)-C(3)	115,9(3)
C(7)-C(8)	1,363(4)	O(1)-N(6)-O(4)	121,9(3)
		O(1)-N(6)-O(2)	119,7(3)
		O(4)-N(6)-O(2)	118,4(3)
		N(1)-C(1)-C(4)	120,3(3)
		N(1)-C(1)-C(8)	119,5(3)
		C(4)-C(1)-C(8)	120,2(3)
		N(2)-C(2)-C(9)	121,4(3)
		N(5)-C(3)-C(6)	120,7(3)

### 3.5.2 Kristallstruktur von bis(Pyrazino[2,3-f]quinoxalin)-silber(1)-trifluoracetat, $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_6)_2\text{CF}_3\text{CO}_2]$ (15)

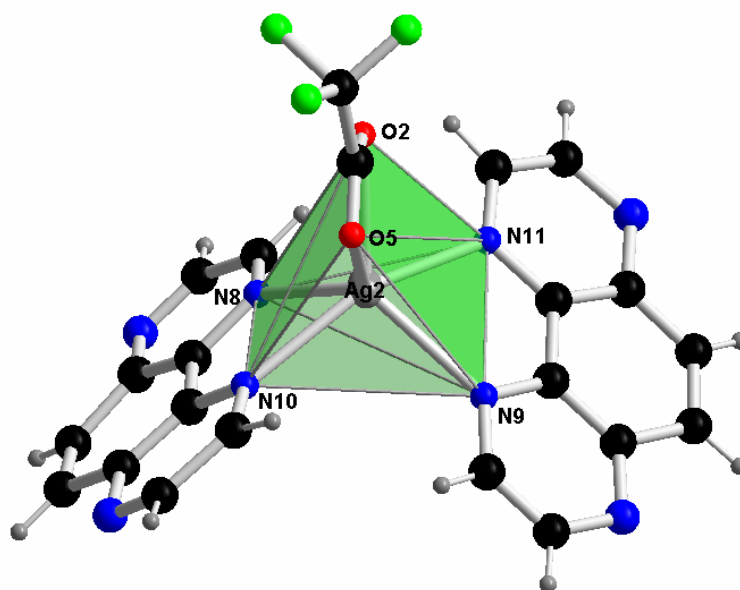
$[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_6)_2\text{CF}_3\text{CO}_2]$  (15) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe Cc (Nr. 9) mit  $a = 1600,0(1)$  pm,  $b = 2647,1(3)$  pm,  $c = 1656,11(14)$  pm,  $\beta = 115,064(6)^\circ$ . Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Abbildung 3.43 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.25 und Tabelle 3.26. Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.



**Abbildung 3.43:** Projektion der Elementarzelle von  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_6)_2\text{CF}_3\text{CO}_2]$  (15) entlang  $[100]$

In  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_6)_2\text{CF}_3\text{CO}_2]$  ist das Silber-Atom gestapelt prismatisch von vier Stickstoff-Atomen und zwei Sauerstoff-Atomen umgeben. Die Bindungslängen der koordinierenden Stickstoff-Atome zum Metallzentrum liegen zwischen 241 bis 247 pm und die zu den Sauerstoff-Atomen liegen zwischen 254 bis 273 pm.



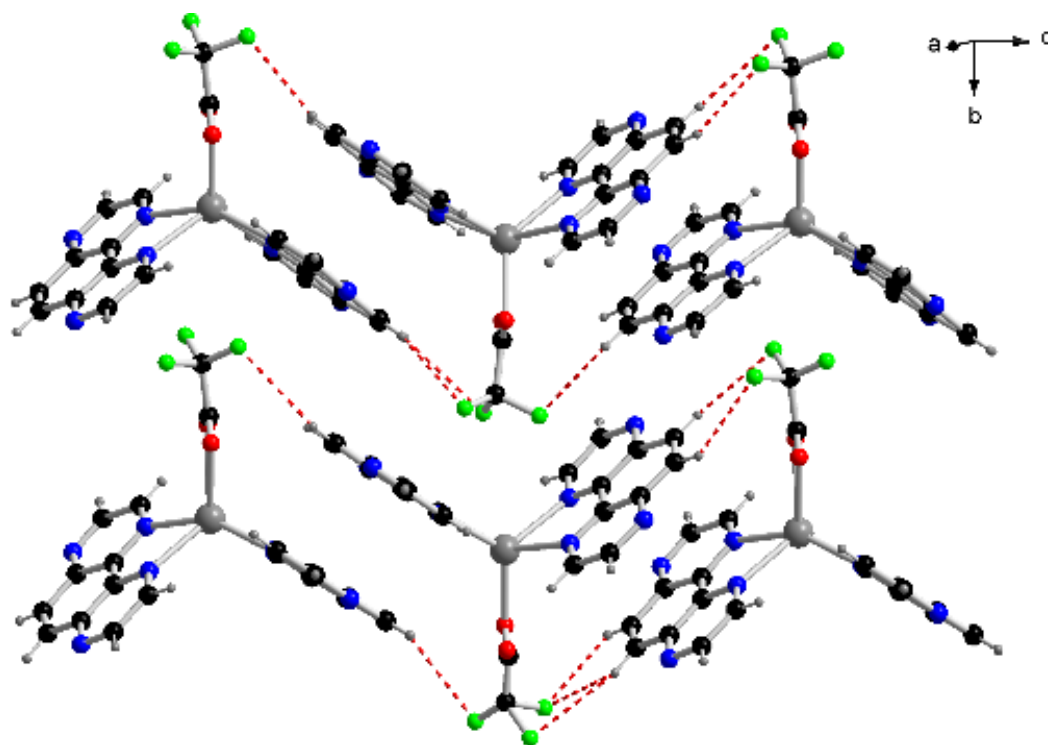


**Abbildung 3.44:** Koordinationssphäre von Silber in  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_6)_2\text{CF}_3\text{CO}_2]$

Bei den an die Koordination beteiligten Stickstoff-Atomen handelt es sich um Heteroatome zweier Pyrazino[2,3-f]chinoxalin-Moleküle (Pyq). Die beiden Pyq-Liganden stehen senkrecht zueinander und binden zweizählig an einem Silber-Zentrum. Die Bindungsabstände betragen hier  $\text{Ag}2\text{-N}9 = 242,5(1)$  pm,  $\text{Ag}2\text{-N}8 = 243,1$  pm,  $\text{Ag}2\text{-N}10 = 244,8(2)$  pm,  $\text{Ag}2\text{-N}11 = 246,8(1)$  pm. Zwei weitere Sauerstoff-Atome der Trifluoroacetat-Ionen koordinieren senkrecht dazu und bilden daraus ein verzerrtes Prisma. Die Bindungslängen betragen  $\text{Ag}2\text{-O}2 = 254,9(2)$  pm und  $\text{Ag}2\text{-O}5 = 273,6(3)$  pm (s. Tabelle 3.26).

Die  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_6)_2\text{CF}_3\text{CO}_2]$ -Einheiten sind in der Struktur übereinander entlang der kristallographischen b-Achse angeordnet. Die Lücken zwischen den Koordinationseinheiten füllen wiederum die Pyq-Liganden, die aber eine andere Richtung aufweisen. Die Wasserstoff-Atome tragen eine wesentliche Rolle zum Aufbau der Struktur bei. Sie bilden Wasserstoffbrücken mit Fluoratomen der Trifluoroacetat-Ionen benachbarter Koordinationseinheiten. Alle in Abbildung 3.45 eingezeichneten Wasserstoffbrücken sind rot gekennzeichnet, die Abstände liegen im Bereich zwischen 270 bis 320 pm.

Benachbarte Koordinationseinheiten liegen entlang der kristallographischen b-Achse deckungsgleich übereinander. Ihr Abstand zueinander beträgt 350 pm, zwischen den Pyq-Liganden treten also schwache  $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen auf.



**Abbildung 3.45:** Packung der Koordinationseinheiten mit eingezeichneten Wasserstoffbrücken in  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_6)_2\text{CF}_3\text{CO}_2]$

**Tabelle 3.25:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_6)_2\text{CF}_3\text{CO}_2]$  (**15**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_6)_2\text{CF}_3\text{CO}_2]$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 1600,0(1) b = 2647,1(3) c = 1656,11(1)
Winkel/ °	$\beta = 115,064(6)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	6353,7(1)
Z	4
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	1755,8
Messtemperatur / K	293
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, Cc (Nr. 9)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	1,836
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	1,019
F(000)	3480
Messbereich / °	$1,6 \leq 2\theta \leq 25$
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 19$ $-31 \leq k \leq 31$ $-18 \leq l \leq 19$
Anzahl der Bilder	120
Detektorabstand / mm	60
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	40509
Zahl der unabhängigen Reflexe	6585
Zahl der verfeinerten Parameter	979
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0393$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,0709$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,0970$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,1114$

$$a) R(F) = \frac{\sum \| |F_o| - |F_c| \|}{\sum |F_o|};$$

$$b) wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

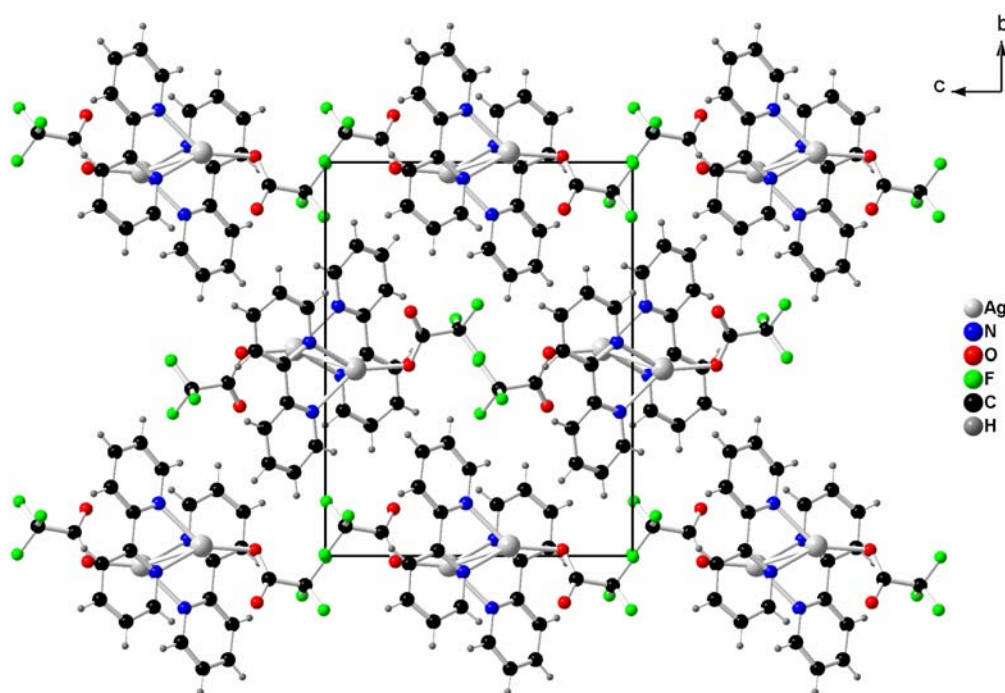
**Tabelle 3.26:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° in  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_6)_2\text{CF}_3\text{CO}_2]$  (**15**), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-O(6)	2,3211(2)	O(6)-Ag(1)-N(3)	113,6(4)
Ag(1)-N(3)	2,421(2)	O(6)-Ag(1)-N(1)	129,8(4)
Ag(1)-N(1)	2,429(1)	N(3)-Ag(1)-N(1)	98,5(4)
Ag(1)-N(2)	2,458(1)	O(6)-Ag(1)-N(2)	108,2(3)
Ag(1)-N(4)	2,473(1)	N(3)-Ag(1)-N(2)	69,5(3)
Ag(2)-N(9)	2,425(1)	N(1)-Ag(1)-N(2)	119,1(3)
Ag(2)-N(8)	2,431(1)	O(6)-Ag(1)-N(4)	92,5(4)
Ag(2)-N(10)	2,448(1)	N(3)-Ag(1)-N(4)	152,7(4)
Ag(2)-N(11)	2,468(1)	N(1)-Ag(1)-N(4)	68,2(4)
Ag(2)-O(2)	2,549(2)	N(2)-Ag(1)-N(4)	95,6(4)
Ag(3)-O(3)	2,367(3)	N(9)-Ag(2)-N(8)	120,7(4)
Ag(3)-N(22)	2,409(2)	N(9)-Ag(2)-N(10)	97,9(4)
Ag(3)-N(18)	2,454(1)	N(8)-Ag(2)-N(10)	70,0(4)
Ag(3)-N(16)	2,459(1)	N(9)-Ag(2)-N(11)	68,9(4)
Ag(3)-N(17)	2,487(4)	N(8)-Ag(2)-N(11)	95,5(3)
N(1)-C(3)	1,287(2)	N(10)-Ag(2)-N(11)	152,7(4)
N(1)-C(15)	1,335(2)	N(9)-Ag(2)-O(2)	127,0(4)
N(2)-C(17)	1,281(2)	N(8)-Ag(2)-O(2)	108,3(3)
N(2)-C(4)	1,377(2)	N(10)-Ag(2)-O(2)	117,6(4)
N(3)-C(16)	1,360(2)	N(11)-Ag(2)-O(2)	88,6(4)
N(3)-C(2)	1,381(2)	O(3)-Ag(3)-N(22)	128,2(4)
N(4)-C(14)	1,33(2)	O(3)-Ag(3)-N(18)	110,8(4)
N(4)-C(1)	1,357(7)	N(22)-Ag(3)-N(18)	97,8(4)
N(5)-C(7)	1,341(8)	O(3)-Ag(3)-N(16)	110,8(4)
N(5)-C(6)	1,41(2)	N(22)-Ag(3)-N(16)	119,7(4)
O(1)-C(65)	1,268(5)	N(18)-Ag(3)-N(16)	68,8(4)
O(2)-C(35)	1,194(7)	O(3)-Ag(3)-N(17)	96,0(4)
O(3)-C(10)	1,286(6)	N(22)-Ag(3)-N(17)	70,0(4)
O(4)-C(10)	1,205(8)	N(18)-Ag(3)-N(17)	152,0(4)
O(5)-C(35)	1,219(7)	N(16)-Ag(3)-N(17)	94,7(4)
O(6)-C(65)	1,207(6)		

## 3.6 2,2'-Bipyridin als Ligand für Silber(I)

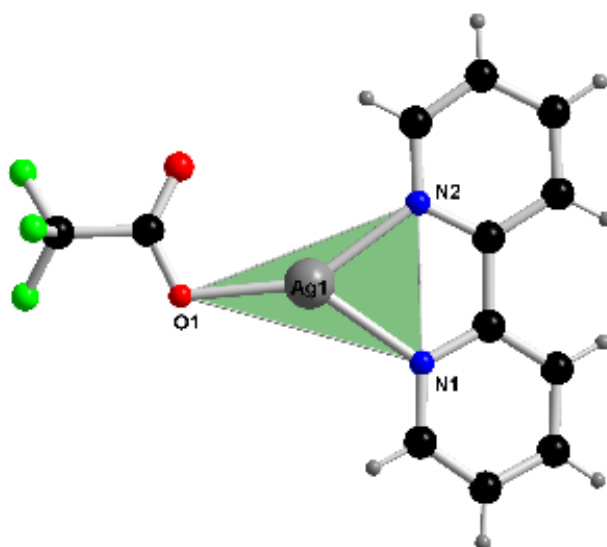
### 3.6.1 Kristallstruktur von 2,2'-Bipyridino-silber(I)-trifluoracetat, [Ag(C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>] (16)

[Ag(C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>] (16) kristallisiert monoklinen in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n (Nr. 14) mit a = 710,86(8) pm, b = 1488,9(2) pm, c = 1191,91(1) pm, β = 103,02(2)°. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Abbildung 3.46 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.27 und Tabelle 3.28. Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.



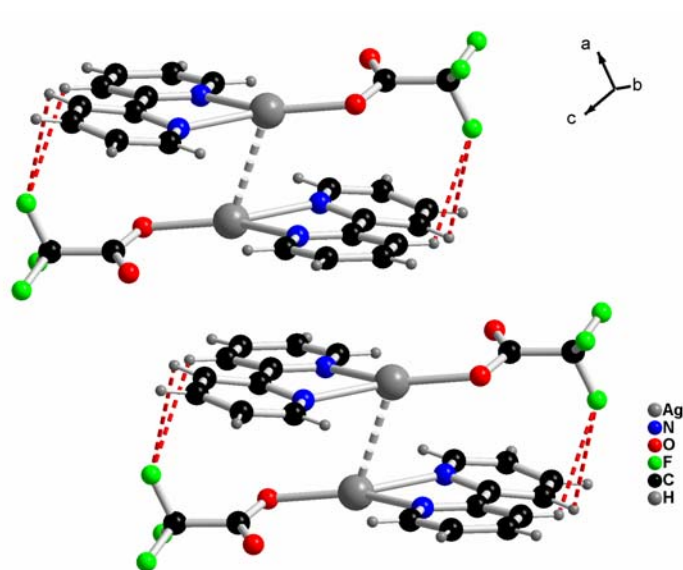
**Abbildung 3.46:** Projektion der Elementarzelle von [Ag(C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>] entlang [100]

In [Ag(C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>] koordinieren zwei Stickstoff-Heteratome des 2,2'-Bipyridins und ein Sauerstoff-Atom des Trifluoroacetat-Ions an ein Silber-Zentrum. Die Bindungslängen zwischen Stickstoff-Atomen und Silber betragen Ag1-N1 = 232,2(5) pm und Ag1-N2 = 229,3(5) pm. Die Bindung mit dem größten Kovalenzanteil in (16) wird von einem Sauerstoff-Atom einer Trifluoracetat-Gruppe mit einem Abstand von Ag1-O1 = 217,9(4) pm zum Metallzentrum ausgebildet. Daraus resultiert eine selten vorkommende trigonal-planare Koordinationssphäre (s. Abbildung 3.47).



**Abbildung 3.47:** Die Koordinationssphäre von Silber in  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)\text{CF}_3\text{CO}_2]$

Entlang der a-Achse stapeln sich die Koordinationseinheiten deckungsgleich übereinander, somit kommt es zu schwachen Ag-Ag-Wechselwirkungen. Der Ag-Ag-Abstand beträgt 303,8 pm. Den Wasserstoff-Atomen kommt am Aufbau der Struktur eine große Bedeutung zu. Die trigonal-planaren Koordinationseinheiten werden zusätzlich durch die Wasserstoffbrücken stabilisiert, die zwischen der Fluoratomen und Wasserstoff-Atomen der 2,2'-Bipyridin-Moleküle wirken.



**Abbildung 3.48:** Packung der Koordinationseinheiten mit eingezeichneten Wasserstoffbrücken in  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)\text{CF}_3\text{CO}_2]$

**Tabelle 3.27:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)\text{CF}_3\text{CO}_2]$  (**16**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)\text{CF}_3\text{CO}_2]$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 710,86(8) b = 1488,9(2) c = 1191,91(1)
Winkel/ °	$\beta = 103,02(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1229,1(3)
Z	4
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	377,07
Messtemperatur / K	293
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P21/n (Nr. 14)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	2,038
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	1,68
F(000)	736
Messbereich / °	$2,22 \leq 2\theta \leq 25$
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 8$ $-17 \leq k \leq 17$ $-14 \leq l \leq 14$
Anzahl der Bilder	120
Detektorabstand / mm	60
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	11917
Zahl der unabhängigen Reflexe	2166
Zahl der verfeinerten Parameter	184
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0494$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,1309$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,0527$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,1325$

$$a) R(F) = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|};$$

$$b) wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

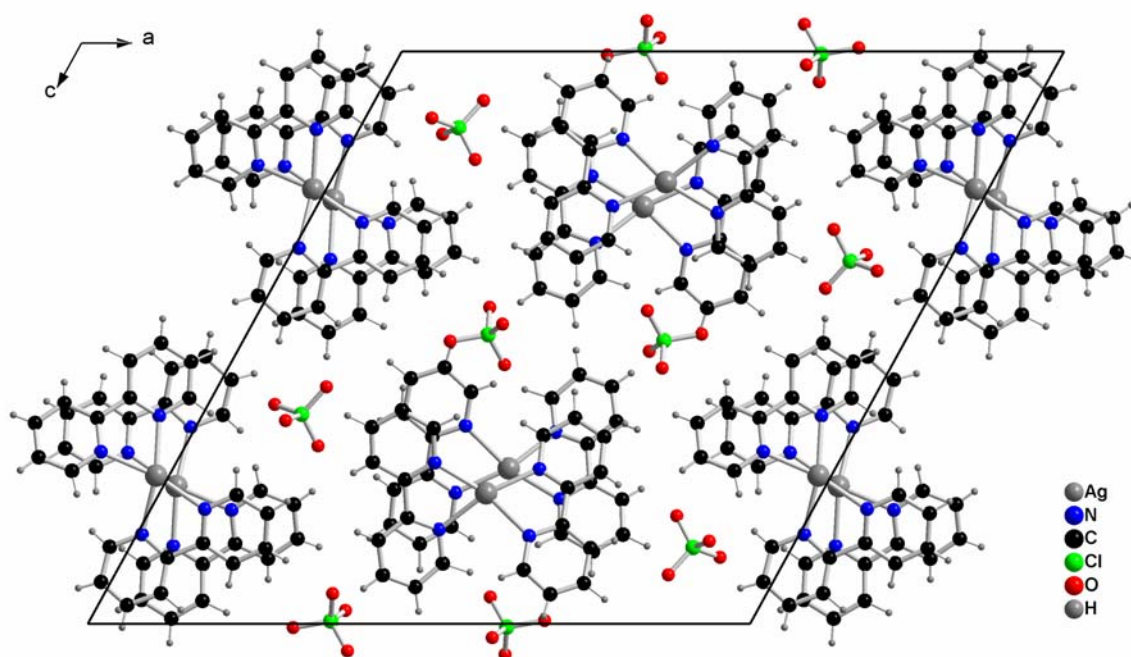
**Tabelle 3.28:** Ausgewählte Abstände/ Å und Winkel/ ° in [Ag(C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>] (**16**), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-O(1)	2,179(4)	O(1)-Ag(1)-N(2)	148,26(2)
Ag(1)-N(2)	2,293(5)	O(1)-Ag(1)-N(1)	139,26(2)
Ag(1)-N(1)	2,322(5)	N(2)-Ag(1)-N(1)	71,96(2)
Ag(1)-Ag(1)	3,0375(1)	O(1)-Ag(1)-Ag(1)	116,81(1)
N(1)-C(9)	1,338(8)	N(2)-Ag(1)-Ag(1)	69,06(1)
N(1)-C(11)	1,341(9)	N(1)-Ag(1)-Ag(1)	75,80(1)
N(2)-C(2)	1,339(9)	C(9)-N(1)-C(11)	118,5(6)
N(2)-C(8)	1,355(8)	C(9)-N(1)-Ag(1)	115,2(4)
O(1)-C(4)	1,260(8)	C(11)-N(1)-Ag(1)	124,4(4)
O(2)-C(4)	1,230(8)	C(2)-N(2)-C(8)	118,4(6)
F(1)-C(3)	1,307(9)	C(2)-N(2)-Ag(1)	117,1(4)
F(2)-C(3)	1,334(8)	C(8)-N(2)-Ag(1)	124,5(4)
F(3)-C(3)	1,321(8)	C(4)-O(1)-Ag(1)	110,9(4)
C(1)-C(7)	1,384(9)	C(7)-C(1)-C(2)	119,0(6)
C(1)-C(2)	1,393(1)	N(2)-C(2)-C(1)	121,8(6)
C(2)-C(9)	1,496(9)	N(2)-C(2)-C(9)	116,6(6)
C(3)-C(4)	1,523(9)	C(1)-C(2)-C(9)	121,6(6)
C(5)-C(10)	1,362(1)	F(1)-C(3)-F(3)	105,8(7)
C(5)-C(11)	1,374(1)	F(1)-C(3)-F(2)	106,3(6)
C(6)-C(10)	1,391(1)	F(3)-C(3)-F(2)	104,7(6)
C(6)-C(9)	1,407(9)	F(1)-C(3)-C(4)	112,0(6)
C(7)-C(12)	1,384(1)	F(3)-C(3)-C(4)	114,4(6)
C(8)-C(12)	1,370(1)	F(2)-C(3)-C(4)	113,0(6)
		O(2)-C(4)-O(1)	128,8(6)
		O(2)-C(4)-C(3)	117,5(6)
		O(1)-C(4)-C(3)	113,7(6)
		C(10)-C(5)-C(11)	118,6(7)
		C(10)-C(6)-C(9)	118,5(7)
		C(1)-C(7)-C(12)	119,3(7)
		N(2)-C(8)-C(12)	123,0(6)
		N(1)-C(9)-C(6)	121,3(6)
		N(1)-C(9)-C(2)	117,1(5)
		C(6)-C(9)-C(2)	121,6(6)
		C(5)-C(10)-C(6)	119,7(7)
		N(1)-C(11)-C(5)	123,4(7)
		C(8)-C(12)-C(7)	118,5(6)



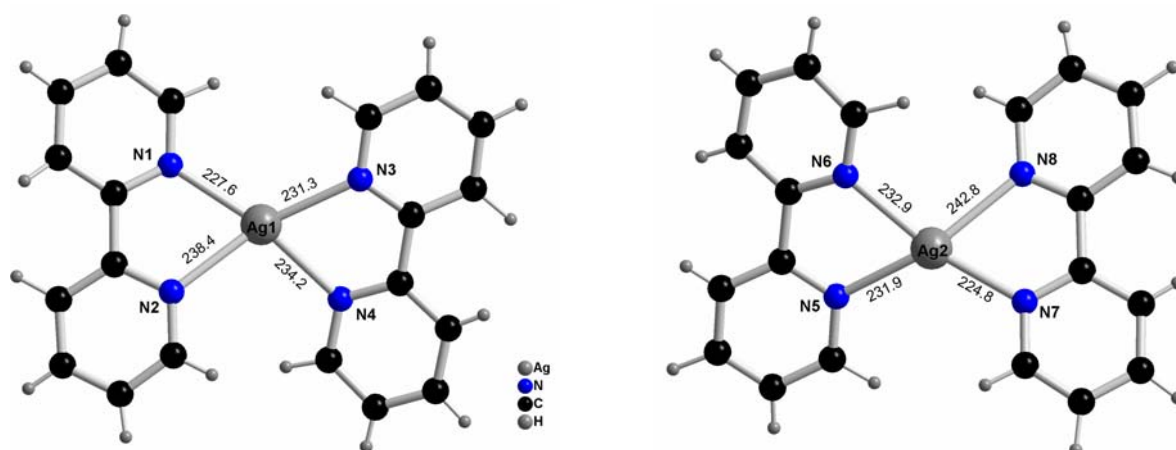
### 3.6.2 Kristallstruktur von bis(2,2'-Bipyridin)-silber(I)-perchlorat, [Ag(C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (17)

[Ag(C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (17) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14) mit  $a = 2534,6(3)$  pm,  $b = 711,97(4)$  pm,  $c = 2494,8(3)$  pm,  $\beta = 118,815(8)^\circ$ . Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Abbildung 3.49 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.29 und Tabelle 3.30. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.



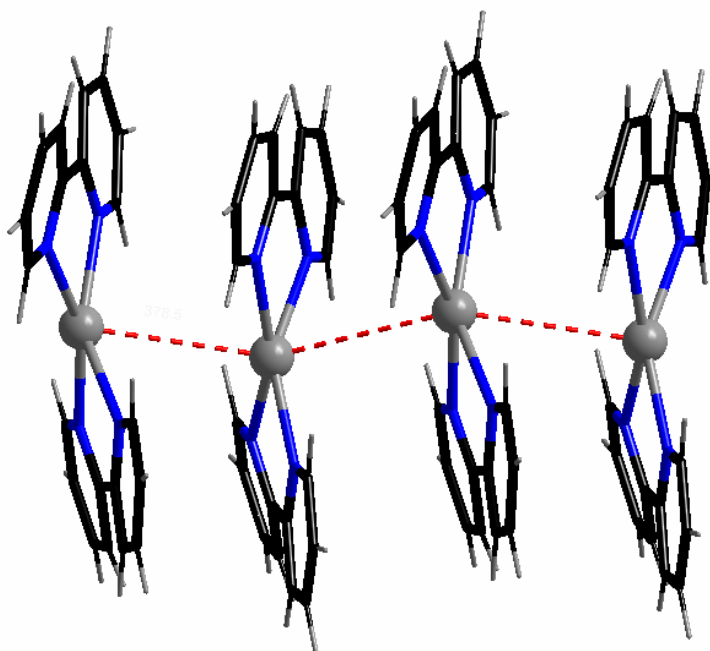
**Abbildung 3.49:** Projektion der Elementarzelle von [Ag(C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> entlang [010]

In [Ag(C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> sind die Silber-Atome gestauch quadratisch planar von vier Stickstoff-Atomen umgeben. In der Struktur befinden sich zwei verschiedene Silber-Lagen, die eine ähnliche Koordinationsgeometrie aufweisen. Die Bindungslängen der koordinierenden Atome zum Metallzentren liegen zwischen 227 und 242 pm (vgl. Tabelle 3.30). Die beiden organischen Bipy-Liganden liegen in einer Ebene und binden jeweils zweizählig an jedem Silber-Zentrum. Ursache für die Verzerrung aus der idealen quadratisch-planaren Umgebung ist der Torsionswinkel (ca. 15°) zwischen den beiden Pyridin-Molekülen. Der Abstand zwischen den beiden Stickstoff-Atomen in einem 2,2'-Bipyridin-Molekül beträgt 271,6 pm und somit weichen auch die Bindungswinkel von der idealen Lage einer quadratisch planaren Koordination ab.



**Abbildung 3.50:** Koordination an den Silber-Atomen in  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)_2]\text{ClO}_4$

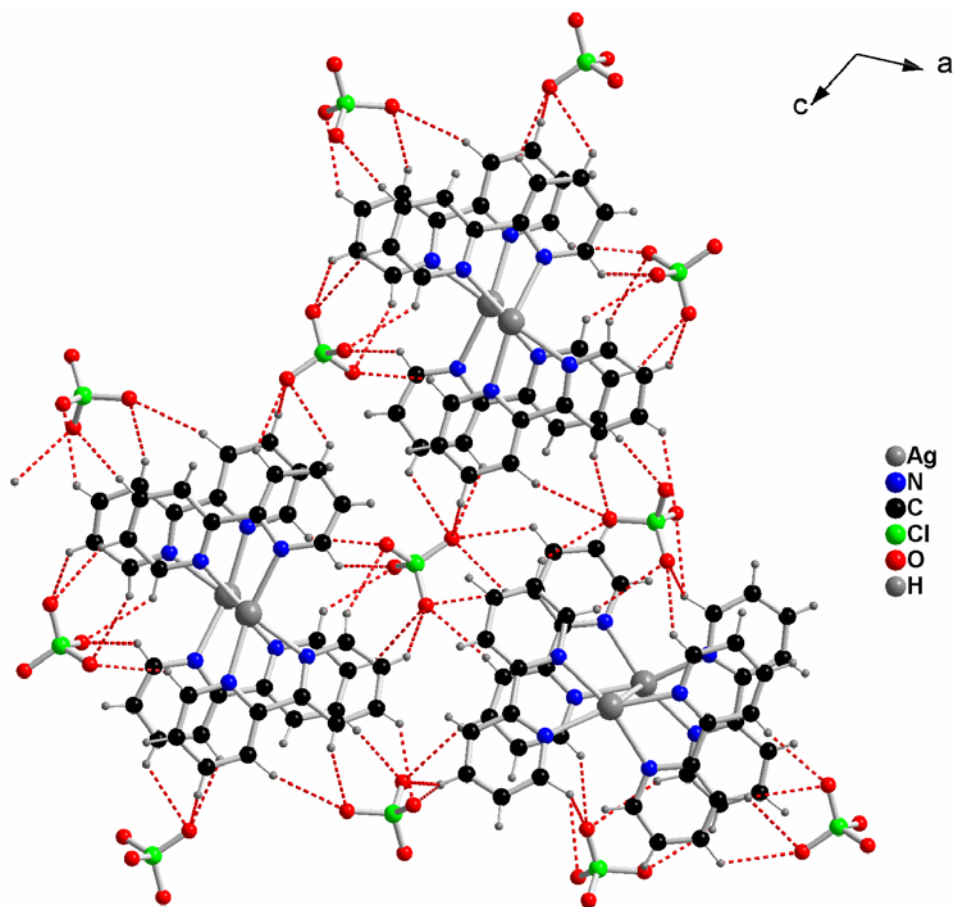
Alle Wasserstoff-Atome der organischen Bipy-Liganden in der Struktur konnten durch die Differenz-Fouriersynthese gefunden, und auf diesen Positionen verfeinert werden. Sie weisen unterschiedlich große Bindungslängen zu den jeweiligen Kohlenstoff-Atomen auf. Benachbarte  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)_2]$ -Einheiten liegen entlang der kristallographischen b-Achse deckungsgleich übereinander. Ihr Abstand zueinander beträgt 353 pm. Zwischen den Bipy-Liganden treten also schwache  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen auf.



**Abbildung 3.51:** Kontakte zwischen bzw. Packung der Koordinationseinheiten in  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)_2]\text{ClO}_4$

Durch diese Verknüpfungsart der benachbarten Koordinationseinheiten kommt es zu schwachen  $\text{Ag}^{\cdots}\text{Ag}$ -Wechselwirkungen. Der Abstand zwischen den benachbarten Silber-Zentren beträgt  $\text{Ag}^{\cdots}\text{Ag} = 366,6 \text{ pm}$ .

Die Koordinationseinheiten werden zusätzlich durch Wasserstoffbrücken stabilisiert, die zwischen Wasserstoff-Atomen der Bipy-Liganden und den Perchlorat-Ionen gebildet werden (vgl. Abbildung 3.52).



**Abbildung 3.52:** Kontakte zwischen benachbarten Koordinationseinheiten über H-Atome in  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)_2]\text{ClO}_4$ , Wasserstoffbrückenbindungen sind durch rote Linien gekennzeichnet.

**Tabelle 3.29:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)_2]\text{ClO}_4$  (**17**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)_2]\text{ClO}_4$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 2534,6(3) b = 711,97(4) c = 2494,8(3)
Winkel/ °	$\beta = 118,815(8)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	3944,6(7)
Z	4
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	4157,5
Messtemperatur / K	293
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	1,750
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	1,194
F(000)	2080
Messbereich / °	$1,63 \leq 2\theta \leq 27$
Indexbereich	$-32 \leq h \leq 31$ $-9 \leq k \leq 8$ $-31 \leq l \leq 31$
Anzahl der Bilder	125
Detektorabstand / mm	60
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	37460
Zahl der unabhängigen Reflexe	8595
Zahl der verfeinerten Parameter	673
Gütefaktoren für n Reflexe mit	
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0422$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,0749$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,0977$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,1082$

$$a) R(F) = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

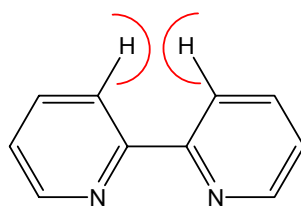
$$b) wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

**Tabelle 3.30:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° in [Ag(C<sub>10</sub>N<sub>2</sub>H<sub>8</sub>)CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>] (**17**), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-N(1)	2,276(3)	N(1)-Ag(1)-N(3)	122,02(1)
Ag(1)-N(3)	2,313(3)	N(1)-Ag(1)-N(4)	159,12(2)
Ag(1)-N(4)	2,342(3)	N(3)-Ag(1)-N(4)	72,03(1)
Ag(1)-N(2)	2,384(3)	N(1)-Ag(1)-N(2)	71,72(1)
Ag(1)-Ag(1)	3,6657(3)	N(3)-Ag(1)-N(2)	154,98(1)
Ag(1)-Ag(1)	3,6657(2)	N(4)-Ag(1)-N(2)	101,86(1)
Ag(2)-N(7)	2,248(3)	N(1)-Ag(1)-Ag(1)	69,49(8)
Ag(2)-N(5)	2,319(3)	N(3)-Ag(1)-Ag(1)	104,07(8)
Ag(2)-N(6)	2,329(4)	N(4)-Ag(1)-Ag(1)	92,91(9)
Ag(2)-N(8)	2,428(3)	N(2)-Ag(1)-Ag(1)	100,42(9)
N(1)-C(7)	1,341(6)	N(1)-Ag(1)-Ag(1)	83,11(8)
N(1)-C(6)	1,346(5)	N(3)-Ag(1)-Ag(1)	87,33(9)
N(2)-C(2)	1,332(6)	N(4)-Ag(1)-Ag(1)	114,61(9)
N(2)-C(11)	1,349(5)	N(2)-Ag(1)-Ag(1)	72,98(9)
N(3)-C(16)	1,340(6)	Ag(1)-Ag(1)-Ag(1)	152,40(2)
N(3)-C(13)	1,341(5)	N(7)-Ag(2)-N(5)	125,08(2)
N(4)-C(5)	1,340(6)	N(7)-Ag(2)-N(6)	158,06(3)
N(4)-C(1)	1,349(5)	N(5)-Ag(2)-N(6)	71,51(2)
N(5)-C(35)	1,335(6)	N(7)-Ag(2)-N(8)	71,42(2)
N(5)-C(36)	1,347(6)	N(5)-Ag(2)-N(8)	150,06(2)
N(6)-C(32)	1,338(6)	N(6)-Ag(2)-N(8)	101,17(2)
N(6)-C(34)	1,341(5)	C(7)-N(1)-C(6)	117,9(4)
N(7)-C(31)	1,333(5)	C(7)-N(1)-Ag(1)	122,5(3)
N(7)-C(21)	1,347(5)	C(6)-N(1)-Ag(1)	118,0(3)
N(8)-C(29)	1,342(5)	C(2)-N(2)-C(11)	117,4(4)
N(8)-C(22)	1,346(5)	C(2)-N(2)-Ag(1)	125,3(3)
C(1)-C(4)	1,390(6)	C(11)-N(2)-Ag(1)	113,7(3)
C(1)-C(13)	1,475(6)	C(16)-N(3)-C(13)	118,8(4)
C(2)-C(17)	1,384(6)	C(16)-N(3)-Ag(1)	123,8(3)
C(3)-C(8)	1,376(7)	C(13)-N(3)-Ag(1)	116,0(3)
C(3)-C(6)	1,395(6)	C(5)-N(4)-C(1)	118,6(4)
C(4)-C(12)	1,374(7)	C(5)-N(4)-Ag(1)	124,4(3)
C(5)-C(15)	1,389(7)	C(1)-N(4)-Ag(1)	114,2(3)
C(6)-C(11)	1,488(6)	C(35)-N(5)-C(36)	118,9(4)
C(7)-C(19)	1,377(7)	C(35)-N(5)-Ag(2)	117,0(3)
C(8)-C(19)	1,377(7)	C(36)-N(5)-Ag(2)	123,8(3)
C(9)-C(17)	1,366(7)	C(32)-N(6)-C(34)	118,6(4)
C(9)-C(10)	1,383(7)	C(32)-N(6)-Ag(2)	123,0(3)
C(10)-C(11)	1,387(5)	C(34)-N(6)-Ag(2)	116,2(3)
C(12)-C(15)	1,370(8)	C(31)-N(7)-C(21)	118,7(4)
C(13)-C(18)	1,407(5)	C(31)-N(7)-Ag(2)	121,4(3)
C(14)-C(20)	1,369(8)	C(21)-N(7)-Ag(2)	119,4(3)
C(14)-C(18)	1,377(8)	C(29)-N(8)-C(22)	117,9(3)

### 3.6.3 Diskussion struktureller Trends in Silber(I)-salzen mit Pyrazino[2,3-f]quinoxalin und 2,2'-Bipyridin als Liganden

2,2'-Bipyridin ist ein Analogon zu Biphenyl, bei dem zwei CH-Einheiten durch zwei Stickstoffatome ersetzt sind. Die einsamen Elektronenpaare der Stickstoffatome sind in  $sp^2$ -hybridisierten Orbitalen, die senkrecht zu dem  $\pi$ -System der beiden Ringe orientiert sind. Im Kristall liegen beide Pyridinringe des 2,2'-Bipyridins in der selben Ebene. Aber in Lösung und in der Dampfphase sind beide Ringe um ungefähr  $45^\circ$  gegeneinander gedreht. Diese Drehung kommt durch die sterische Wechselwirkung zwischen den 6,6'-Wasserstoffatompaares zustande. Im Kristall ist diese Abstoßung geringer als die Stabilisierung, die sich bei koplanarer Anordnung der Bipyridin-Moleküle ergibt. Die Kristallgitterkräfte sind in der Dampfphase natürlich nicht vorhanden, und durch das Verdrehen der Ringe rücken die Wasserstoffatome weiter auseinander.

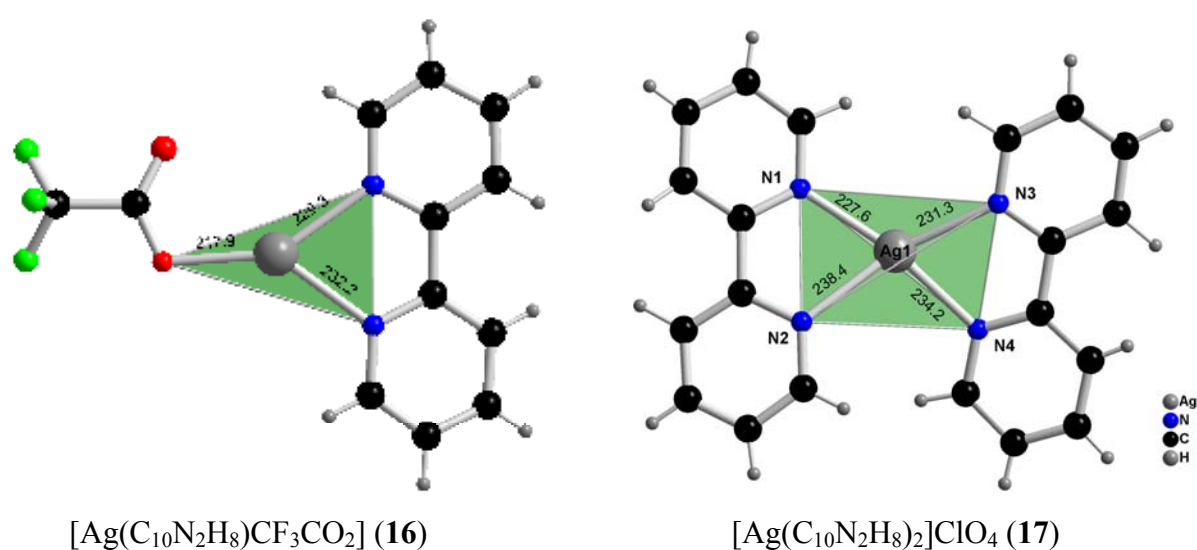


2,2-Bipyridin (Bipy)

In jedem Pyridinring setzt sich das aromatische Sextett aus je einem p-Elektron von jedem Kohlenstoffatom und einem p-Elektron des Stickstoffatoms zusammen. Dem Stickstoffatom bleibt noch ein einsames Elektronenpaar in einem  $sp^2$ -Orbital. Dieses liegt in der Molekülebene und steht senkrecht zum aromatischen Ring. Weil 2,2'-Bipyridin zwei freie, nichtbindende Elektronenpaare besitzt, die nicht an den jeweiligen aromatischen Sextetten beteiligt sind, reagiert es wie ein normales Amin. Da sich die basischen Elektronenpaare aber nur in  $sp^2$ -Orbitalen befinden, beträgt der  $pK_s$ -Wert des Bipyridinium-Ions nur 5,2. Bei einem pH-Wert von 5,2 ist Bipyridin zur Hälfte protoniert, zu ca. 2% bei pH 7.

2,2'-Bipyridin kann mit beiden Stickstoff-Atomen chelatisierend an einem Metall-Zentrum binden und dazu einen wesentlichen Anteil zur Stabilität der Komplexe beitragen. Im Wesentlichen handelt es sich hier um einen Entropie-Einfluss, der allen Chelat-Systemen gemeinsam ist, aber oft wird eine zusätzliche Stabilisierung durch (negative) Enthalpieänderung beobachtet.

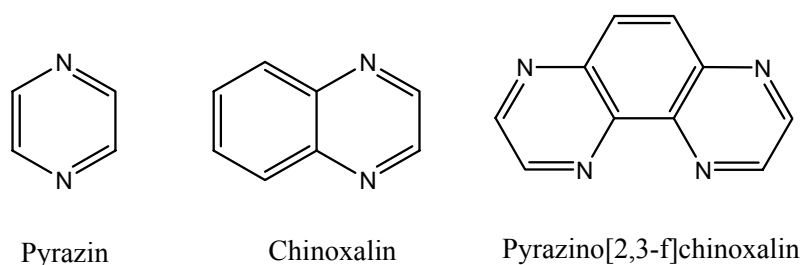
Allgemein gilt für den Chelateffekt, dass er bei Fünf- und Sechsringen am ausgeprägtesten ist. Kleine Ringe haben eine zu hohe Spannung und bei größeren Ringen nimmt der Vorteil bei der Konkurrenz um die zweite Koordinationsstelle im Allgemeinen rasch ab. Aus sterischen Gründen bevorzugen große Metallionen fünfgliedrige Ringe, während für sechsgliedrige Ringe kleinere Metallionen günstiger sind. Je mehr Chelatringe in einem Komplex vorliegen, desto größer ist die gesamte Stabilitätszunahme [55]. Diesen Effekt kann man am besten in den Strukturen (16) und (17) beobachten. Während in (16) ein 2,2'-Bipyridin-Molekül und ein Trifluoracetat-Ion eine trigonal-planare Koordinationssphäre bilden, chelatisieren in (17) zwei 2,2'-Bipyridin-Moleküle an einem Silber-Zentrum.



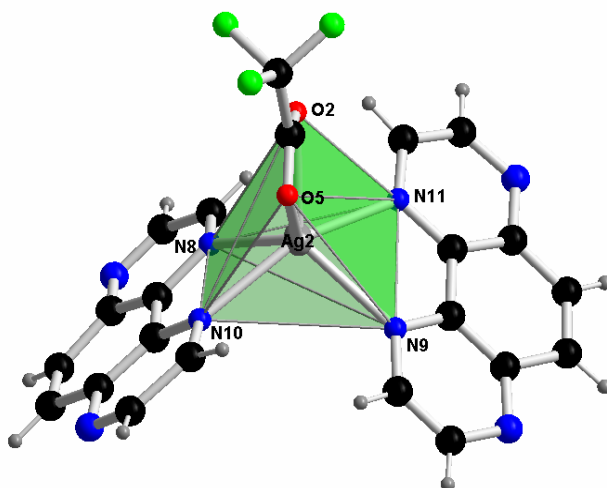
**Abbildung 3.53:** Übersicht über die Koordinationen am Silber in (16) und (17)

Der Chelateffekt in (17) ist etwas größer als in (16), da hier außer der Entropie auch die Enthalpie eine Rolle spielt, d.h. die gebildeten Chelatringe weisen eine geringere abstoßende Ligand-Ligand-Wechselwirkung auf. In konjugierten 2,2'-Bipyridin-Systemen kommt bei der Chelatisierung noch eine Resonanzstabilisierung hinzu. Als Folge der Resonanz sind die beiden Ag-N-Bindungen in (16) nahezu gleich lang. In (17) kommt die teilweise Aufhebung der Delokalisierung durch Jahn-Teller-Verzerrung zustande. Dies macht sich anhand der verzerrt quadratisch-planaren Koordination bemerkbar. Infolge dieser Verzerrung sind die beiden Ag-N-Abstände nicht gleich (227 und 238 pm), und vermutlich sind die  $\pi$ -Bindungen nicht mehr äquivalent, so dass eine Resonanzform gegenüber der anderen bevorzugt ist und man unterschiedliche Bindungslängen innerhalb der beiden Chelatringe findet.

Pyrazino[2,3-f]quinoxalin (Pyq) ist ein Chinoxalin-Derivat, an den noch ein weiteres Pyrazin-Molekül kondensiert. Pyq hat somit vier mögliche Koordinationsstellen, von denen zwei Stickstoff-Atome ähnlich wie bei 2,2'-Bipyridin chelatisierend an einem Metall-Zentrum koordinieren können. Ein besonders reizvoller Aspekt bei Verbindungen mit Pyq, das noch zwei weitere Stickstoff-Atome besitzt, besteht darin, dass es durch  $\mu_2$ -Koordinat ion die Metall-Zentren verbrücken kann. Eine nützliche Eigenschaft von Pyq ist sein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem, das möglicherweise für eine Übertragung von Elektronen zwischen den verbundenen Metall-Zentren sorgt [28].



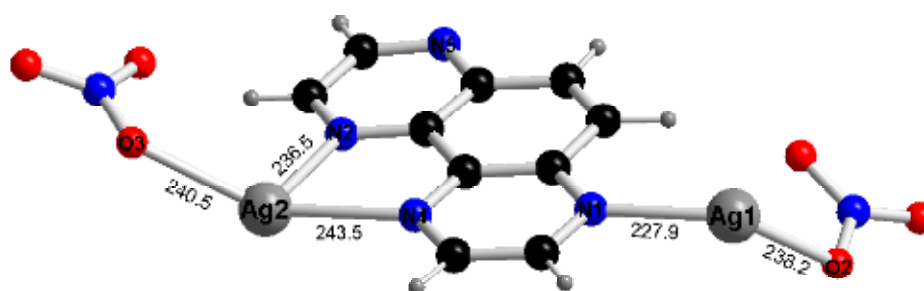
In **(15)** koordinieren zwei Pyq-Liganden zweizählig und senkrecht dazu zwei Sauerstoff-Atome der Trifluoracetat-Ionen ebenfalls chelatisierend an einem Silber-Zentrum. Daraus resultiert eine verzerrt prismatische Koordinationssphäre. In diesem Fall verhält sich Pyq ähnlich wie 2,2'-Bipyridin und zwar bilden sich zwei fünfgliedrige Chelatringe.



**Abbildung 3.54:** Koordinationssphäre von Silber in [Ag(C<sub>10</sub>N<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>] (**15**)



Anders als bei diesem Komplex verhält sich Pyq in der Struktur von **(14)**, obwohl die Nitrat-Ionen ebenfalls zweizählig binden können. Hierbei entsteht ein fünfgliedriger Chelatring. Wie schon oben beschrieben, chelatisiert Pyq einerseits an einem Silber-Zentrum und verbrückt auf der anderen Seite über die  $\mu_2$ -Koordination ein weiteres Silber-Zentrum miteinander.

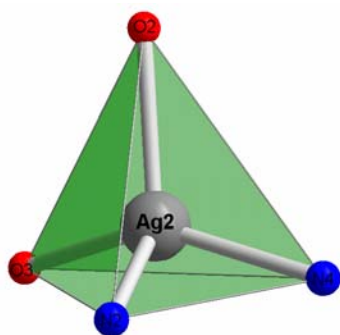
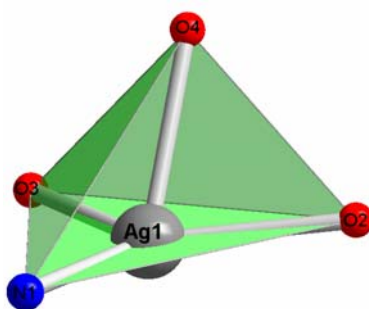
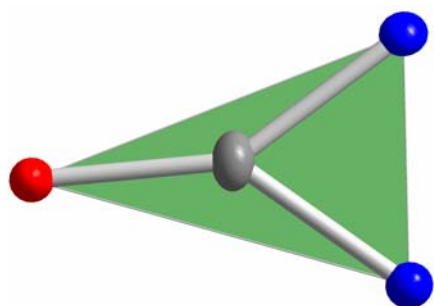
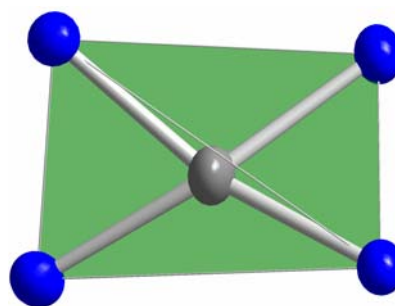


**Abbildung 3.55:** Darstellung der Verknüpfungsart von Pyq-Liganden in **(14)**

Die weitaus größte Zahl von Komplexen mit der Koordinationszahl 6 lässt sich von einem Oktaeder ableiten, jedoch gibt es einen interessanten Fall in der Struktur von **(15)**, wo ein trigonales Prisma gebildet wird. Nach meiner Kenntniss und laut einer Recherche in der CSD-Datenbank, ist so eine Koordinationssphäre von Silber bisher nicht bekannt.

Die Koordinationszahl 3 ist für  $\text{Ag}^+$  sehr selten. Die Struktur von **(16)** ist ein Beispiel für die Koordinationszahl 3. In diesem Beispiel liegt das Silberatom im Zentrum eines nahezu gleichseitigen Dreiecks. Die Koordinationszahl 3 wird hier durch sterische Faktoren der Trifluoracet-Ionen gegenüber der Koordinationszahl 4 begünstigt. Die mit der Koordinationszahl 4 gebildeten Strukturen von **(14)** und **(17)** kann man unterscheiden als tetraedrische und quadratisch-planare Formen, allerdings handelt es sich hier um Zwischenformen und verzerrte Strukturen (vgl. Abbildung 3.56).

Tetraedrische Komplexe werden durch einfache elektrostatische Abstoßung zwischen geladenen Liganden ( $\text{NO}_3^-$   $\text{ClO}_4^-$ ) oder durch van der Waals-Abstoßung zwischen großen Liganden (wie Pyq und Bipy) begünstigt. Quadratisch-planare Komplexe dagegen sind sterisch ungünstiger als tetraedrische. Die großen 2,2'-Bipyridin-Liganden verhindern durch ihren Raumbedarf die Entstehung dieser Geometrie.

 $[\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Pyq})(\mu_2\text{-NO}_3)(\mu_3\text{-NO}_3)]$  (14) $[\text{Ag}(\text{Pyq})_2\text{CF}_3\text{CO}_2]$  (15) $[\text{Ag}(\text{Bipy})\text{CF}_3\text{CO}_2]$  (16) $[\text{Ag}(\text{Bipy})_2]\text{ClO}_4$  (17)

**Abbildung 3.56:** Übersicht über die Koordinationen am Silber

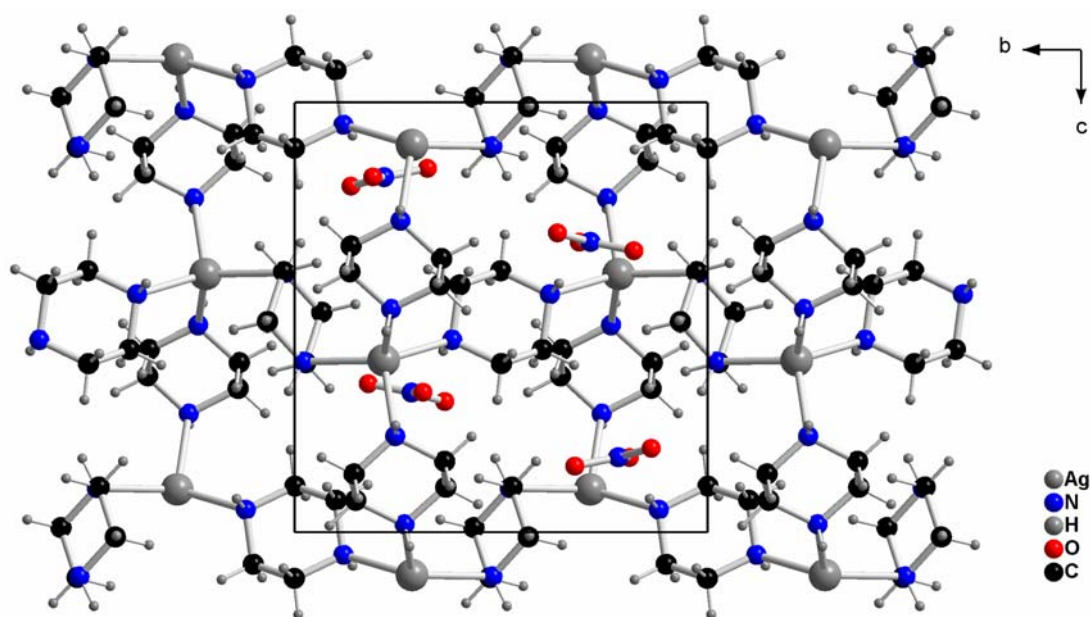
## 3.7 Nichtaromatische Heterocyclen als Liganden für Silber(I)

### 3.7.1 Piperazin und Morpholin als Liganden für Silber(I)

#### 3.7.2 Kristallstruktur von catena(tetrakis(piperazino))-silber(I)-nitrat,

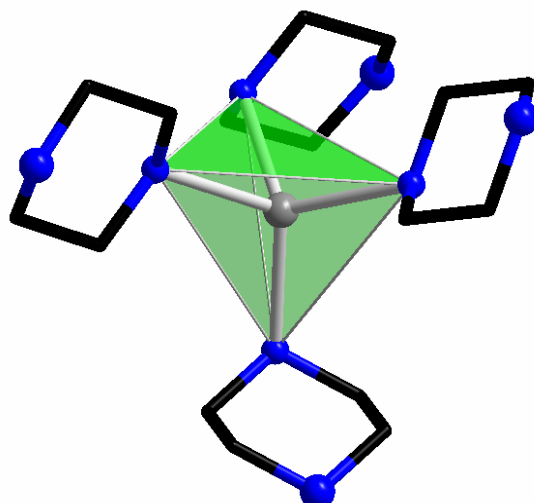


$\infty^2[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_4]\text{NO}_3$  (**18**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit  $a = 1019,94(1)$  pm,  $b = 1089,8(2)$  pm,  $c = 1236,03(2)$  pm,  $\beta = 112,629(1)^\circ$ . Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Abbildung 3.57 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.31 und Tabelle 3.32. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.



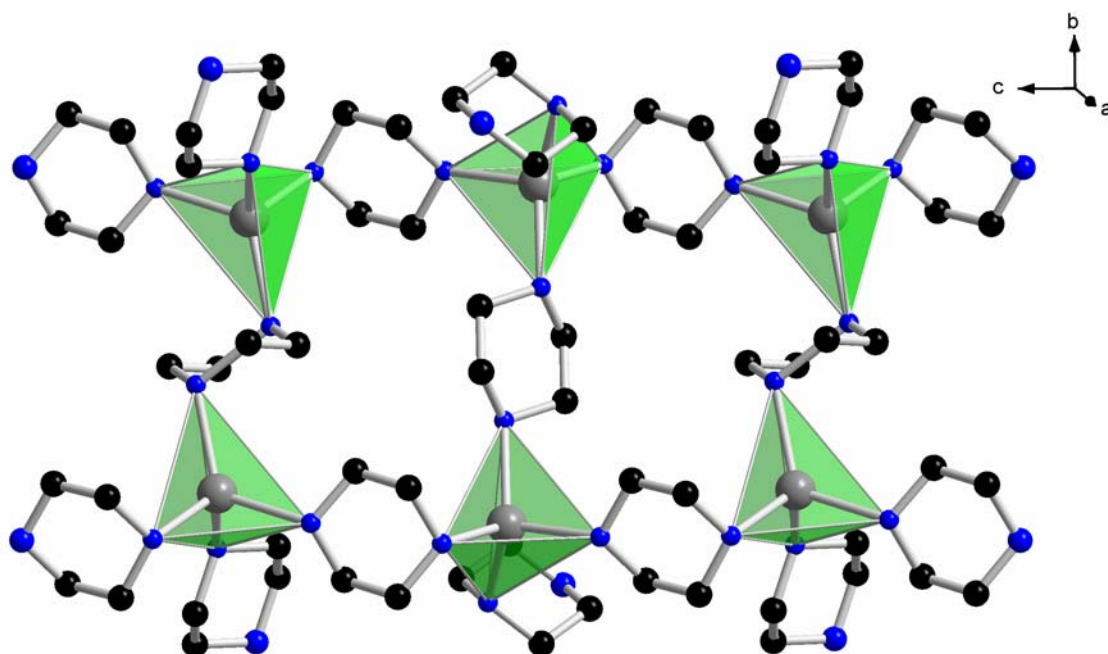
**Abbildung 3.57:** Projektion der Elementarzelle von  $\infty^2[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_4]\text{NO}_3$  entlang  $[100]$

Jedes Silber-Zentrum ist in (**18**) von vier Stickstoff-Atomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Bindungsabstände sind paarweise gleich lang, so z.B.  $\text{Ag1-N1} = 237,4(4)$  pm,  $\text{Ag1-N4} = 237,4(4)$  pm und  $\text{Ag1-N2} = 243(4)$  pm,  $\text{Ag1-N3} = 243,6(4)$  pm. Die Bindungswinkel weichen 1 bis  $5^\circ$  vom idealen Tetraeder ab (vgl. Tabelle 3.32).



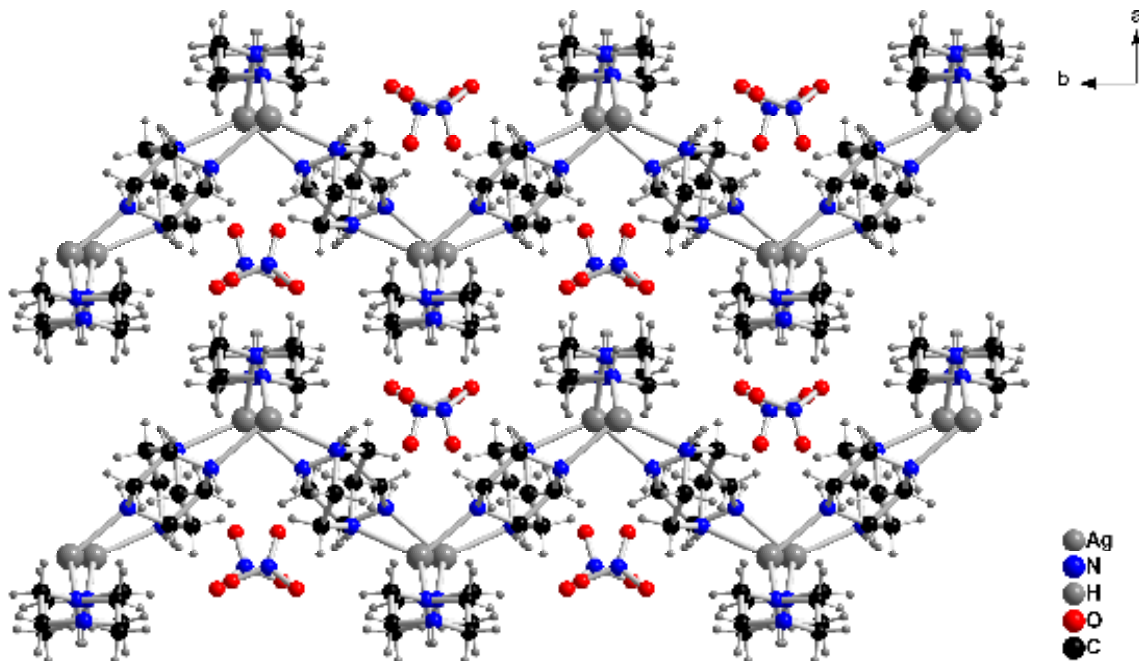
**Abbildung 3.58:** Darstellung der Koordinationssphäre von Silber in  $\infty^2[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_4]\text{NO}_3$

In  $\infty^2[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_4]\text{NO}_3$  sind die Silber-Atome durch Piperazin-Liganden zweidimensional miteinander verbrückt. Die trans zueinander stehenden Stickstoff-Atome jedes in Sessel-Konformation vorliegenden organischen Liganden verbrücken durch eine  $\mu_2$ -Koordinantion zwei Metallzentren. Die Piperazin-Liganden verknüpfen die Silber-Zentren sowohl innerhalb einer Kette, als auch die daraus gebildeten Ketten miteinander. Daraus resultiert ein kationisches Gerüst, das entlang der b/c-Ebene verläuft.



**Abbildung 3.59:** Darstellung der Silber-Piperazin-Schichten in  $\infty^2[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_4]\text{NO}_3$

Der Schichtenverlauf ist wellenförmig, wobei auf den Wellenmaxima Silber-Atome positioniert sind. Somit bilden sich Lücken, die durch Nitrat-Ionen gefüllt sind (vgl. Abbildung 3.60). Auf diese Weise liegt innerhalb der Ebene eine möglichst dichte Packung der Silber-Piperazin-Schichten vor.



**Abbildung 3.60:** Darstellung der zwei übereinander liegenden Schichten in  $\infty^2[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_4]\text{NO}_3$  (Blickrichtung entlang der der c-Achse, parallel zu den mit Nitrat-Ionen besetzten „Kanälen“).

**Tabelle 3.31:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\infty^2[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_4]\text{NO}_3$  (**18**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\infty^2[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_4]\text{NO}_3$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 1019,94(1) b = 1089,8(2) c = 1236,03(2)
Winkel/ °	$\beta = 112,629(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1268,1(4)
Z	4
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	342,16
Messtemperatur / K	130
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 $_1$ /c (Nr. 14)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	1,792
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	1,596
F(000)	696
Messbereich / °	$2,58 \leq 2\theta \leq 28,14$
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 14$ $-14 \leq l \leq 14$
Anzahl der Bilder	125
Detektorabstand / mm	60
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	11853
Zahl der unabhängigen Reflexe	2849
Zahl der verfeinerten Parameter	159
Gütefaktoren für n Reflexe mit	
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0370$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,1157$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,0530$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,0692$

$$a) R(F) = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|};$$

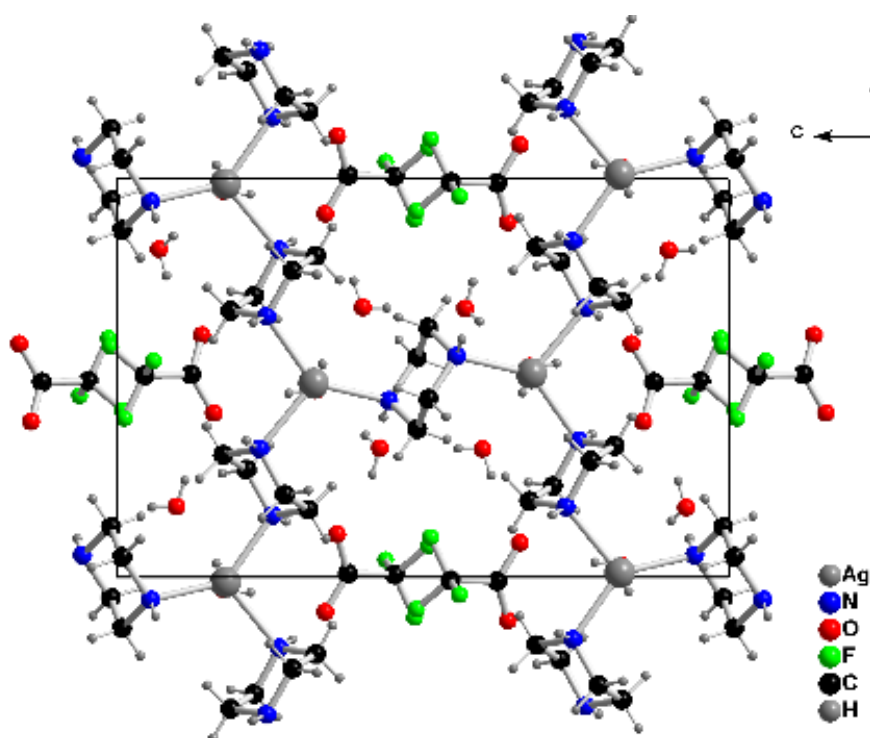
$$b) wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

**Tabelle 3.32:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° in  $\infty^2[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_4]\text{NO}_3$  (**18**), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-N(1)	2,374(4)	N(1)-Ag(1)-N(4)	114,43(1)
Ag(1)-N(4)	2,374(4)	N(1)-Ag(1)-N(2)	110,16(1)
Ag(1)-N(2)	2,432(4)	N(4)-Ag(1)-N(2)	115,02(1)
Ag(1)-N(3)	2,436(4)	N(1)-Ag(1)-N(3)	116,83(1)
N(1)-C(4)	1,461(6)	N(4)-Ag(1)-N(3)	108,35(2)
N(1)-C(6)	1,475(7)	N(2)-Ag(1)-N(3)	89,81(1)
N(2)-C(5)	1,477(6)	C(4)-N(1)-C(6)	109,6(4)
N(2)-C(2)	1,477(6)	C(4)-N(1)-Ag(1)	114,2(3)
N(3)-C(3)	1,463(6)	C(6)-N(1)-Ag(1)	115,6(3)
N(3)-C(7)	1,474(6)	C(5)-N(2)-C(2)	109,6(5)
N(4)-C(8)	1,467(7)	C(5)-N(2)-Ag(1)	116,5(3)
N(4)-C(1)	1,469(6)	C(2)-N(2)-Ag(1)	114,3(3)
N(5)-O(1)	1,230(5)	C(3)-N(3)-C(7)	109,9(5)
N(5)-O(2)	1,230(5)	C(3)-N(3)-Ag(1)	118,2(3)
N(5)-O(3)	1,240(6)	C(7)-N(3)-Ag(1)	113,1(3)
C(1)-C(8)	1,513(7)	C(8)-N(4)-C(1)	108,5(4)
C(2)-C(7)	1,510(7)	C(8)-N(4)-Ag(1)	111,9(3)
C(3)-C(5)	1,512(7)	C(1)-N(4)-Ag(1)	117,2(3)
C(4)-C(6)	1,492(7)	O(1)-N(5)-O(2)	122,0(5)
C(5)-C(3)	1,512(7)	O(1)-N(5)-O(3)	119,5(6)
C(6)-C(4)	1,492(7)	O(2)-N(5)-O(3)	118,5(5)
C(7)-C(2)	1,510(7)	N(4)-C(1)-C(8)	113,3(4)
C(8)-C(1)	1,513(7)	N(2)-C(2)-C(7)	110,1(4)
		N(3)-C(3)-C(5)	113,5(5)
		N(1)-C(4)-C(6)	110,5(5)
		N(2)-C(5)-C(3)	109,4(4)
		N(1)-C(6)-C(4)	110,0(4)
		N(3)-C(7)-C(2)	112,3(4)
		N(4)-C(8)-C(1)	113,2(4)

### 3.7.3 Kristallstruktur von catena(tris( $\mu_2$ -piperazino))-silber(I)-trifluoracetat trihydrat, $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$ (**19**)

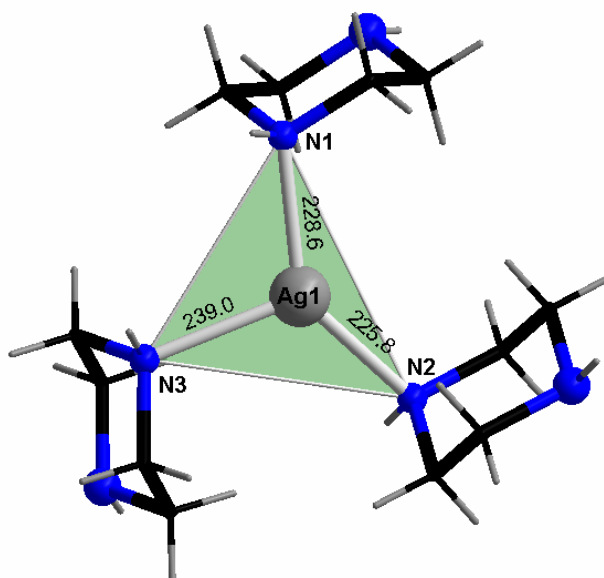
$\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$  (**19**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit  $a = 1019,94(1)$  pm,  $b = 1089,8(2)$  pm,  $c = 1236,03(2)$  pm,  $\beta = 112,629(15)^\circ$ . Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Abbildung 3.61 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.33 und Tabelle 3.34. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.



**Abbildung 3.61:** Projektion der Elementarzelle von  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$  entlang  $[100]$

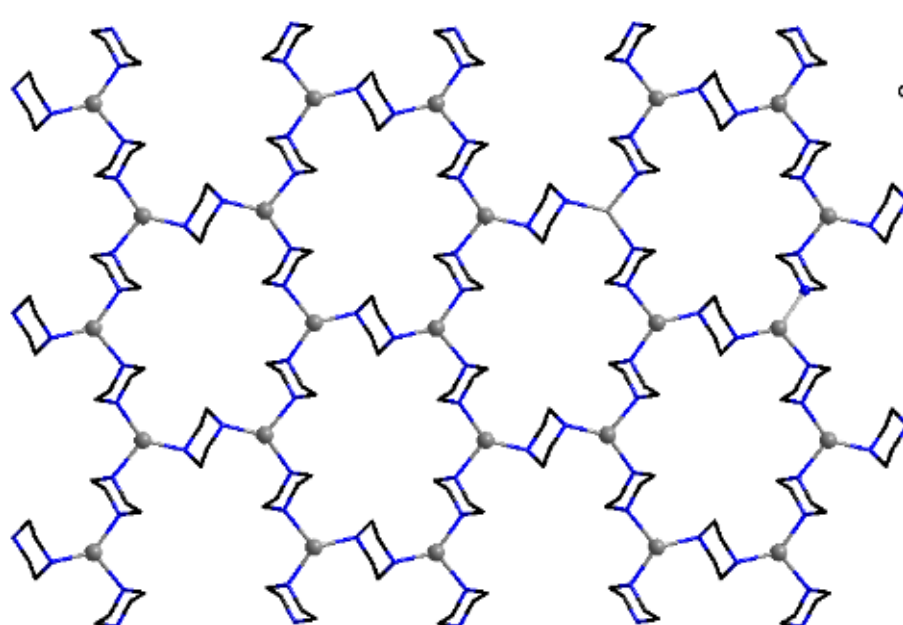
In  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$  (**19**) ist das Metall-Zentrum von drei Stickstoff-Atomen der Piperazin-Liganden trigonal-planar umgeben. Die koordinationschemisch relevanten Bindungsabstände betragen  $\text{Ag1-N1} = 228,62(2)$  pm,  $\text{Ag1-N2} = 225,76(2)$  pm,  $\text{Ag1-N3} = 239,0(2)$  pm sowie die Bindungswinkel  $\text{N2-Ag1-N1} = 137,42(7)^\circ$ ,  $\text{N2-Ag1-N3} = 116,87(7)^\circ$  und  $\text{N1-Ag1-N3} = 104,82(7)^\circ$ . Dabei liegt das Silberatom im Zentrum eines nahezu gleichseitigen Dreiecks (vgl. Abbildung 3.62).





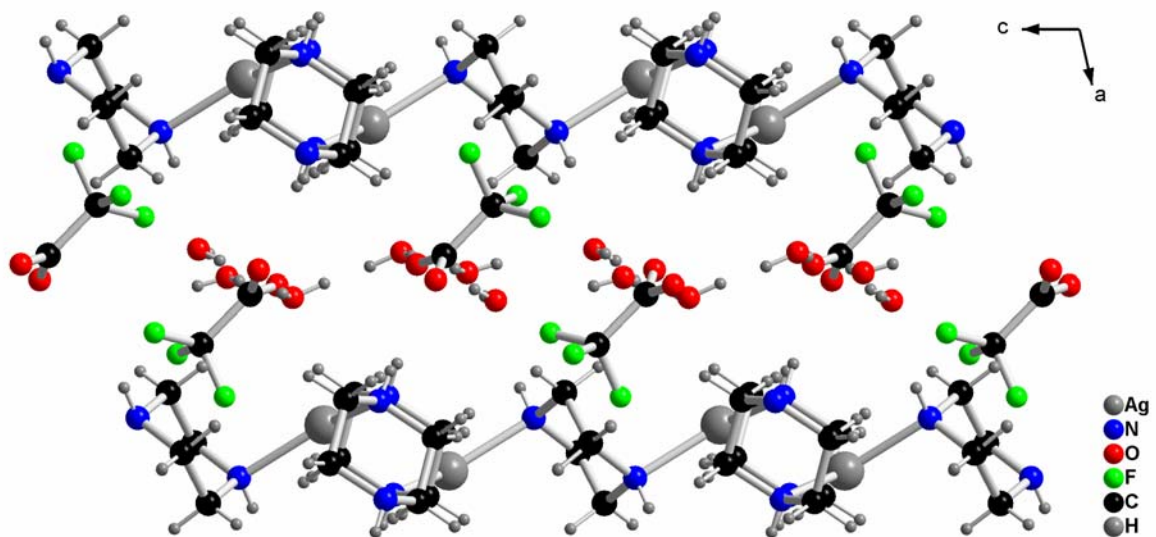
**Abbildung 3.62:** Koordinationssphäre von Silber in  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$

Jeder in Sesselkonformation vorliegende Piperazin-Ligand verbindet über seine beiden Stickstoff-Atome jeweils zwei Silber-Zentren miteinander. Aufgrund der trigonal-planaren Koordination zwischen Piperazin-Liganden und den Metall-Zentren resultiert eine alternierende Silber-Piperazin-Netzstruktur, die sich entlang der c-Achse ausdehnt.



**Abbildung 3.63:** Ausschnitt aus der zweidimensionalen Silber-Piperazin-Netzstruktur in  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$

Die Silber-Piperazin-Netzstruktur ist aus Silber-Ketten aufgebaut, die entlang der kristallographischen b-Achse verlaufen, die aber durch eine  $\mu_2$ -Koordination der Piperazin-Liganden entlang der c-Achse miteinander verknüpft sind. Daraus resultieren große Silber-Piperazin-Ringe, die aus jeweils sechs Silber-Atomen und sechs Piperazin-Liganden zusammengesetzt sind. Betrachtet man die Elementarzelle entlang [010], so liegen die Silber-Piperazin-Schichten übereinander und zwar so, dass zwischen den Schichten die Trifluoracetat-Ionen und die Wassermoleküle angeordnet sind.



**Abbildung 3.64:** Anordnung der Silber-Piperazin-Schichten entlang [010]. Zwischen den beiden Schichten sind die Trifluoracetat-Ionen und die Wassermoleküle dargestellt.

Innerhalb der Silber-Piperazin-Schichten und den Fluor- bzw. Wasserstoffatomen der Trifluoracetat-Ionen bilden sich Wasserstoffbrücken aus, die die Struktur zusammenhalten. In der Struktur befinden sich noch Kristallwassermoleküle, die eine Solvathülle um die Trifluoracetat-Ionen bilden.

**Tabelle 3.33:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_2]\text{CF}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**19**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 779,70(9) b = 1111,07(7) c = 1744,79(2)
Winkel/ °	$\beta = 102,829(9)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1473,8(3)
Z	4
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	1616,59
Messtemperatur / K	120
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	1,821
Absorptionskoeffizient, $\mu\text{c} / \text{cm}^{-1}$	1,422
F(000)	816
Messbereich / °	$2,19 \leq 2\theta \leq 25,0$
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 9$ $-13 \leq k \leq 13$ $-18 \leq l \leq 20$
Anzahl der Bilder	120
Detektorabstand / mm	60
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	18424
Zahl der unabhängigen Reflexe	2600
Zahl der verfeinerten Parameter	266
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0192$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,0214$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,0477$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,0488$

$$a) R(F) = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|};$$

$$b) wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

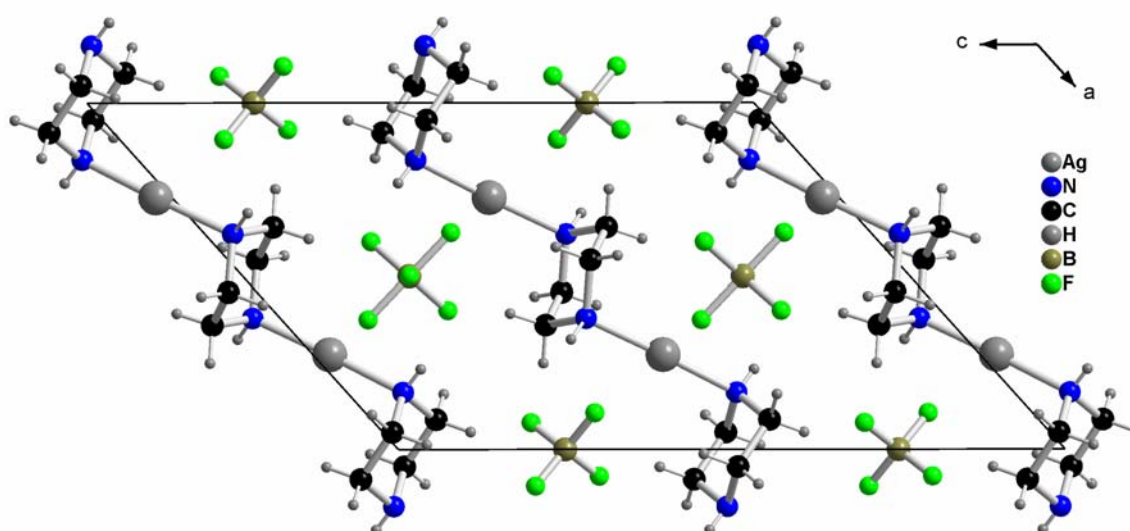
**Tabelle 3.34:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° in  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$  (19), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-N(2)	2,2576(2)	N(2)-Ag(1)-N(1)	137,42(7)
Ag(1)-N(1)	2,2862(2)	N(2)-Ag(1)-N(3)	116,87(7)
Ag(1)-N(3)	2,3900(2)	N(1)-Ag(1)-N(3)	104,82(7)
N(1)-C(4)	1,469(3)	C(4)-N(1)-C(3)	109,46(2)
N(1)-C(3)	1,474(3)	C(4)-N(1)-Ag(1)	113,51(2)
N(2)-C(2)	1,481(3)	C(3)-N(1)-Ag(1)	116,45(1)
N(2)-C(7)	1,480(3)	C(2)-N(2)-C(7)	108,83(2)
N(3)-C(6)	1,466(3)	C(2)-N(2)-Ag(1)	113,64(1)
N(3)-C(5)	1,473(3)	C(7)-N(2)-Ag(1)	113,59(1)
O(1)-C(1)	1,244(3)	C(6)-N(3)-C(5)	109,14(2)
O(2)-C(1)	1,231(3)	C(6)-N(3)-Ag(1)	115,76(1)
F(1)-C(8)	1,320(3)	C(5)-N(3)-Ag(1)	113,09(1)
F(2)-C(8)	1,330(3)	O(2)-C(1)-O(1)	129,0(2)
F(3)-C(8)	1,322(3)	O(2)-C(1)-C(8)	115,33(2)
C(1)-C(8)	1,549(3)	O(1)-C(1)-C(8)	115,59(2)
C(2)-C(7)	1,506(3)	N(2)-C(2)-C(7)	109,55(2)
C(3)-C(6)	1,505(4)	N(1)-C(3)-C(6)	109,56(2)
C(4)-C(5)	1,506(4)	N(1)-C(4)-C(5)	110,16(2)
C(5)-C(4)	1,506(4)	N(3)-C(5)-C(4)	109,17(2)
C(6)-C(3)	1,505(4)	N(3)-C(6)-C(3)	109,65(2)
C(7)-C(2)	1,506(3)	N(2)-C(7)-C(2)	110,13(2)
		F(3)-C(8)-F(1)	107,4(2)
		F(3)-C(8)-F(2)	106,7(2)
		F(1)-C(8)-F(2)	105,8(2)
		F(3)-C(8)-C(1)	110,08(2)
		F(1)-C(8)-C(1)	113,81(2)
		F(2)-C(8)-C(1)	112,65(2)

### 3.7.4 Kristallstruktur von catena(piperazino)-silber(I)-terfluorborat,

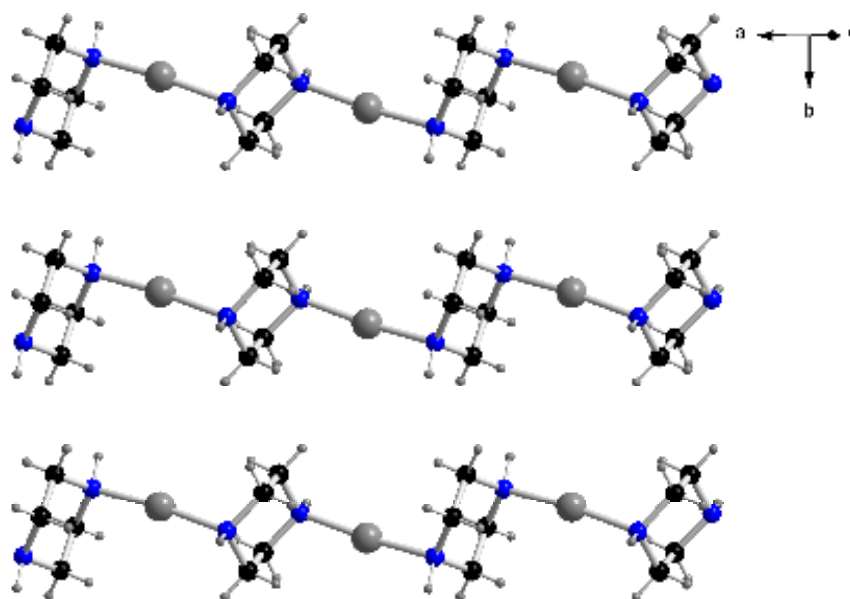


$\infty\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})]\text{BF}_4\}$  (20) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2/c (Nr. 13) mit  $a = 1146,15(17)$  pm,  $b = 600,79(8)$  pm,  $c = 1636,7(3)$  pm,  $\beta = 131,813(13)^\circ$ . Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Abbildung 3.65 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.35 und Tabelle 3.36. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.



**Abbildung 3.65:** Projektion der Elementarzelle von  $\infty\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})]\text{BF}_4\}$  entlang [100]

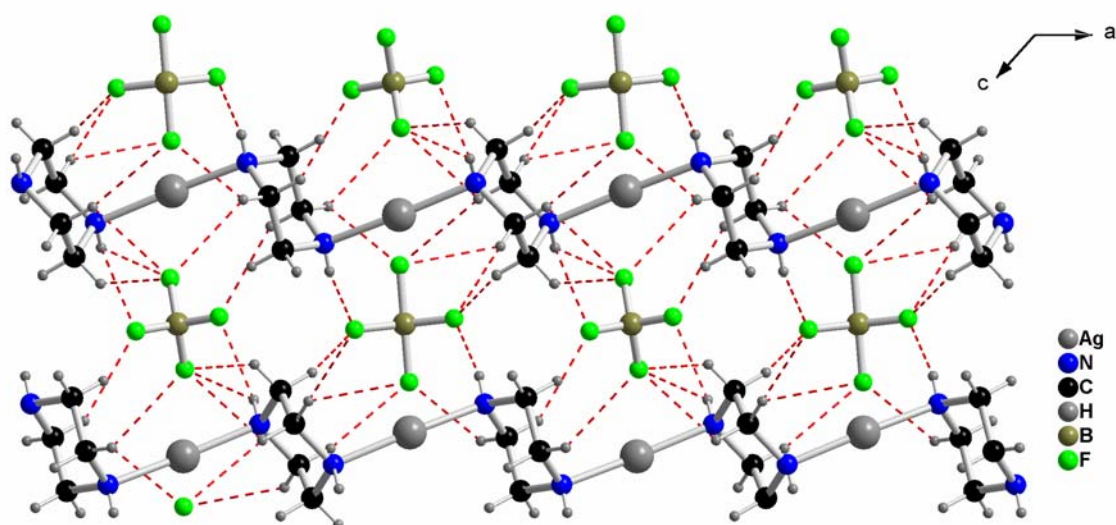
In  $\infty\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})]\text{BF}_4\}$  sind die Silber-Zentren linear von zwei Stickstoff-Atomen in einem Abstand von  $\text{Ag1-N1} = 214,4(9)$  pm und  $\text{Ag1-N2} = 215,7(7)$  pm und einem Bindungswinkel von  $\text{N1-Ag1-N2} = 174,9(3)^\circ$  umgeben. Die Stickstoff-Atome der Piperazin-Liganden koordinieren gleichermaßen durch eine  $\mu_2$ -Koordination an zwei Metallzentren, woraus Silber-Piperazin-Ketten resultieren, die entlang der kristallographischen a-Achse verlaufen. Innerhalb der a,c-Ebene sind sowohl die Silber-Zentren als auch die Piperazin-Liganden parallel angeordnet (vgl. Abbildung 3.66). Der Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Ketten beträgt ca. 600 pm.



**Abbildung 3.66:** Anordnung der Silber-Piperazin-Ketten in (20)

Entlang [010] liegen die Silber-Piperazin-Ketten übereinander und zwar so, dass zwischen den Schichten die Tetrafluorborat-Ionen angeordnet sind. Die Positionen der NH-Wasserstoff-Atome in den Piperazin-Liganden ließen sich durch die Differenz-Fouriersynthese verfeinern, die CH<sub>2</sub>-Gruppen hingegen wurden aus der Geometrie der Umgebung berechnet.

Die benachbarten Silber-Piperazin-Ketten werden weiterhin durch die Wasserstoffbrücken zusammengehalten, die zwischen Piperazin-Wasserstoffen/ und Fluor-Atomen gebildet werden. Diese Kontakte sind in Abbildung 3.67 als rot gestrichelte Linien eingezeichnet.



**Abbildung 3.67:** Packung der Silber-Piperazin-Ketten in  $\infty\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})]\text{BF}_4\}$

**Tabelle 3.35:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\infty\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})]\text{BF}_4\}$  (**20**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\infty\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})]\text{BF}_4\}$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 1146,15(12) b = 600,79(8) c = 1636,7(3)
Winkel/ °	$\beta = 131,813(1)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	840,0(2)
Z	4
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	290,32
Messtemperatur / K	298
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2/c (Nr. 13)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	2,296
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	2,424
F(000)	562
Messbereich / °	$2,38 \leq 2\theta \leq 22,49$
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-6 \leq k \leq 6$ $-17 \leq l \leq 17$
Anzahl der Bilder	120
Detektorabstand / mm	60
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	5464
Zahl der unabhängigen Reflexe	1057
Zahl der verfeinerten Parameter	125
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0494$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,0618$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,1475$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,1718$

$$a) R(F) = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|};$$

$$b) wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

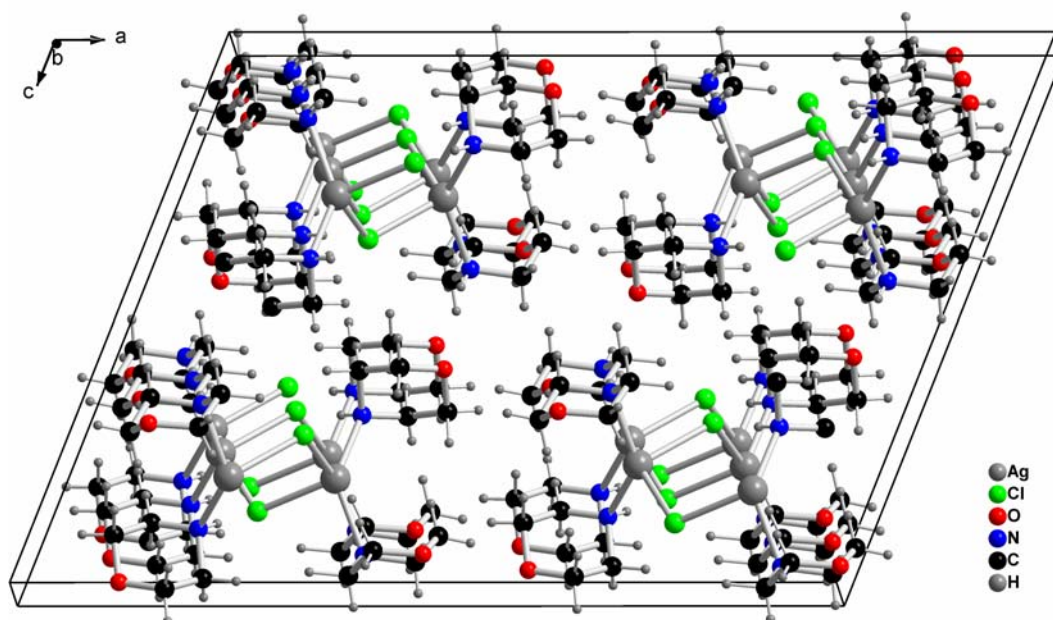
**Tabelle 3.36:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° in  $\infty\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})]\text{BF}_4\}$  (**20**), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-N(1)	2,144(9)	N(1)-Ag(1)-N(2)	174,9(3)
Ag(1)-N(2)	2,157(7)	C(2)-N(1)-C(3)	108,9(7)
N(1)-C(2)	1,492(1)	C(2)-N(1)-Ag(1)	112,0(6)
N(1)-C(3)	1,505(1)	C(3)-N(1)-Ag(1)	114,5(5)
N(2)-C(4)	1,478(3)	C(4)-N(2)-C(1)	110,1(7)
N(2)-C(1)	1,478(1)	C(4)-N(2)-Ag(1)	111,1(5)
C(1)-C(4)	1,505(3)	C(1)-N(2)-Ag(1)	113,5(6)
C(2)-C(3)	1,496(3)	N(2)-C(1)-C(4)	109,6(6)
C(3)-C(2)	1,496(1)	N(1)-C(2)-C(3)	110,1(7)
C(4)-C(1)	1,505(1)	C(2)-C(3)-N(1)	108,8(7)
B(1)-F(1)	1,369(2)	N(2)-C(4)-C(1)	110,5(7)
B(1)-F(1)	1,369(1)	F(1)-B(1)-F(1)	135,0(1)
B(1)-F(3)	1,382(2)	F(1)-B(1)-F(3)	112,6(1)
B(1)-F(2)	1,474(1)	F(1)-B(1)-F(3)	112,6(1)
B(1)-F(2)	1,474(2)	F(1)-B(1)-F(2)	88,6(1)
B(2)-F(5)	1,232(2)	F(1)-B(1)-F(2)	91,8(1)
B(2)-F(5)	1,232(2)	F(3)-B(1)-F(2)	89,4(1)
B(2)-F(4)	1,300(1)	F(1)-B(1)-F(2)	91,8(1)
B(2)-F(4)	1,300(1)	F(1)-B(1)-F(2)	88,6(1)
		F(3)-B(1)-F(2)	89,4(1)
		F(2)-B(1)-F(2)	179,1(2)
		F(5)-B(2)-F(5)	120,1(3)
		F(5)-B(2)-F(4)	102,6(1)
		F(5)-B(2)-F(4)	103,5(2)
		F(5)-B(2)-F(4)	103,5(2)
		F(5)-B(2)-F(4)	102,6(1)
		F(4)-B(2)-F(4)	127(2)



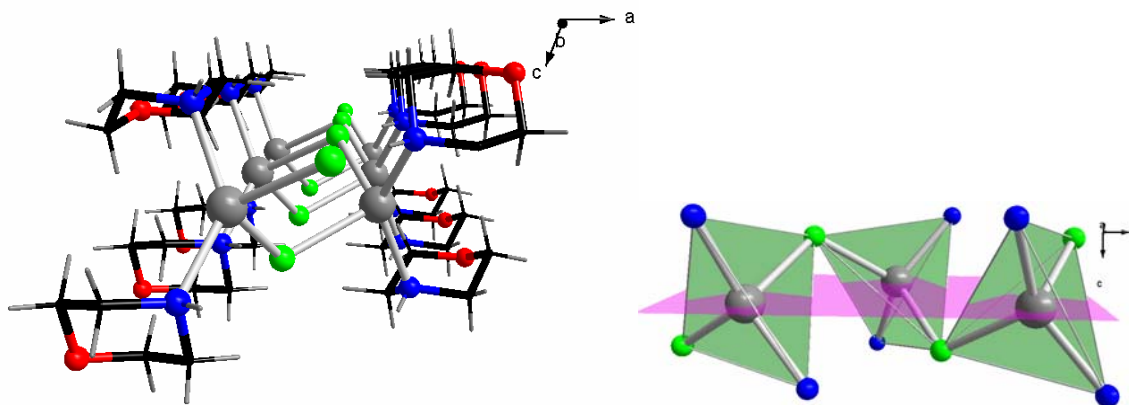
**3.7.5 Kristallstruktur von Catena-bis(morpholino)-silber(I)-( $\mu_2$ -chlorid),  
und Catena-bis(morpholino)-silber(I)-( $\mu_2$ -bromid),  $\infty$  [Ag( $\mu_2$ -Cl)(C<sub>4</sub>NOH<sub>9</sub>)] (21),  
 $\infty$  [Ag( $\mu_2$ -Br)(C<sub>4</sub>NOH<sub>9</sub>)] (22)**

$\infty$  [Ag( $\mu_2$ -Cl)(C<sub>4</sub>NOH<sub>9</sub>)] (21) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c (Nr. 15) mit  $a = 2338,6(9)$  pm,  $b = 630,09(9)$  pm,  $c = 1680,1(4)$  pm,  $\beta = 111,49(2)^\circ$  und  $Z = 8$ . Abbildung 3.68 zeigt eine Projektion der Elementarzelle auf [010]. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.37 und Tabelle 3.38. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.



**Abbildung 3.68:** Projektion der Elementarzelle von  $\infty$ [Ag( $\mu_2$ -Cl)(C<sub>4</sub>NOH<sub>9</sub>)] entlang [010]

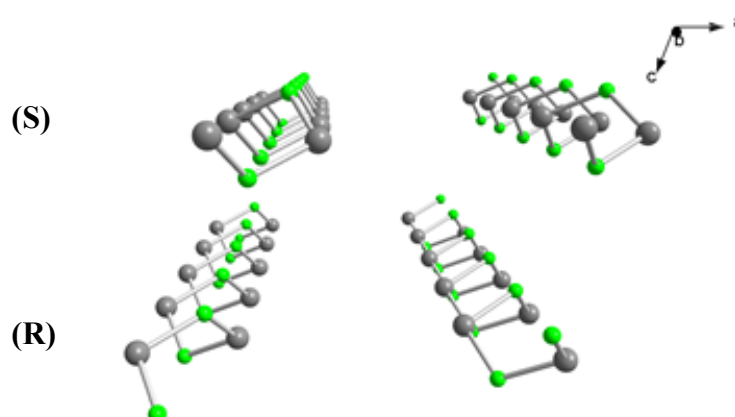
In der Kristallstruktur von  $\infty$ [Ag( $\mu_2$ -Cl)(C<sub>4</sub>NOH<sub>9</sub>)] ist das zentrale Kation von zwei Chlor-Anionen und zwei Morpholin-Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben. Dabei ergeben sich Koordinationspolymere aus eckenverknüpften Tetraedern, die durch eine  $\mu_2$ -Koordination der Chlorid-Anionen zu einer dreidimensionalen polymeren Struktur verknüpft werden. Somit entsteht eine helicale Kette, die entlang der kristallographischen b-Achse verläuft (vgl. Abbildung 3.69). Die Silber-Stickstoff-Abstände sind paarweise gleich, Ag1-N1 = 234,0(7) pm und Ag1-N2 = 234,0(6) pm, hingegen weichen die Ag-Cl-Abstände wenig voneinander ab Ag1-Cl1 = 263,4(2) pm und Ag1-Cl1' = 267,96(19) pm.



**Abbildung 3.69:** Links: Die dreidimensionale helicale Kettenstruktur (Blickrichtung entlang der b-Achse). Rechts: Umgebung der Silber-Zentren in  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-Cl})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$ .

Die Metall-Zentren liegen in einer Ebene (in Abb. 3.69 rosa gekennzeichnet), die sich parallel zur a/b-Ebene erstreckt. Die Piperazin-Liganden und die Chlorid-Anionen liegen oberhalb und unterhalb dieser Ebene.

Die helicalen Ketten von  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-Cl})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$  liegen in der Struktur isoliert vor und sind um eine halbe Piperazin-Länge versetzt. Auf diese Weise wird eine möglichst dichte Packung der Koordinationseinheiten erreicht. Die helicalen Ketten weisen nach dem CIP-System (Cahn Ingold und Prelog) einen unterschiedlichen Chiralitätssinn auf und zwar diejenigen, die entlang der a-Achse verlaufen haben die (S)-Form (linksdrehende Form) und die anderen, die unterhalb dieser Schicht liegen, haben die (R)-Form (rechtsdrehende Form) (vgl. Abbildung 3.70).



**Abbildung 3.70:** Verknüpfung der helicalen Silber-Chlor-Ketten in  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-Cl})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$  und Darstellung ihrer Chiralität

Catena-bis(morpholino)-silber(I)-( $\mu_2$ -bromid),  $\infty$  [Ag( $\mu_2$ -Br)(C<sub>4</sub>NOH<sub>9</sub>)] (**22**) kristallisiert isotyp mit (**21**).

**Tabelle 3.37:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\infty$ [Ag( $\mu_2$ -Cl)(C<sub>4</sub>NOH<sub>9</sub>)] (**21**) und  $\infty$ [Ag( $\mu_2$ -Br)(C<sub>4</sub>NOH<sub>9</sub>)] (**22**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\infty$ [Ag( $\mu_2$ -Cl)(C <sub>4</sub> NOH <sub>9</sub> )]	$\infty$ [Ag( $\mu_2$ -Br)(C <sub>4</sub> NOH <sub>9</sub> )]
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 2338,6(9) b = 630,09(9) c = 1680,1(4)	a = 2363,5(4) b = 644,04(6) c = 1685,0(3)
Winkel/ °	$\beta$ = 111,49(1)	$\beta$ = 110,582(2)
Zellvolumen / 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	2303,6(1)	2401,2(6)
Z	8	8
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	317,56	361,01
Messtemperatur / K	298	298
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda$ = 71,07 pm	
Diffraktometer	STOE IPDS II	
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C2/c (Nr. 15)	Monoklin, C2/c (Nr. 15)
Dichte, berechnet / g cm <sup>-3</sup>	1,831	1,997
Absorptionskoeffizient, $\mu$ / cm <sup>-1</sup>	1,961	4,987
F(000)	1280	1416
Messbereich / °	2,59 $\leq$ $2\theta$ $\leq$ 26,97	2,58 $\leq$ $2\theta$ $\leq$ 25
Indexbereich	-29 $\leq$ h $\leq$ 28 -7 $\leq$ k $\leq$ 7 -21 $\leq$ l $\leq$ 21	-28 $\leq$ h $\leq$ 28 -7 $\leq$ k $\leq$ 6 -20 $\leq$ l $\leq$ 20
Anzahl der Bilder	120	120
Detektorabstand / mm	60	60
Belichtungszeit / min	5	5
Zahl der gemessenen Reflexe	9691	5091
Zahl der unabhängigen Reflexe	2375	1098
Zahl der verfeinerten Parameter	192	132
Gütefaktoren für n Reflexe mit Fo > 2 $\sigma$ (Fo)	R <sub>1</sub> <sup>a</sup> = 0,0411	R <sub>1</sub> <sup>a</sup> = 0,0313
für alle Reflexe	R <sub>1</sub> = 0,1115	R <sub>1</sub> = 0,0435
Fo > 2 $\sigma$ (Fo)	wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> = 0,0739	wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> = 0,0698
für alle Reflexe	wR <sub>2</sub> = 0,0950	wR <sub>2</sub> = 0,0736

$$a) R(F) = \frac{\sum \|F_0| - |F_c|\|}{\sum |F_0|};$$

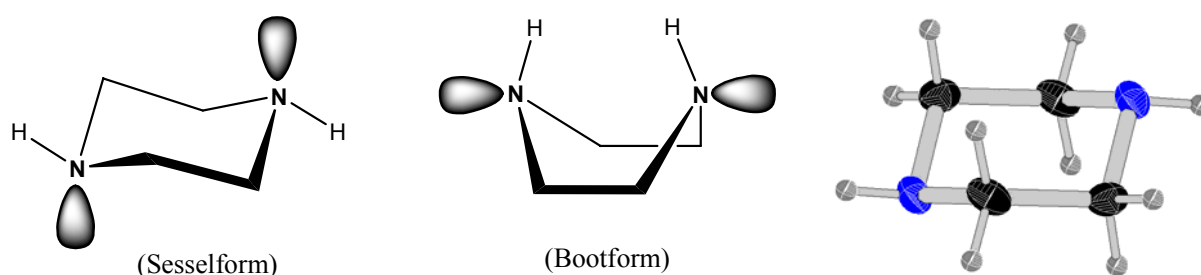
$$b) wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}}$$

**Tabelle 3.38:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° in  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-Cl})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$  (21) und  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-Br})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$  (22), Standardabweichungen in Klammern.

$\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-Cl})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$ (20)		$\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-Br})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$ (21)	
Ag(1)-N(1)	2,340(7)	Ag(1)-N(2)	2,338(5)
Ag(1)-N(2)	2,340(6)	Ag(1)-N(1)	2,376(1)
Ag(1)-Cl(1)	2,634(2)	Ag(1)-Br(1)	2,7229(1)
Ag(1)-Cl(1)	2,6796(2)	Ag(1)-Br(1)	2,7755(9)
Cl(1)-Ag(1)	2,6796(2)	Br(1)-Ag(1)	2,7755(9)
O(1)-C(3)	1,419(9)	O(1)-C(2)	1,410(9)
O(1)-C(7)	1,420(1)	O(1)-C(1)	1,431(8)
O(2)-C(4)	1,425(8)	O(2)-C(5)	1,428(8)
O(2)-C(1)	1,425(8)	O(2)-C(8)	1,434(1)
N(1)-C(6)	1,463(1)	N(1)-C(7)	1,36(4)
N(1)-C(5)	1,463(1)	N(1)-C(4)	1,509(9)
N(2)-C(2)	1,468(1)	N(2)-C(6)	1,469(9)
N(2)-C(8)	1,484(9)	N(2)-C(3)	1,484(9)
C(1)-C(8)	1,488(11)	C(1)-C(6)	1,500(1)
C(2)-C(4)	1,486(11)	C(2)-C(3)	1,490(1)
C(3)-C(6)	1,495(11)	C(4)-C(8)	1,49(3)
C(5)-C(7)	1,506(12)	C(5)-C(7)	1,497(1)
N(1)-Ag(1)-N(2)	133,3(2)	N(2)-Ag(1)-N(1)	134,9(5)
N(1)-Ag(1)-Cl(1)	115,10(2)	N(2)-Ag(1)-Br(1)	101,61(1)
N(2)-Ag(1)-Cl(1)	101,71(1)	N(1)-Ag(1)-Br(1)	114,4(9)
N(1)-Ag(1)-Cl(1)	92,15(1)	N(2)-Ag(1)-Br(1)	104,03(1)
N(2)-Ag(1)-Cl(1)	106,08(1)	N(1)-Ag(1)-Br(1)	94,0(5)
Cl(1)-Ag(1)-Cl(1)	104,36(4)	Br(1)-Ag(1)-Br(1)	102,67(2)
Ag(1)-Cl(1)-Ag(1)	114,27(6)	Ag(1)-Br(1)-Ag(1)	115,54(3)
C(3)-O(1)-C(7)	110,5(6)	C(2)-O(1)-C(1)	110,2(5)
C(4)-O(2)-C(1)	110,4(5)	C(5)-O(2)-C(8)	110,3(5)
C(6)-N(1)-C(5)	108,8(7)	C(7)-N(1)-C(4)	114(2)
C(6)-N(1)-Ag(1)	113,3(6)	C(7)-N(1)-Ag(1)	116,1(1)
C(5)-N(1)-Ag(1)	116,5(5)	C(4)-N(1)-Ag(1)	112,2(9)
C(2)-N(2)-C(8)	108,1(6)	C(6)-N(2)-C(3)	108,2(5)
C(2)-N(2)-Ag(1)	122,0(5)	C(6)-N(2)-Ag(1)	112,4(4)
C(8)-N(2)-Ag(1)	110,6(5)	C(3)-N(2)-Ag(1)	121,9(5)
O(2)-C(1)-C(8)	111,3(7)	O(1)-C(1)-C(6)	110,3(6)
N(2)-C(2)-C(4)	110,7(7)	O(1)-C(2)-C(3)	113,1(6)
O(1)-C(3)-C(6)	111,9(7)	N(2)-C(3)-C(2)	110,0(8)
O(2)-C(4)-C(2)	111,4(7)	C(8)-C(4)-N(1)	105(2)
N(1)-C(5)-C(7)	107,7(7)	O(2)-C(5)-C(7)	111,0(6)
N(1)-C(6)-C(3)	109,0(6)	N(2)-C(6)-C(1)	109,0(5)
O(1)-C(7)-C(5)	111,7(7)	N(1)-C(7)-C(5)	108,6(9)
N(2)-C(8)-C(1)	109,6(6)	O(2)-C(8)-C(4)	112,1(1)

### 3.7.6 Diskussion der Trends für Silber(I)-salze mit Piperazin und Morpholin als Liganden

Piperazin ist eine starke Base ( $pK_s = 9,86$ ) und ein ambidenter Ligand, der über zwei Stickstoff-Atome zwei Metall-Zentren miteinander verknüpfen kann. Bei der Ringbildung von Piperazin haben die Stickstoff-Atome das Bestreben, ihre ursprüngliche Tetraederstruktur zu wahren. Allgemein haben aliphatische Sechsring-Heterocyclen zwei spannungsfreie Konformationen, nämlich die Sesselform und die Bootform. In der Sesselform sind die vier Kohlenstoff-Atome in einer Ebene und die Stickstoff-Atome oberhalb und unterhalb dieser Ebene. Dagegen befinden sich die Stickstoff-Atome in der Bootform auf der gleichen Seite der durch die vier anderen Kohlenstoff-Atome festgelegten Ebene.

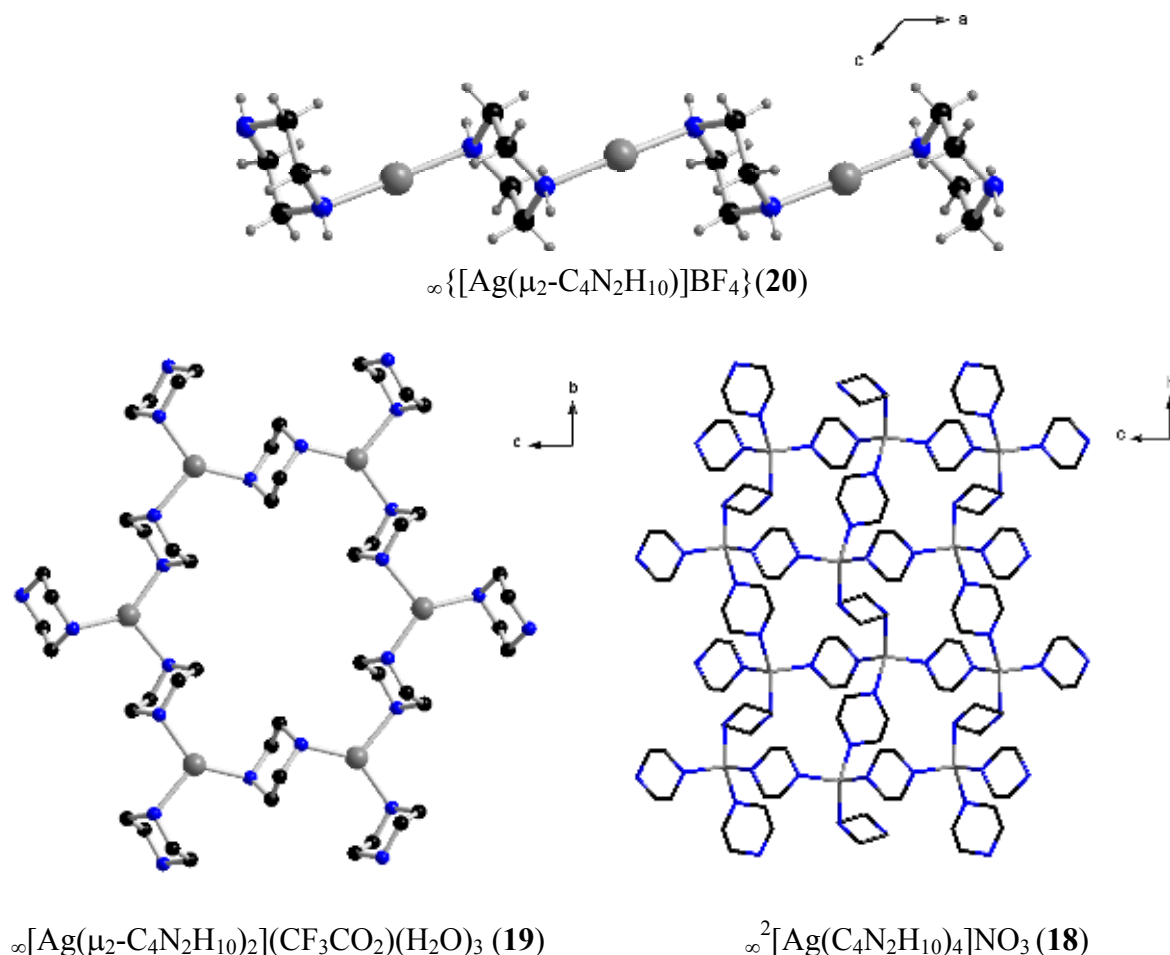


**Figur 1:** Konformationen des Piperazins. Rechts; experimentell vorgefundene Konformation

Physikalische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Sesselform stabiler ist als die Bootform, sie unterscheiden sich aber nur wenig in ihrer Energie [56]. Die Ursache hierfür ist in der gegenseitigen sterischen Behinderung der Wasserstoff-Atome zu suchen. Tatsächlich wurde nur die Sesselform, wie in Figur 1 (links) dargestellt, gefunden.

In vorherigen Kapiteln konnte gezeigt werden, wie die Anionen die Struktur bzw. die Koordinationssphäre der Silber-Zentren beeinflussen. Obwohl es sich hier um das gleiche Metall-Zentrum und den gleichen Liganden handelt, findet man unterschiedliche Koordinationszahlen und zwar die Koordinationszahl 2 in **(20)**  $\infty\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})]\text{BF}_4\}$ , Koordinationszahl 3 in **(19)**  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$  und Koordinationszahl 4 in **(18)**  $\infty^2[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_4]\text{NO}_3$ . Bei der Reaktion von Silber(I)-salzen mit Piperazin konnten also mehrere Koordinationspolymere erhalten werden, bei denen die Anionen die Topologie deutlich beeinflussen. So findet man z.B. in **(20)** hauptsächlich eine lineare Koordination, die Piperazin-Liganden verbrücken zwei Silber-Zentren miteinander.

In (19) und (20) findet ebenfalls eine lineare Verbrückung statt, aber hier werden die linearen Ketten über eine weitere  $\mu_2$ -Koordination miteinander verknüpft. Daraus resultieren große dreidimensionale Netzstrukturen, die wiederum aus großen Ringsystemen zusammengesetzt sind.



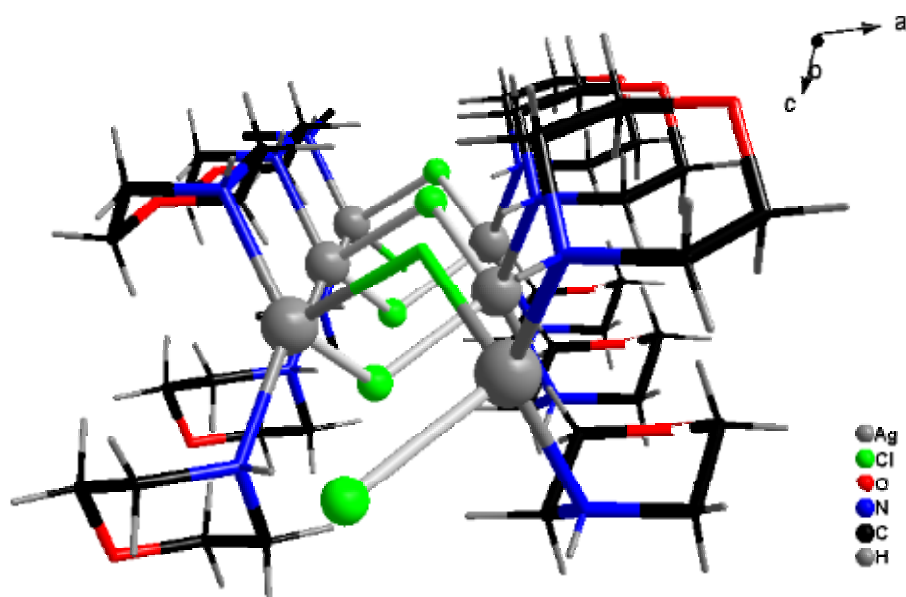
**Abbildung 3.71:** Übersicht über die Koordinationen am Silber in (18) und (19)

Darüberhinaus unterscheiden sich die Ringsysteme, in denen die Piperazin-Liganden als Brückenliganden zwischen Metall-Zentren fungieren. Mit tetraedrisch koordinierenden Metall-Zentren, in (18), werden dreidimensionale Gitterstrukturen erhalten, die aus viergliedrigen Silber-Piperazin-Ringen aufgebaut sind. In trigonal planar-kordinierten Silber-Zentren (19) werden größere Ringe erhalten, die wiederum aus sechs Silber-Atomen und sechs Piperazinmolekülen zusammengesetzt sind.

Das Morpholin-Molekül oder sein Anion, das Morpholinat-Anion sind ebenfalls interessante Liganden in der Koordinationschemie, da sie potentiell ambidente Moleküle sind. Es besitzt ebenfalls zwei mögliche Koordinationsstellen und kann in Analogie zu Piperazin zwei Metall-Zentren miteinander verbrücken.

Die Koordination über beide Heteroatome, N und O, wurde aber hier nicht beobachtet. Grundsätzlich hängt der Bindungsmodus eines ambidenten Liganden von der Natur des Metall-Zentrums, seinem weichen oder harten Pearson-Säurecharakter ab [33]. Silber als weiches Metallion [55] bevorzugt das weiche Donoratom eines ambidenten Liganden, ein hartes Metallion bevorzugt umgekehrt ein härteres Donoratom.

Die Koordinationspolymere von (21) und (22) kristallisieren isotyp und enthalten eine neutrale dreidimensionale helicale Kettenstruktur, in denen die Silber-Zentren über ein Chlor- bzw. Brom-Atom verbrückt werden.

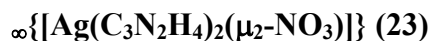


**Abbildung 3.72:** Ausschnitt aus der polymeren Struktur von (21)

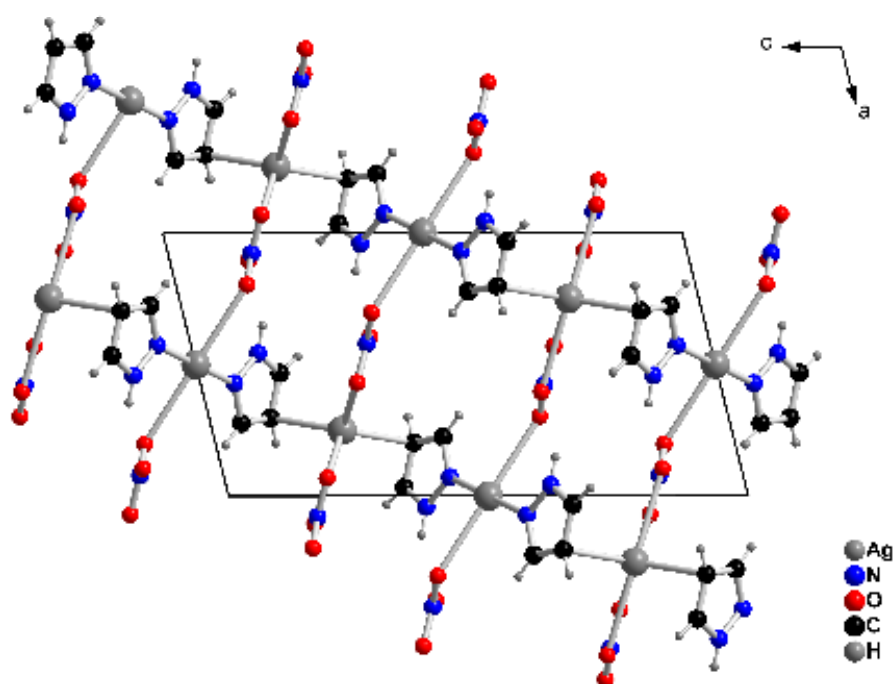
## 3.8 Fünfring-Heterocyclen als Liganden für Silber(I)

### 3.8.1 Pyrazol als Ligand für Silber(I)

### 3.8.2 Kristallstruktur von Catena(bis(pyrazol)-silber(I))-nitrat,



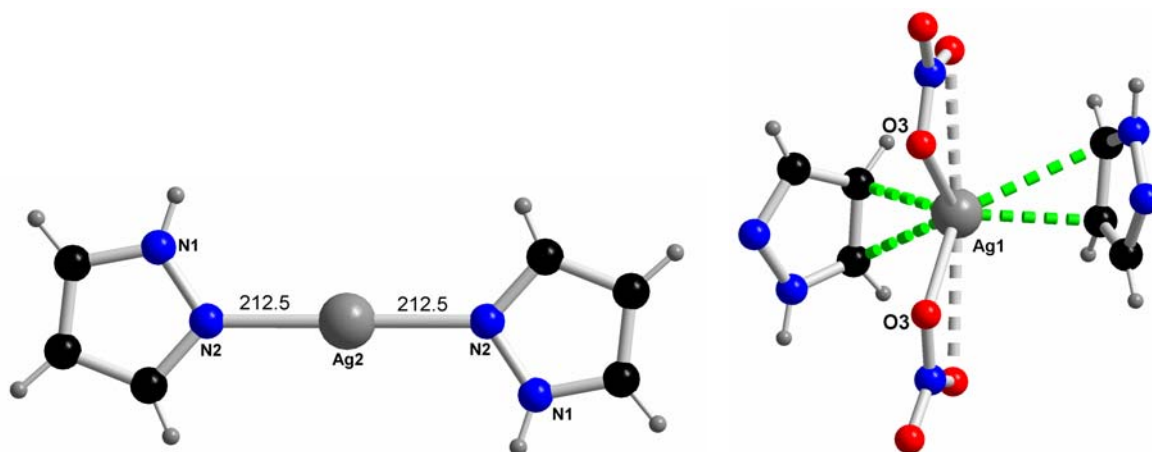
$\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\mu_2\text{-NO}_3)]\}$  (23) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2/c (Nr. 13) mit  $a = 797,05(17)$  pm,  $b = 551,51(6)$  pm,  $c = 1539,9(3)$  pm,  $\beta = 106,107(16)^\circ$ . Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Abbildung 3.72 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.39 und Tabelle 3.40. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.



**Abbildung 3.72:** Projektion der Elementarzelle von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\mu_2\text{-NO}_3)]\}$  entlang [010]

Die Struktur von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\mu_2\text{-NO}_3)]\}$  ist aus  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]^+$ -Einheiten und  $[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]^-$ -Anionen aufgebaut, mit zwei verschiedenen Silber-Lagen, Ag1 und Ag2. Ag2 ist linear von zwei Pyrazol-Liganden in einem Abstand von 212,8(3) pm umgeben, die beiden Liganden umschließen einen Winkel von  $180^\circ$  (vgl. Abbildung 3.73).

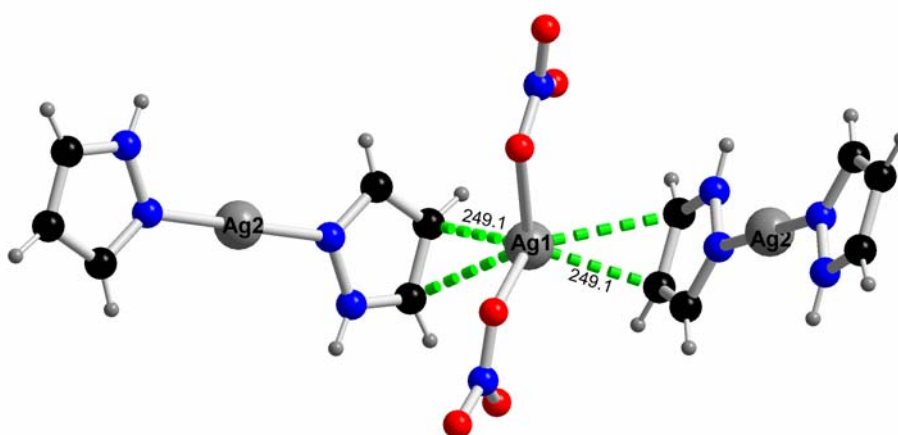




**Abbildung 3.72:** Koordination der beiden Silber(I)-Lagen in der Struktur von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\mu_2\text{-NO}_3)]\}$

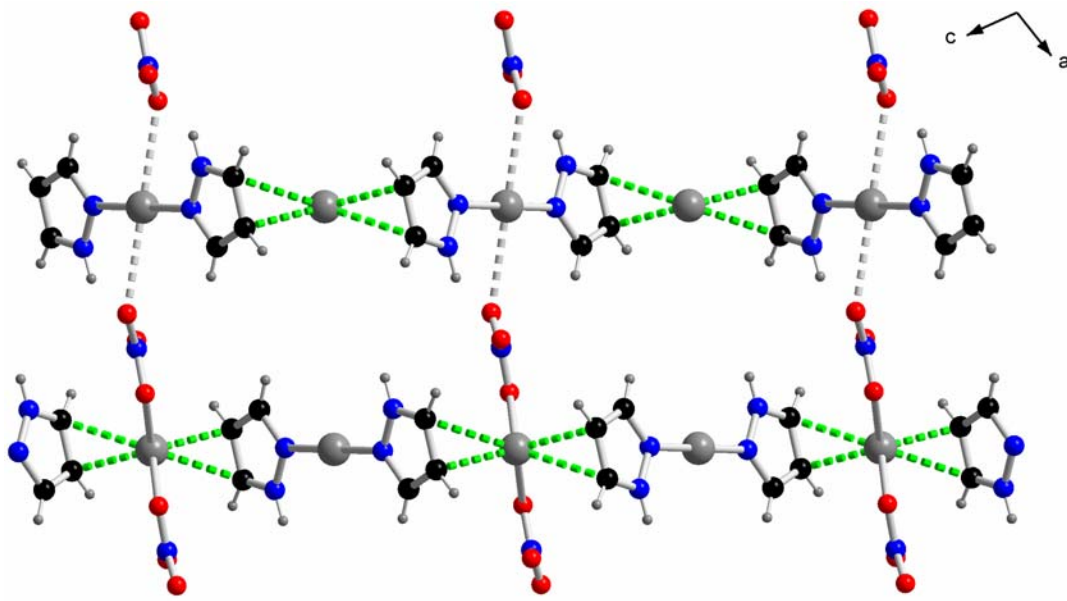
Die Koordinationssphäre von Ag1 ist etwas „komplizierter“ und dabei koordinieren zwei Nitrat-Anionen und zwei Pyrazol-Liganden. Die Bindung der Pyrazol-Liganden an das Silber-Zentrum kann man als koordinative  $\sigma$ -Bindung zwischen dem besetzten  $\pi$ -Molekülorbital des Pyrazol-Liganden zu einem passenden unbesetzten Metallorbital beschreiben. Zusätzlich gibt es eine Rückbindung durch d-Elektronen der Silberorbitale, die teilweise in das unbesetzte  $\pi^*$ -Orbital des Pyrazol-Liganden delokalisiert werden (die theoretischen Aspekte werden in der Diskussion näher erläutert).

Die Pyrazol-Liganden, die an Ag1 koordinieren, sind weiterhin linear an Ag2 koordiniert. Somit resultieren Koordinationspolymere, die über zwei unterschiedlichen Silber-Lagen miteinander verknüpft werden.



**Abbildung 3.73:** Koordination der beiden kristallographisch unterschiedlichen Ag-Atome in  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\mu_2\text{-NO}_3)]\}$

Der Abstand zwischen den Silber(1)-Zentren und der Sauerstoff-Atomen der Nitrat-Anionen beträgt  $\text{Ag1-O3} = 240,3(4)$  pm, sie umschließen einen Winkel von  $\text{O3-Ag1-O3} = 74,91(2)^\circ$ . Die benachbarten Koordinations-Einheiten werden über die Nitrat-Anionen durch eine  $\mu_2$ -Koordination miteinander verbrückt. Somit resultiert eine Silber-Pyrazol-Netzstruktur, die sich parallel zur a,c-Ebene erstreckt.



**Abbildung 3.74:** Kontakte zwischen benachbarten Koordinationseinheiten über Nitrat-Anionen in  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\mu_2\text{-NO}_3)]\}$

**Tabelle 3.39:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\mu_2\text{-NO}_3)]\}$  (**23**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\mu_2\text{-NO}_3)]\}$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 797,05(2) b = 551,51(6) c = 1539,9(3)
Winkel/ °	$\beta = 106,107(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	650,3(2)
Z	4
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	237,96
Messtemperatur / K	120
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2/c (Nr. 13)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	2,430
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	3,047
F(000)	456
Messbereich / °	$2,75 \leq 2\theta \leq 25$
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 9$ $-6 \leq k \leq 5$ $-18 \leq l \leq 18$
Anzahl der Bilder	125
Detektorabstand / mm	60
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	5941
Zahl der unabhängigen Reflexe	1089
Zahl der verfeinerten Parameter	110
Gütefaktoren für n Reflexe mit	
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0256$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,0309$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,0649$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,0667$

$$a) R(F) = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|};$$

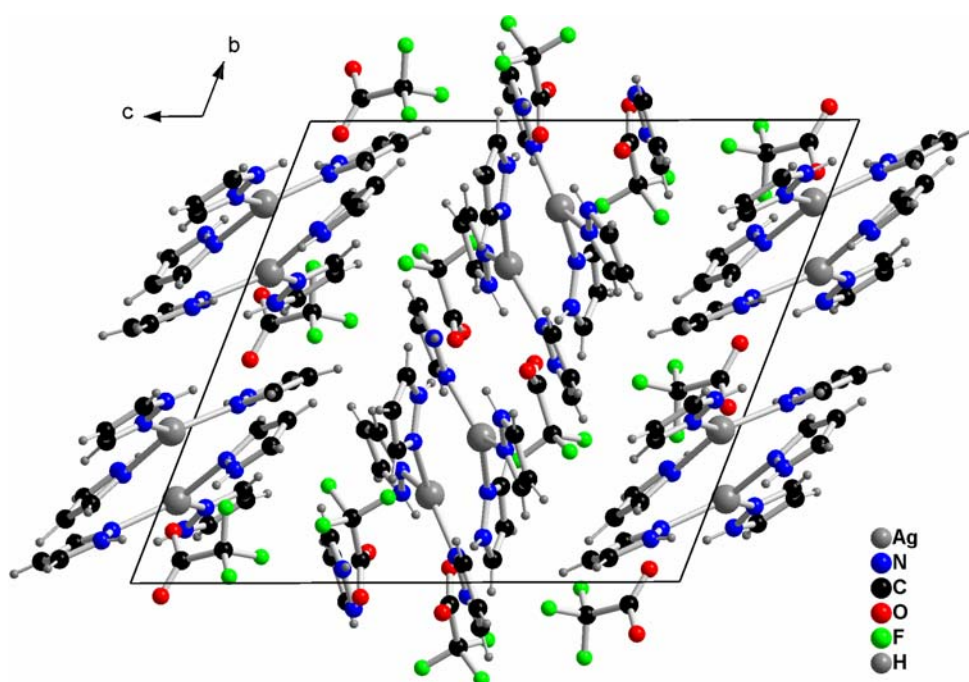
$$b) wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

**Tabelle 3.40:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° in  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\mu_2\text{-NO}_3)]\}$  (**23**), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-O(3)	2,403(4)	O(3)-Ag(1)-O(3)	74,91(2)
Ag(1)-O(3)	2,403(4)	O(3)-Ag(1)-C(2)	118,54(2)
Ag(1)-C(2)	2,493(4)	O(3)-Ag(1)-C(2)	109,59(2)
Ag(1)-C(2)	2,493(4)	O(3)-Ag(1)-C(2)	109,59(2)
Ag(2)-N(2)	2,128(3)	O(3)-Ag(1)-C(2)	118,54(2)
Ag(2)-N(2)	2,128(3)	C(2)-Ag(1)-C(2)	118,4(2)
O(1)-N(1)	1,237(5)	N(2)-Ag(2)-N(2)	180
O(2)-N(1)	1,222(5)	N(1)-O(3)-Ag(1)	110,0(3)
O(3)-N(1)	1,242(5)	O(2)-N(1)-O(1)	121,3(4)
N(2)-C(1)	1,314(5)	O(2)-N(1)-O(3)	121,5(4)
N(2)-N(3)	1,338(5)	O(1)-N(1)-O(3)	117,0(4)
N(3)-C(3)	1,302(6)	C(1)-N(2)-N(3)	104,3(4)
C(1)-C(2)	1,393(7)	C(1)-N(2)-Ag(2)	132,1(3)
C(2)-C(3)	1,351(8)	N(3)-N(2)-Ag(2)	123,6(3)
		C(3)-N(3)-N(2)	113,2(4)
		N(2)-C(1)-C(2)	110,5(4)
		C(3)-C(2)-C(1)	104,9(4)
		C(3)-C(2)-Ag(1)	89,2(3)
		C(1)-C(2)-Ag(1)	95,5(3)
		N(3)-C(3)-C(2)	107,1(5)

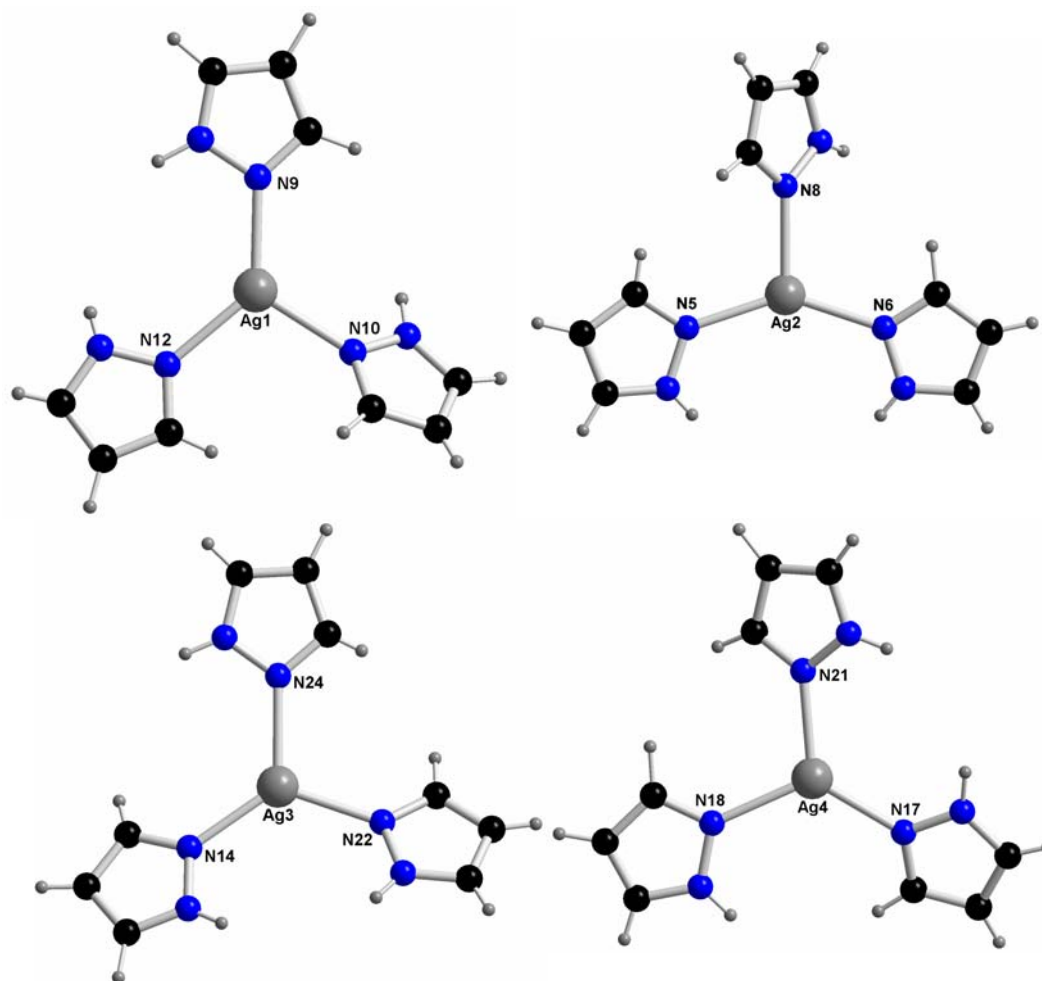
### 3.8.3 Kristallstruktur von Tris(pyrazol)-silber(I)-trifluoracetat, [Ag(C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>](CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) (24)

[Ag(C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>](CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) (24) kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit  $a = 1409,46(14)$  pm,  $b = 1454,85(17)$  pm,  $c = 1615,07(18)$  pm,  $\alpha = 111,284(9)^\circ$ ,  $\beta = 94,747(9)^\circ$ ,  $\gamma = 90,620(9)^\circ$  und  $Z = 2$ . Abbildung 3.75 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.41 und Tabelle 3.42. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.



**Abbildung 3.75:** Projektion der Elementarzelle von [Ag(C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>](CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) entlang [100]

In [Ag(C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>](CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) (24) liegen vier verschiedene Silber-Lagen vor. Alle vier sind von drei Pyrazol-Liganden trigonal-planar umgeben. In allen vier Silber-Lagen liegt das Silberatom im Zentrum eines nahezu gleichseitigen Dreiecks. Die Silber-Stickstoff-Bindungen weisen bei einer Länge von 220,1 bis 232,8 pm mit einem hohen kovalenten Bindungsanteil auf. Die Winkel zwischen benachbarten Heteroatomen und dem Silber-Zentren liegen zwischen 107 und 131° (vgl. Tabelle 42 und Abbildung 3.76).



**Abbildung 3.76:** Umgebung der vier verschiedenen Silber-Lagen in  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{CF}_3\text{CO}_2)$  (24)

Die Wasserstoff-Atome der Pyrazol-Liganden konnten durch Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert und anschließend verfeinert werden. Zwischen den Wasserstoff-Atomen der Pyrazol-Liganden und den Trifluoracetat-Anionen bilden sich Wasserstoffbrücken der Art  $\text{F}\cdots\text{H}$  und  $\text{O}\cdots\text{H}$ , die aufgrund ihres Abstandes ( $\text{F}\cdots\text{H} = 210$  bis  $281$  pm und  $\text{O}\cdots\text{H} = 191$  bis  $198$  pm) als schwache Wasserstoffbrücken anzusehen sind. Diese Wechselwirkungen leisten in der vorliegenden Struktur einen wichtigen Beitrag zur Gestaltung und/oder Stabilisierung der Packungsarchitektur. Der Übersichtlichkeit halber wurden die zahlreichen Wasserstoffbrückenbindungen in Abbildung 3.75 nicht dargestellt.

**Tabelle 3.41:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{CF}_3\text{CO}_2)$  (**24**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{CF}_3\text{CO}_2)$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 1409,46(1) b = 1454,85(2) c = 1615,07(2)
Winkel/ °	$\alpha = 111,284(9)$ $\beta = 94,747(9)$ $\gamma = 90,620(9)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	3072,3(6)
Z	2
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	1700,54
Messtemperatur / K	120
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1 (Nr. 2)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	1,838
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	1,362
F(000)	1680
Messbereich / °	$2,45 \leq 2\theta \leq 27,31$
Indexbereich	$-18 \leq h \leq 16$ $-18 \leq k \leq 16$ $-20 \leq l \leq 20$
Anzahl der Bilder	120
Detektorabstand / mm	60
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	32383
Zahl der unabhängigen Reflexe	13508
Zahl der verfeinerten Parameter	1021
Gütefaktoren für n Reflexe mit	
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0390$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,0824$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,0766$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,0940$

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

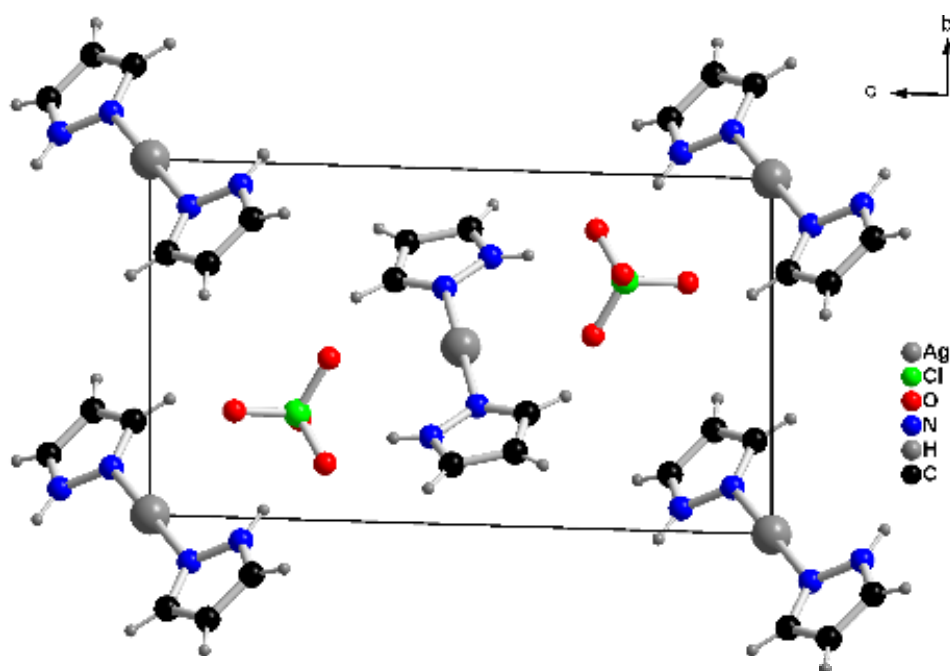
**Tabelle 3.42:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° in  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{CF}_3\text{CO}_2)$  (**24**), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-N(9)	2,201(3)	N(9)-Ag(1)-N(1)	131,05(1)
Ag(1)-N(1)	2,257(3)	N(9)-Ag(1)-N(1)	121,20(1)
Ag(1)-N(1)	2,269(4)	N(12)-Ag(1)-N(1)	107,71(1)
Ag(2)-N(6)	2,205(3)	N(6)-Ag(2)-N(5)	142,65(1)
Ag(2)-N(5)	2,206(3)	N(6)-Ag(2)-N(8)	108,37(1)
Ag(2)-N(8)	2,328(4)	N(5)-Ag(2)-N(8)	107,42(1)
Ag(3)-N(2)	2,211(3)	N(14)-Ag(3)-N(2)	126,44(1)
Ag(3)-N(2)	2,259(3)	N(14)-Ag(3)-N(2)	125,09(1)
Ag(3)-N(2)	2,272(4)	N(22)-Ag(3)-N(2)	108,43(1)
Ag(4)-N(2)	2,210(3)	N(17)-Ag(4)-N(2)	125,66(1)
Ag(4)-N(2)	2,249(3)	N(17)-Ag(4)-N(2)	124,96(1)
Ag(4)-N(2)	2,273(4)	N(21)-Ag(4)-N(2)	109,28(1)
N(1)-C(2)	1,336(6)	N(3)-N(5)-Ag(2)	125,9(3)
N(1)-N(1)	1,347(5)	C(4)-N(6)-N(7)	105,1(4)
N(2)-C(2)	1,345(5)	C(4)-N(6)-Ag(2)	128,8(3)
N(2)-N(9)	1,353(5)	N(7)-N(6)-Ag(2)	126,1(3)
N(3)-C(2)	1,336(6)	C(15)-N(7)-N(6)	110,9(4)
N(3)-N(5)	1,347(5)	C(5)-N(8)-N(11)	103,9(4)
N(4)-C(1)	1,338(6)	C(5)-N(8)-Ag(2)	127,0(3)
N(4)-N(1)	1,358(5)	N(11)-N(8)-Ag(2)	129,1(3)
N(5)-C(1)	1,327(5)	C(2)-N(9)-N(2)	104,6(3)
N(6)-C(4)	1,327(5)	C(2)-N(9)-Ag(1)	132,8(3)
N(6)-N(7)	1,341(5)	N(2)-N(9)-Ag(1)	122,4(2)
N(7)-C(1)	1,334(6)	C(7)-N(10)-N(4)	104,7(4)
N(8)-C(5)	1,331(6)	C(7)-N(10)-Ag(1)	127,8(3)
N(8)-N(1)	1,361(5)	N(4)-N(10)-Ag(1)	127,3(3)
N(9)-C(2)	1,342(5)	C(19)-N(1)-N(12)	111,2(4)
N(10)-C(7)	1,319(6)	C(20)-N(2)-N(9)	112,5(4)
N(11)-C(1)	1,334(7)	C(16)-N(3)-N(5)	111,4(4)
N(12)-C(3)	1,328(6)	C(11)-N(4)-N(1)	111,0(4)
N(13)-C(3)	1,348(6)	C(13)-N(5)-N(3)	105,2(3)
N(13)-N(2)	1,350(5)	C(13)-N(5)-Ag(2)	128,9(3)
N(14)-C(2)	1,327(5)	O(2)-C(1)-O(1)	128,7(4)
N(14)-N(1)	1,350(5)	O(2)-C(1)-C(6)	114,9(4)
N(15)-C(3)	1,345(5)	O(1)-C(1)-C(6)	116,4(3)
N(16)-C(3)	1,342(6)	F(1)-C(6)-F(2)	107,5(3)
N(16)-N(2)	1,352(5)	F(1)-C(6)-F(3)	106,1(3)
N(17)-C(4)	1,316(5)	F(2)-C(6)-F(3)	106,5(4)
N(17)-N(3)	1,347(5)	F(1)-C(6)-C(1)	114,2(3)
N(18)-C(3)	1,340(5)	F(2)-C(6)-C(1)	110,1(3)
N(19)-C(2)	1,345(5)	F(3)-C(6)-C(1)	112,2(3)
N(19)-N(2)	1,351(5)	O(3)-C(22)-O(9)	129,9(4)
N(20)-N(2)	1,345(5)	O(3)-C(22)-C(4)	114,5(3)
N(20)-C(2)	1,354(5)	O(9)-C(22)-C(4)	115,5(3)



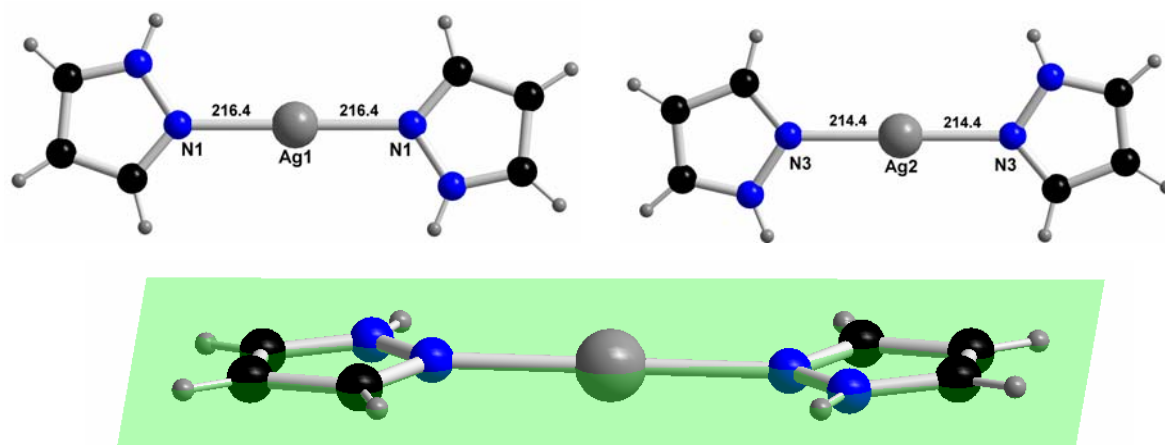
### 3.8.4 Kristallstruktur von Bis(pyrazol)-silber(I)-perchlorat, $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{ClO}_4$ (25) und bis(pyrazol)-silber(I)-tereafluorborat, $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{BF}_4$ (26)

$[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{ClO}_4$  (25) kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit  $a = 529,76(1)$  pm,  $b = 765,4(2)$  pm,  $c = 1336,6(4)$  pm,  $\alpha = 88,02(2)^\circ$ ,  $\beta = 87,61(2)^\circ$ ,  $\gamma = 85,73(2)^\circ$  und  $Z = 2$ . Abbildung 3.77 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.43 und Tabelle 3.44. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang. (25) und (26) kristallisieren isotyp und im Weiteren werden sie zusammen diskutiert.



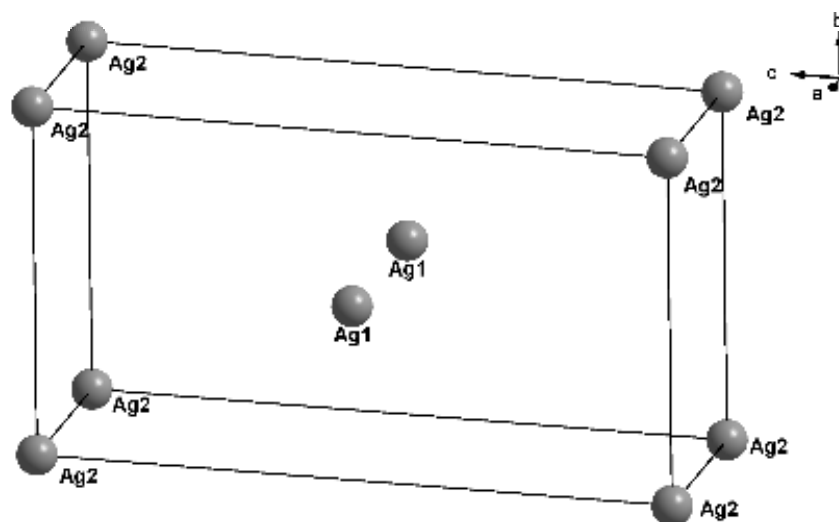
**Abbildung 3.77:** Projektion der Elementarzelle von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{ClO}_4$  entlang  $[100]$

In  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{ClO}_4$  sind die Silber-Zentren linear von zwei Stickstoff-Atomen umgeben. Die Bindungslängen der koordinierenden Atome zum Metallzentrum weisen mit  $\text{Ag1-N1} = 216,4(7)$  pm und  $\text{Ag2-N3} = 214,4(8)$  pm einen hohen kovalenten Bindungsanteil auf. Der Winkel zwischen beiden Heteroatomen beträgt  $180^\circ$ . Bei den an der Koordination beteiligten Stickstoff-Atomen handelt es sich um die Heteroatome zweier Pyrazol-Moleküle. Die beiden organischen Liganden liegen beide in eine Ebene, sie bilden keinen Torsonionswinkel (vgl. Abbildung 3.78).



**Abbildung 3.78:** Oben: Umgebung von  $\text{Ag}^+$  in  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{ClO}_4$ . Unten: Darstellung der Koordination der beiden Pyrazol-Liganden in einer Ebene.

In der Struktur findet man zwei verschiedene Silber Lagen ( $\text{Ag1}$  und  $\text{Ag2}$ ). Die  $\text{Ag1}$ -Lagen befinden auf den Flächen und die  $\text{Ag2}$ -Lagen auf den Ecken der eingezeichneten Elementarzelle.  $\text{Ag1}$  liegt in der speziellen Wyckhoff-Lage  $1g$  ( $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) und  $\text{Ag2}$  liegt ebenfalls auf einer speziellen Wyckhoff-Lage,  $1a$  ( $1, 0, 0$ ). Die verschiedenen Silber-Lagen sind in Abbildung 3.79 dargestellt.



**Abbildung 3.79:** Darstellung der Silber-Lagen in der Elementarzelle von (25) und (26)

**Tabelle 3.43:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3]\text{ClO}_4$  (**25**) und  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{BF}_4$  (**26**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3]\text{ClO}_4$	$[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3]\text{BF}_4$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 529,76(1) b = 765,4(2) c = 1336,6(4)	a = 525,53(1) b = 800,06(2) c = 1265,3(2)
Winkel/ °	$\alpha$ = 88,02(2) $\beta$ = 87,61(2) $\gamma$ = 85,73(2)	$\alpha$ = 81,150(2) $\beta$ = 88,525(2) $\gamma$ = 87,558(2)
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	539,7(2)	525,08(18)
Z	2	2
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	343,48	165,42
Messtemperatur / K	120	120
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda$ = 71,07 pm	Mo-K $\alpha$ , $\lambda$ = 71,07 pm
Diffraktometer	STOE IPDS II	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1 (Nr. 2)	Triklin, P-1 (Nr. 2)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	2,114	2,093
Absorptionskoeffizient, $\mu$ / $\text{cm}^{-1}$	2,120	1,952
F(000)	336	320
Messbereich / °	$2,67 \leq 2\theta \leq 24,99$	$1,63 \leq 2\theta \leq 29,60$
Indexbereich	$-6 \leq h \leq 5$ $-9 \leq k \leq 9$ $-15 \leq l \leq 15$	$-7 \leq h \leq 6$ $-11 \leq k \leq 11$ $-17 \leq l \leq 17$
Anzahl der Bilder	120	120
Detektorabstand / mm	60	60
Belichtungszeit / min	5	5
Zahl der gemessenen Reflexe	6523	7445
Zahl der unabhängigen Reflexe	1892	2886
Zahl der verfeinerten Parameter	151	181
Gütefaktoren für n Reflexe mit		
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0893$	$R_1^a = 0,0409$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,0965$	$R_1 = 0,0491$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,2333$	$wR_2^b = 0,1156$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,2447$	$wR_2 = 0,1218$

$$^a) R(F) = \frac{\sum \|F_o - |F_c|\|}{\sum |F_o|};$$

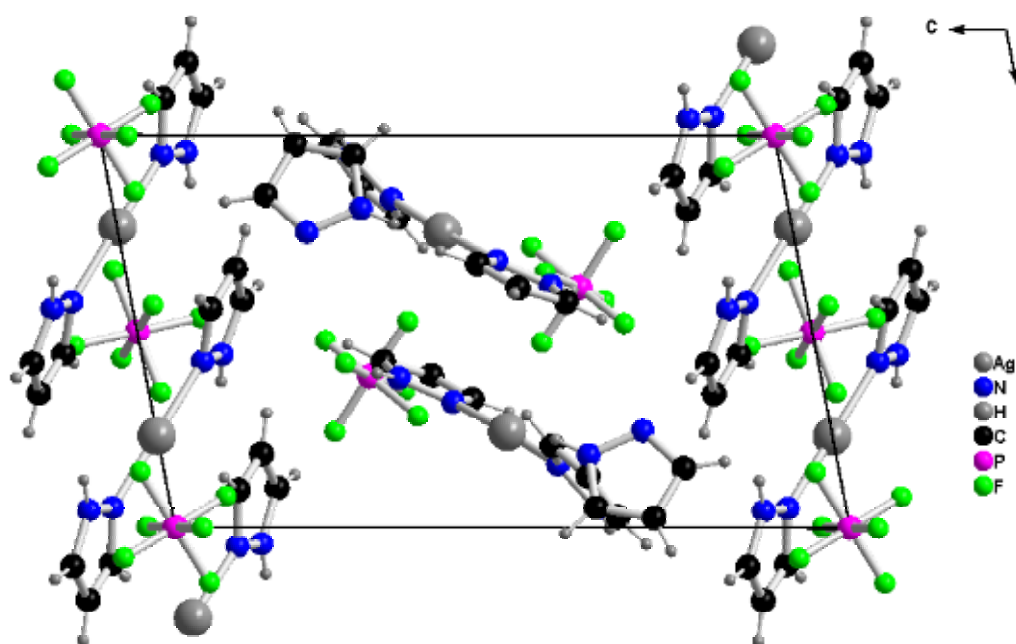
$$^b) wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

**Tabelle 3.44:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° in  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3]\text{ClO}_4$  (**25**) und  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{BF}_4$  (**26**), Standardabweichungen in Klammern.

$[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3]\text{ClO}_4$		$[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3]\text{BF}_4$	
Ag(1)-N(1)	2,164(7)	Ag(1)-N(1)	2,133(3)
Ag(1)-N(1)	2,164(7)	Ag(1)-N(1)	2,133(3)
Ag(2)-N(3)	2,144(8)	Ag(2)-N(2)	2,120(2)
Ag(2)-N(3)	2,144(8)	Ag(2)-N(2)	2,120(2)
Cl(1)-O(3)	1,383(8)	B(1)-F(2)	1,372(4)
Cl(1)-O(2)	1,404(7)	B(1)-F(4)	1,372(4)
Cl(1)-O(4)	1,413(7)	B(1)-F(3)	1,387(4)
Cl(1)-O(1)	1,424(8)	B(1)-F(1)	1,395(3)
N(1)-C(5)	1,300(1)	N(1)-C(3)	1,328(4)
N(1)-N(4)	1,354(1)	N(1)-N(3)	1,348(3)
N(2)-C(1)	1,335(1)	N(2)-C(1)	1,330(3)
N(2)-N(3)	1,367(1)	N(2)-N(4)	1,346(4)
N(3)-C(2)	1,317(1)	N(3)-C(4)	1,335(4)
N(4)-C(6)	1,323(1)	N(4)-C(6)	1,333(4)
C(1)-C(3)	1,345(2)	C(1)-C(2)	1,384(5)
C(2)-C(3)	1,426(2)	C(2)-C(6)	1,379(5)
C(4)-C(6)	1,388(2)	C(3)-C(5)	1,404(5)
C(4)-C(5)	1,397(2)	C(4)-C(5)	1,353(5)
N(1)-Ag(1)-N(1)	180,0(1)	N(1)-Ag(1)-N(1)	180,0(1)
N(3)-Ag(2)-N(3)	180,0(4)	N(2)-Ag(2)-N(2)	180
O(3)-Cl(1)-O(2)	108,5(5)	F(2)-B(1)-F(4)	109,2(2)
O(3)-Cl(1)-O(4)	108,9(5)	F(2)-B(1)-F(3)	109,3(3)
O(2)-Cl(1)-O(4)	111,2(5)	F(4)-B(1)-F(3)	110,1(3)
O(3)-Cl(1)-O(1)	110,1(6)	F(2)-B(1)-F(1)	109,1(2)
O(2)-Cl(1)-O(1)	109,5(5)	F(4)-B(1)-F(1)	109,6(3)
O(4)-Cl(1)-O(1)	108,7(5)	F(3)-B(1)-F(1)	109,5(2)
C(5)-N(1)-N(4)	105,8(8)	C(3)-N(1)-N(3)	105,3(2)
C(5)-N(1)-Ag(1)	130,5(6)	C(3)-N(1)-Ag(1)	129,7(2)
N(4)-N(1)-Ag(1)	123,1(6)	N(3)-N(1)-Ag(1)	124,34(2)
C(1)-N(2)-N(3)	110,7(9)	C(1)-N(2)-N(4)	105,3(2)
C(2)-N(3)-N(2)	106,7(8)	C(1)-N(2)-Ag(2)	129,9(2)
C(2)-N(3)-Ag(2)	130,0(7)	N(4)-N(2)-Ag(2)	124,36(2)
N(2)-N(3)-Ag(2)	122,8(6)	C(4)-N(3)-N(1)	111,6(2)
C(6)-N(4)-N(1)	111,8(8)	C(6)-N(4)-N(2)	111,8(3)
N(2)-C(1)-C(3)	107,6(9)	N(2)-C(1)-C(2)	110,9(3)
N(3)-C(2)-C(3)	108,5(1)	C(6)-C(2)-C(1)	105,1(3)
C(1)-C(3)-C(2)	106,3(9)	N(1)-C(3)-C(5)	110,3(3)
C(6)-C(4)-C(5)	104,4(8)	N(3)-C(4)-C(5)	107,7(3)
N(1)-C(5)-C(4)	111,2(9)	C(4)-C(5)-C(3)	105,1(3)
N(4)-C(6)-C(4)	106,7(8)	N(4)-C(6)-C(2)	106,9(3)

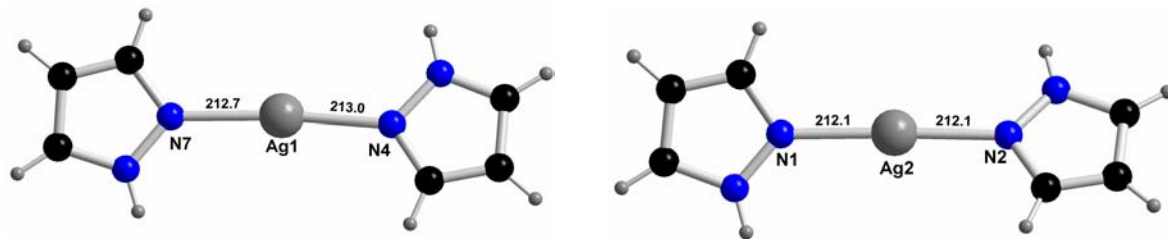
### 3.8.5 Kristallstruktur von Bis(pyrazol)-silber(I)-pyrazolat-hexafluorophosphat, $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2][\text{PF}_6](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)$ (27)

$[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2][\text{PF}_6](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)$  (27) kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit  $a = 988,86(14)$  pm,  $b = 1035,31(15)$  pm,  $c = 1598,0(2)$  pm,  $\alpha = 108,529(16)^\circ$ ,  $\beta = 91,69(4)^\circ$ ,  $\gamma = 114,920(15)^\circ$  und  $Z = 2$ . Abbildung 3.79 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.45 und Tabelle 3.46. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.



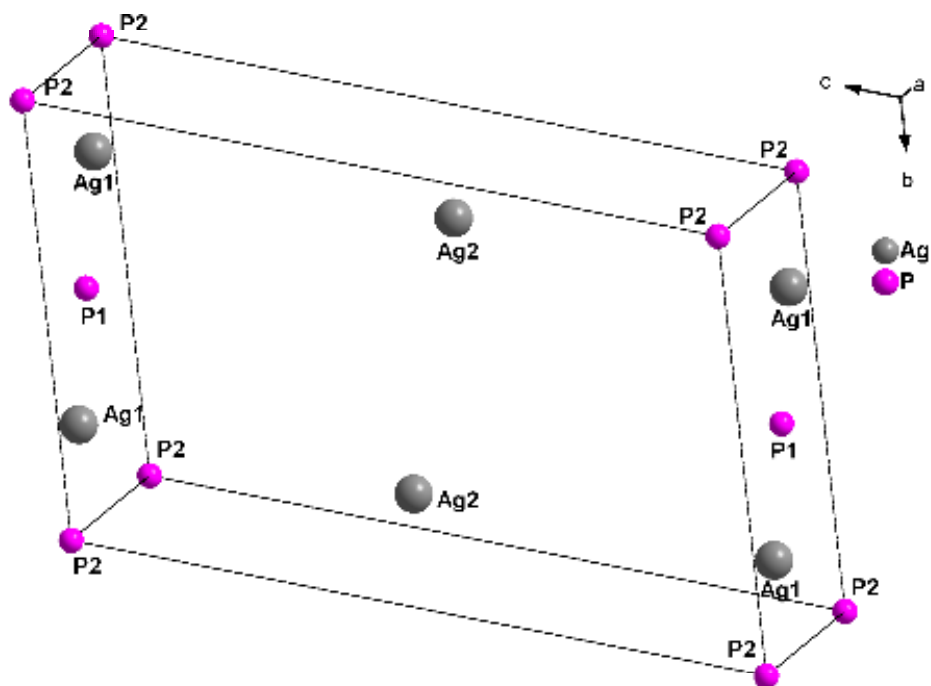
**Abbildung 3.79:** Projektion der Elementarzelle von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2][\text{PF}_6](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)$  entlang  $[010]$

In der Struktur von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2][\text{PF}_6](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)$  sind die Metall-Zentren linear von zwei Stickstoff-Atomen koordiniert. Zusätzlich befinden sich in der Elementarzelle unkoordinierte Pyrazol-Moleküle, die die Lücken zwischen den  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2][\text{PF}_6]$ -Einheiten auffüllen. In Abständen von  $\text{Ag1-N7} = 212,7(5)$  pm und  $\text{Ag1-N4} = 213,0(5)$  pm koordinieren zwei Stickstoffheteroatome an Silberatom, das mit diesen einen Winkel von  $174,47(2)^\circ$  einschließt. Analog sind auch die Ag2-Lagen von zwei Pyrazol-Liganden linear umgeben, aber hier ist der Winkel um ca.  $3^\circ$  größer ( $\text{N2-Ag2-N1} = 177,3(2)^\circ$ ). Darüber hinaus weisen die Bindungslängen der beiden Silber-Lagen ( $\text{Ag2-N1} = 212,2(5)$  pm und  $\text{Ag2-N2} = 212,0(5)$  pm) einen hohen kovalenten Bindungsanteil auf.



**Abbildung 3.80:** Koordinationseinheiten in  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2][\text{PF}_6](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)$

Die Ag1-Lagen sind flächenzentriert und zwar entlang der kristallographischen b-Achse, hingegen die Ag2-Lagen sind innenzentriert. Das Phosphor-Atom (P2) liegt auf der speziellen Wyckhoff-Lage  $1a$  und ist von sechs Fluor-Atomen oktaedrisch koordiniert. P2 des Hexafluorphosphat-Anions liegt ebenfalls auf einer speziellen Wyckhoff-Lage  $1e$  ( $1/2, 3/2, 0$ ) (vgl. Abbildung 3.81) und ist flächenzentriert auf der gleichen Ebene mit Ag1-Zentren. Die speziellen Wyckhoff-Lagen der jeweiligen Atome sind in Abbildung 3.81 zusammengefasst.



**Abbildung 3.81:** Darstellung der Wyckhoff-Lagen für Silber und Phosphor in der Struktur von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2][\text{PF}_6](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)$

**Tabelle 3.43:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2][\text{PF}_6](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)$  (**27**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2][\text{PF}_6](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 988,86(1) b = 1035,31(2) c = 1598,0(2)
Winkel/ °	$\alpha = 108,529(2)$ $\beta = 91,685(2)$ $\gamma = 114,920(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1381,1(3)
Z	2
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	846,09
Messtemperatur / K	120
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1 (Nr. 2)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	2,035
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	1,642
F(000)	824
Messbereich / °	$2,42 \leq 2\theta \leq 28,14$
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-21 \leq l \leq 21$
Anzahl der Bilder	120
Detektorabstand / mm	60
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	16707
Zahl der unabhängigen Reflexe	6172
Zahl der verfeinerten Parameter	373
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0576$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,0960$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,1617$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,1890$

$$a) R(F) = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|};$$

$$b) wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

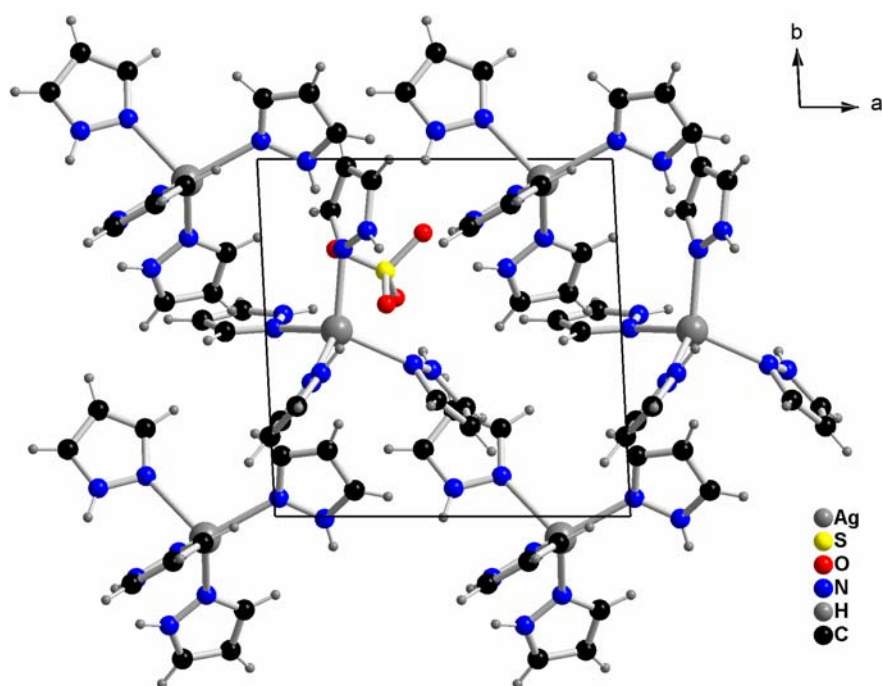
**Tabelle 3.44:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° in  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2][\text{PF}_6](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)$  (**27**), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-N(7)	2,127(5)	N(7)-Ag(1)-N(4)	174,47(2)
Ag(1)-N(4)	2,130(5)	N(2)-Ag(2)-N(1)	177,3(2)
Ag(2)-N(2)	2,120(5)	N(9)-N(1)-C(14)	106,3(6)
Ag(2)-N(1)	2,122(5)	N(9)-N(1)-Ag(2)	130,5(5)
N(1)-N(9)	1,326(9)	C(14)-N(1)-Ag(2)	123,0(4)
N(1)-C(14)	1,335(8)	C(8)-N(2)-N(10)	105,9(5)
N(2)-C(8)	1,327(8)	C(8)-N(2)-Ag(2)	124,0(5)
N(2)-N(10)	1,329(8)	N(10)-N(2)-Ag(2)	130,0(4)
N(3)-C(13)	1,325(9)	C(13)-N(3)-N(4)	110,5(6)
N(3)-N(4)	1,357(8)	C(10)-N(4)-N(3)	104,6(6)
N(4)-C(10)	1,320(8)	C(10)-N(4)-Ag(1)	128,3(5)
N(5)-C(11)	1,328(1)	N(3)-N(4)-Ag(1)	126,4(4)
N(5)-N(6)	1,328(1)	C(11)-N(5)-N(6)	106,3(7)
N(6)-C(7)	1,344(1)	N(5)-N(6)-C(7)	110,2(7)
N(7)-N(8)	1,329(8)	N(8)-N(7)-C(15)	103,9(5)
C(4)-C(6)	1,361(1)	N(8)-N(7)-Ag(1)	129,9(4)
C(6)-C(14)	1,321(9)	C(15)-N(7)-Ag(1)	125,4(4)
C(7)-C(12)	1,362(1)	N(7)-N(8)-C(5)	111,8(6)
C(8)-C(9)	1,342(1)	N(1)-N(9)-C(4)	109,4(7)
C(11)-C(12)	1,356(1)	N(2)-N(10)-C(2)	110,6(6)
P(1)-F(12)	1,539(9)	C(15)-C(1)-C(5)	107,9(6)
P(1)-F(12)	1,539(9)	C(9)-C(2)-N(10)	105,5(7)
P(1)-F(9)	1,544(6)	C(10)-C(3)-C(13)	105,2(7)
P(1)-F(9)	1,544(6)	C(6)-C(4)-N(9)	105,1(7)
P(1)-F(10)	1,570(7)	C(1)-C(5)-N(8)	104,6(6)
P(1)-F(10)	1,570(7)	N(4)-C(10)-C(3)	112,0(7)
P(2)-F(7)	1,457(9)	N(5)-C(11)-C(12)	110,6(9)
P(2)-F(7)	1,457(9)	C(11)-C(12)-C(7)	105,6(8)
P(2)-F(2)	1,497(6)	N(3)-C(13)-C(3)	107,7(7)
P(2)-F(2)	1,497(6)	C(6)-C(14)-N(1)	111,5(6)
P(2)-F(3)	1,549(6)	C(1)-C(15)-N(7)	111,7(5)
P(2)-F(3)	1,549(6)	F(12)-P(1)-F(12)	180,0(1)
P(3)-F(11)	1,466(7)	F(12)-P(1)-F(9)	90,2(5)
P(3)-F(4)	1,500(7)	F(12)-P(1)-F(9)	89,8(5)
P(3)-F(5)	1,508(7)	F(12)-P(1)-F(9)	89,8(5)
P(3)-F(6)	1,526(7)	F(12)-P(1)-F(9)	90,2(5)
P(3)-F(8)	1,532(7)	F(9)-P(1)-F(9)	180,0(5)
P(3)-F(1)	1,571(7)	F(12)-P(1)-F(10)	90,5(5)
		F(12)-P(1)-F(10)	89,5(5)
		F(9)-P(1)-F(10)	93,7(5)



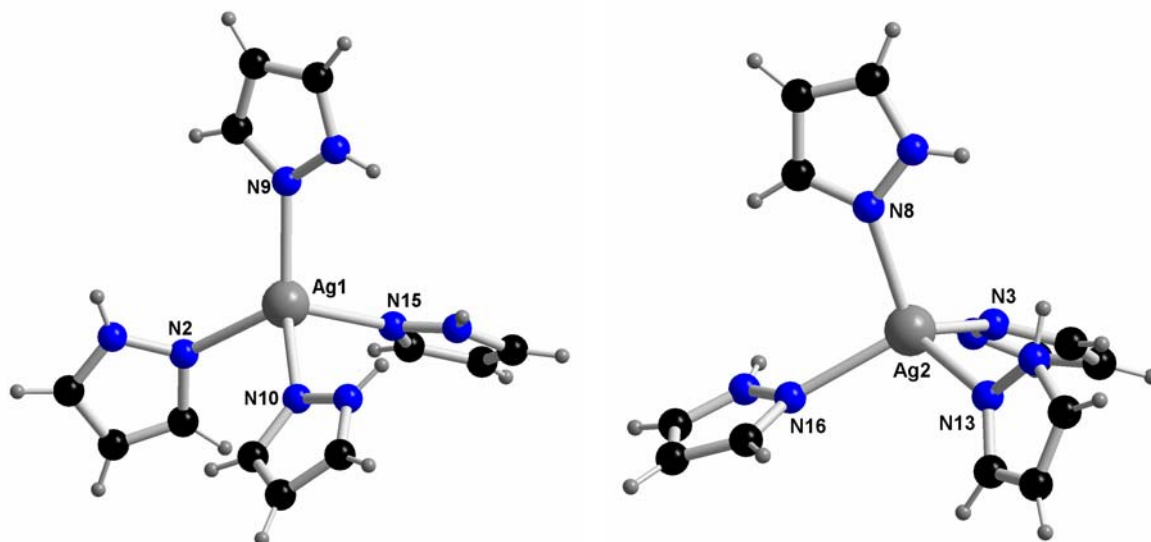
### 3.8.6 Kristallstruktur von Tetra(pyrazol)-bis(silber(I))-sulfat, [Ag(C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>) (**28**)

[Ag(C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>](SO<sub>4</sub>) (**28**) kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2) mit  $a = 951,5(2)$  pm,  $b = 957,2(2)$  pm,  $c = 990,39(19)$  pm,  $\alpha = 92,31(2)^\circ$ ,  $\beta = 93,16(3)^\circ$ ,  $\gamma = 92,74(3)^\circ$  und  $Z = 2$ . Abbildung 3.82 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.45 und Tabelle 3.46. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.



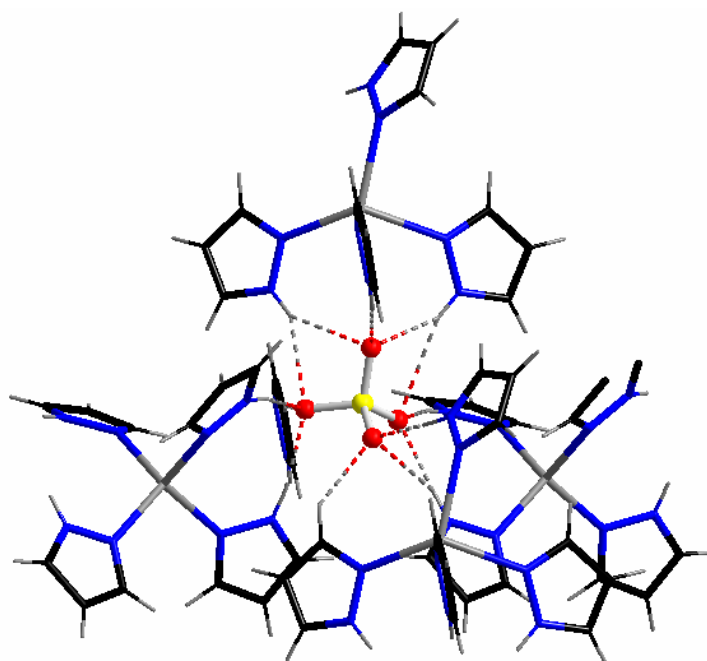
**Abbildung 3.82:** Projektion der Elementarzelle von [Ag(C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>](SO<sub>4</sub>) entlang [001]

Die asymmetrische Einheit enthält insgesamt zwei kristallographisch verschiedene Silber-Atome. Die Silber-Zentren werden von jeweils vier Stickstoff-Atomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Koordinationszahl der Silber-Atome liegt bezüglich der koordinierenden Stickstoff-Atome bei vier. Die Silber-Stickstoff-Abstände liegen zwischen 227 und 240 pm. Die [Ag(C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]-Einheiten liegen in der Struktur isoliert vor. Entlang der b-Achse sind sie dichtest möglich gepackt. Auch in dieser Verbindung kommt es zu Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sulfat-Anionen und Wasserstoff-Atomen der Pyrazol-Liganden.



**Abbildung 3.83:** Koordination der  $\text{Ag}^+$ -Ionen in der Struktur von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_4](\text{SO}_4)$

Die Sulfat-Anionen liegen zwischen fünf  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_4]$ -Einheiten, die mit Protonen der Pyrazol-Liganden Wasserstoffbrücken bilden, die einen  $\text{H}\cdots\text{O}$ -Abstand von 270 pm aufweisen. Diese Wasserstoffbrückenbindungen spielen eine wesentliche Rolle zur Stabilisierung der Koordinationseinheiten (Abbildung 3.84).



**Abbildung 3.84:** Verknüpfung der  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_4]$ -Einheiten über Wasserstoffbrücken (rot gestrichelte Linien).

**Tabelle 3.45:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_4](\text{SO}_4)$  (**28**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_4](\text{SO}_4)$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 951,5(2) b = 957,2(2) c = 9,90,39(2)
Winkel/°	$\alpha = 92,31(2)$ $\beta = 93,16(3)$ $\gamma = 92,74(3)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	898,8(3)
Z	2
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	428,23
Messtemperatur / K	298
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P-1 (Nr. 2)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	1,582
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	1,201
F(000)	430
Messbereich /°	$2,89 \leq 2\theta \leq 28,26$
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-11 \leq l \leq 11$
Anzahl der Bilder	123
Detektorabstand / mm	60
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	10996
Zahl der unabhängigen Reflexe	7971
Zahl der verfeinerten Parameter	433
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0505$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,1243$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,1445$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,1749$

$$a) R(F) = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|};$$

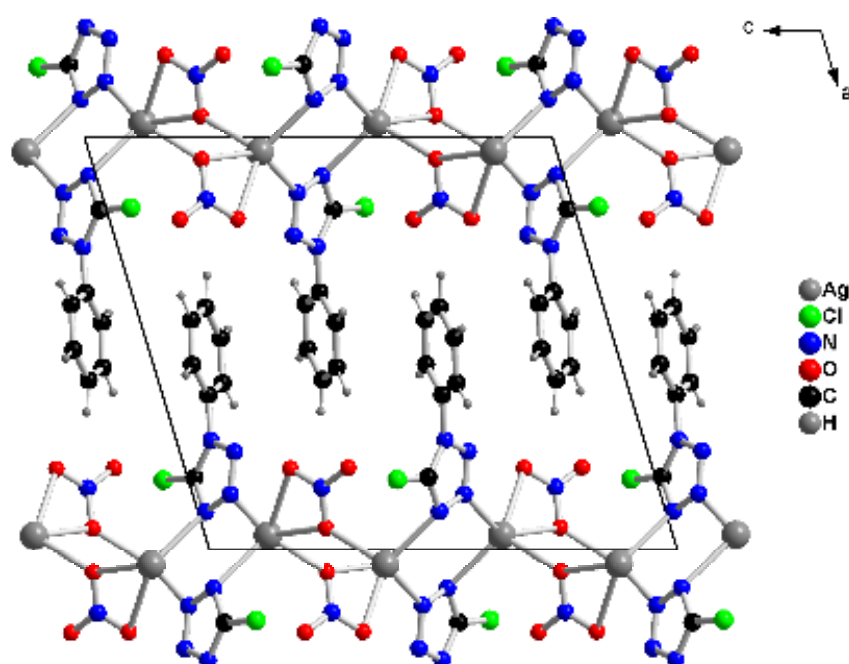
$$b) wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

**Tabelle 3.46:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° in [Ag(C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>4</sub>](SO<sub>4</sub>) (**28**), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-N(9)	2,239(9)	N(9)-Ag(1)-N(2)	118,3(3)
Ag(1)-N(2)	2,312(8)	N(9)-Ag(1)-N(10)	125,5(3)
Ag(1)-N(10)	2,335(1)	N(2)-Ag(1)-N(10)	96,3(3)
Ag(1)-N(15)	2,399(9)	N(9)-Ag(1)-N(15)	105,2(3)
Ag(2)-N(8)	2,271(1)	N(2)-Ag(1)-N(15)	108,3(3)
Ag(2)-N(16)	2,307(1)	N(10)-Ag(1)-N(15)	101,3(3)
Ag(2)-N(13)	2,314(1)	N(8)-Ag(2)-N(16)	102,0(4)
Ag(2)-N(3)	2,322(1)	N(8)-Ag(2)-N(13)	113,4(4)
S(1)-O(3)	1,439(8)	N(16)-Ag(2)-N(13)	109,0(4)
S(1)-O(4)	1,453(8)	N(8)-Ag(2)-N(3)	112,6(3)
S(1)-O(1)	1,454(7)	N(16)-Ag(2)-N(3)	117,0(3)
S(1)-O(2)	1,474(8)	N(13)-Ag(2)-N(3)	103,2(4)
N(1)-C(10)	1,325(2)	O(3)-S(1)-O(4)	110,7(6)
N(1)-N(2)	1,343(1)	O(3)-S(1)-O(1)	111,3(6)
N(2)-C(7)	1,345(1)	O(4)-S(1)-O(1)	108,8(5)
N(3)-C(11)	1,330(2)	O(3)-S(1)-O(2)	106,8(6)
N(3)-N(6)	1,360(1)	O(4)-S(1)-O(2)	111,7(5)
N(4)-N(15)	1,327(1)	O(1)-S(1)-O(2)	107,5(5)
N(4)-C(3)	1,344(2)	C(10)-N(1)-N(2)	110,5(9)
N(5)-N(9)	1,316(1)	N(1)-N(2)-C(7)	105,3(9)
N(5)-C(22)	1,34(2)	N(1)-N(2)-Ag(1)	127,0(6)
N(6)-C(4)	1,339(2)	C(7)-N(2)-Ag(1)	124,0(7)
N(7)-C(1)	1,307(2)	C(11)-N(3)-N(6)	104,2(1)
N(7)-N(16)	1,322(1)	C(11)-N(3)-Ag(2)	122,9(1)
N(8)-N(14)	1,298(2)	N(6)-N(3)-Ag(2)	128,0(7)
N(8)-C(13)	1,314(2)	N(15)-N(4)-C(3)	111,7(1)
N(9)-C(8)	1,338(2)	N(9)-N(5)-C(22)	110,2(1)
N(10)-C(5)	1,331(2)	C(4)-N(6)-N(3)	111,9(1)
N(10)-N(12)	1,366(2)	C(1)-N(7)-N(16)	112,7(1)
N(11)-N(13)	1,341(1)	N(14)-N(8)-C(13)	105,6(1)
N(11)-C(16)	1,347(2)	N(14)-N(8)-Ag(2)	127,1(7)
N(12)-C(18)	1,30(2)	C(13)-N(8)-Ag(2)	126,2(1)
N(13)-C(21)	1,317(2)	N(5)-N(9)-C(8)	106,0(1)
N(14)-C(23)	1,35(2)	N(5)-N(9)-Ag(1)	123,4(7)
N(15)-C(2)	1,320(1)	C(8)-N(9)-Ag(1)	130,2(9)
N(15)-Ag(1)	2,399(9)	C(5)-N(10)-N(12)	106,4(1)
N(16)-C(24)	1,326(2)	C(5)-N(10)-Ag(1)	128,7(1)
		N(12)-N(10)-Ag(1)	124,4(7)
		N(13)-N(11)-C(16)	110,6(1)
		C(18)-N(12)-N(10)	112,9(1)

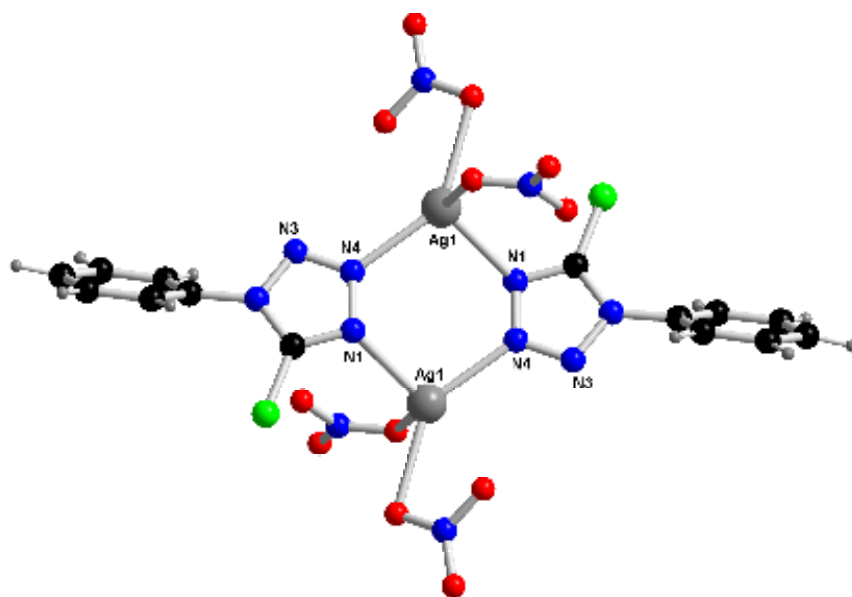
### 3.8.7 Kristallstruktur von Catena( $\mu_2$ -5-chlor-1-phenyl-H-tetrazol)-silber(I)-( $\mu_2$ -nitrat), [Ag( $\mu_2$ -C<sub>7</sub>N<sub>4</sub>ClH<sub>5</sub>)( $\mu_2$ -NO<sub>3</sub>)] (29)

[Ag( $\mu_2$ -C<sub>7</sub>N<sub>4</sub>ClH<sub>5</sub>)( $\mu_2$ -NO<sub>3</sub>)] (29) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14) mit  $a = 1306,0(3)$  pm,  $b = 599,62(8)$  pm,  $c = 1415,9(3)$  pm,  $\beta = 106,78(2)^\circ$  und  $Z = 4$ . Abbildung 3.85 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.47 und Tabelle 3.48. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.



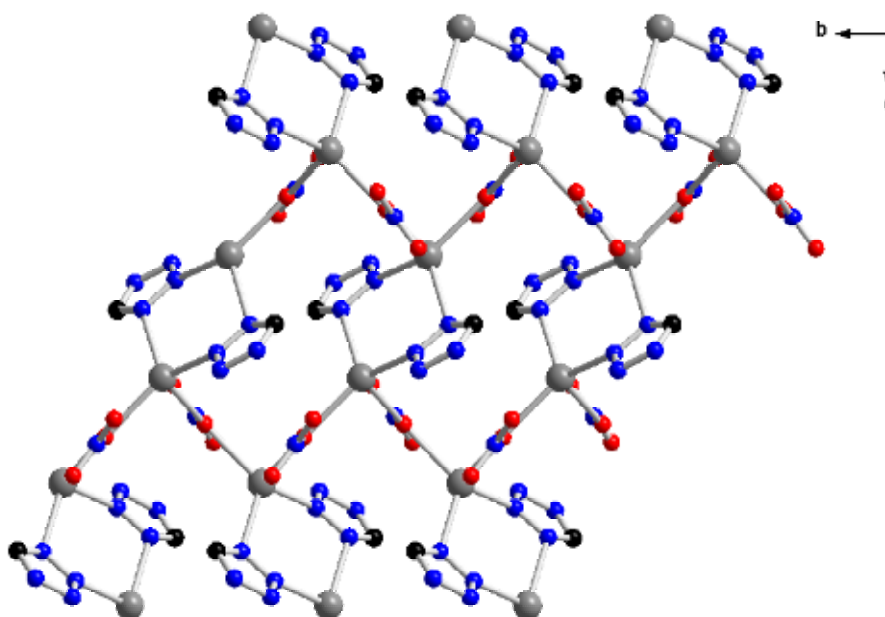
**Abbildung 3.85:** Projektion der Elementarzelle von [Ag( $\mu_2$ -C<sub>7</sub>N<sub>4</sub>ClH<sub>5</sub>)( $\mu_2$ -NO<sub>3</sub>)] entlang [010]

In der Struktur von [Ag( $\mu_2$ -C<sub>7</sub>N<sub>4</sub>ClH<sub>5</sub>)( $\mu_2$ -NO<sub>3</sub>)] sind die Silber-Atome tetraedrisch von zwei Stickstoff-Atomen der 5-Chlor-1-phenyl-H-tetrazol-Liganden (Cpt) und zwei Sauerstoff-Atomen der Nitrat-Anionen umgeben. Die Stickstoff-Atome in der Position 1 und 4 des organischen Liganden verbrücken zwei Silber-Atome. In den auf dieser Art gebildeten Ringen, kommen sich die Metall-Zentren auf etwa 417 pm nahe. Die interatomaren Abstände betragen 234,7(4) pm (Ag1-N4), 238,7 pm (Ag1-N1), 246,0(4) pm (Ag1-O3) und 247,4(4) pm (Ag1-O3'). Das dritte Stickstoff-Atom in der Position 3 des organischen Liganden, die eine weitere potentielle Koordinationsstelle darstellt, koordiniert aus sterischen Gründen (Phenyl-Gruppe) nicht an die Silber-Zentren.



**Abbildung 3.86:** Koordination der Silber-Zentren in der Struktur von  $[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-NO}_3)]$

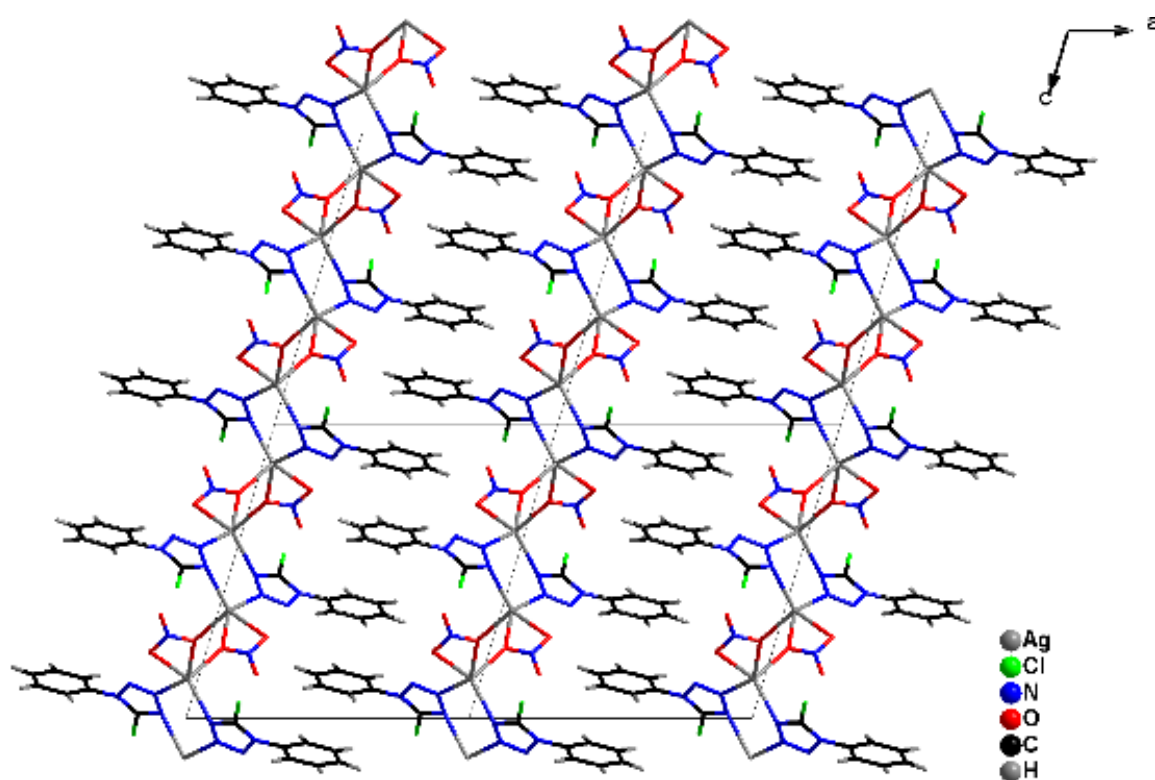
Die Nitrat-Anionen verbrücken weiterhin durch eine  $\mu_2$ -Koordination zwei Silber-Zentren miteinander. Dadurch bilden sich noch größere Ringe, die aus sechs Silber-Atomen, vier Nitrat-Ionen und vier Cpt-Liganden aufgebaut sind. Es resultiert eine Raumnetzstruktur, die parallel zur b,c-Ebene verläuft.



**Abbildung 3.87:** Darstellung der Netzstruktur in  $[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-NO}_3)]$

Innerhalb dieses Netzes befinden sich neben den sechsgliedrigen Ringen zusätzlich noch große Ringe. In ihnen sind vier Cpt-Liganden, vier Nitrat-Anionen und sechs Silber-Atome miteinander verbunden. In Richtung der a-Achse sind die Silber-Zentren der in der b,c-Ebene entlang der b-Achse verlaufenden Raumnetze waagrecht angeordnet. Der Übersichtlichkeit halber sind die Chloratome und die Phenylgruppe der Cpt-Liganden in Abbildung 3.87 nicht dargestellt.

Zwischen benachbarten Strängen sind in Blickrichtung [010] Freiräume vorhanden. Diese Freiräume werden, wie in Abbildung 3.88 zu sehen ist, von den Phenylgruppen der Cpt-Liganden gefüllt.



**Abbildung 3.88:** Strukturausschnitt von  $[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-NO}_3)]$  entlang [010]

**Tabelle 3.47:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-NO}_3)]$  (**29**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	$[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-NO}_3)]$
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 1306,0(3) b = 5,99,62(8) c = 1415,9(3)
Winkel/ °	$\beta = 106,78(2)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1061,6(3)
Z	4
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	350.48
Messtemperatur / K	298
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	2,193
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	2,154
F(000)	680
Messbereich / °	$2,98 \leq 2\theta \leq 25$
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-6 \leq k \leq 6$ $-16 \leq l \leq 16$
Anzahl der Bilder	120
Detektorabstand / mm	60
Belichtungszeit / min	5
Zahl der gemessenen Reflexe	8306
Zahl der unabhängigen Reflexe	1762
Zahl der verfeinerten Parameter	174
Gütefaktoren für n Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0335$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,0419$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,0899$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,1066$

$$a) R(F) = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|};$$

$$b) wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

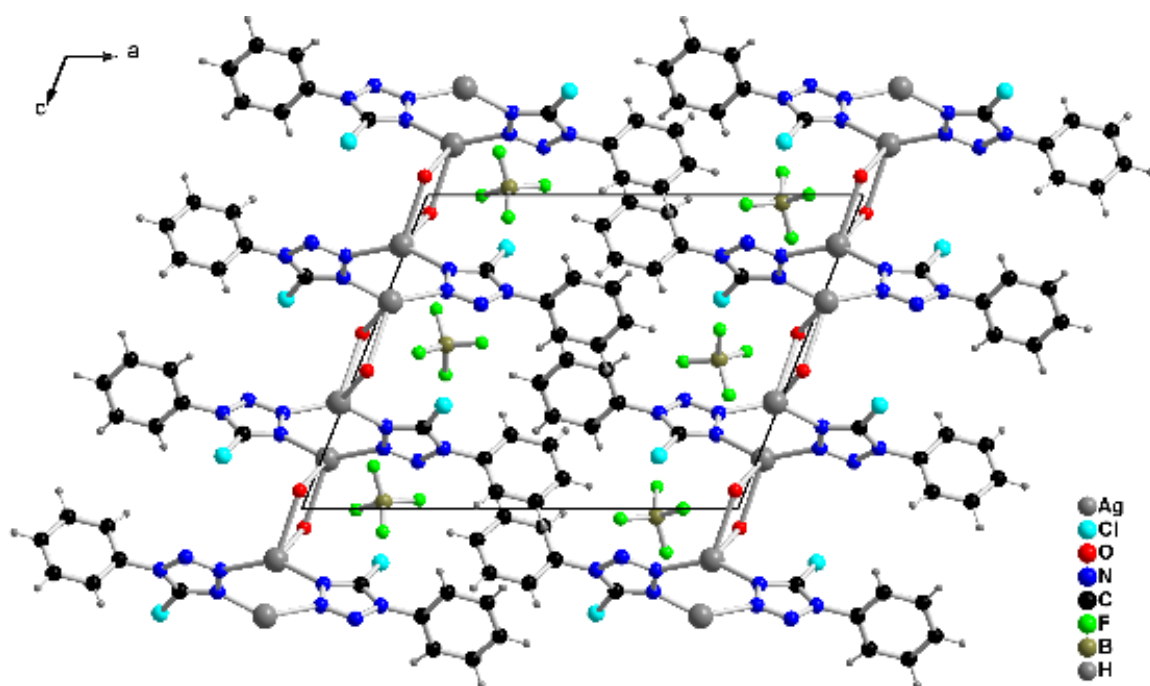


**Tabelle 3.48:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° in  $[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-NO}_3)]$  (**29**), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-N(4)	2,347(4)	N(4)-Ag(1)-N(1)	101,74(1)
Ag(1)-N(1)	2,387(4)	N(4)-Ag(1)-O(3)	103,39(1)
Ag(1)-O(3)	2,460(4)	N(1)-Ag(1)-O(3)	108,99(1)
Ag(1)-O(3)	2,474(4)	N(4)-Ag(1)-O(3)	141,32(1)
Ag(1)-O(2)	2,586(5)	N(1)-Ag(1)-O(3)	111,97(2)
Cl(1)-C(2)	1,671(4)	O(3)-Ag(1)-O(3)	83,52(6)
N(1)-C(2)	1,318(6)	N(4)-Ag(1)-O(2)	95,88(1)
N(1)-N(4)	1,357(5)	N(1)-Ag(1)-O(2)	124,49(2)
N(1)-Ag(1)	2,387(3)	O(3)-Ag(1)-O(2)	117,30(1)
N(2)-C(2)	1,342(5)	O(3)-Ag(1)-O(2)	49,45(1)
N(2)-N(3)	1,354(5)	C(2)-N(1)-N(4)	104,6(3)
N(2)-C(1)	1,442(5)	C(2)-N(1)-Ag(1)	120,1(3)
N(3)-N(4)	1,295(5)	N(4)-N(1)-Ag(1)	117,2(3)
N(5)-O(2)	1,226(5)	C(2)-N(2)-N(3)	107,9(3)
N(5)-O(1)	1,230(6)	C(2)-N(2)-C(1)	131,2(4)
N(5)-O(3)	1,256(5)	N(3)-N(2)-C(1)	120,9(3)
O(2)-Ag(1)	2,586(5)	N(4)-N(3)-N(2)	105,7(3)
O(3)-Ag(1)	2,474(4)	N(3)-N(4)-N(1)	112,1(3)
C(1)-C(5)	1,371(6)	N(3)-N(4)-Ag(1)	122,6(3)
C(1)-C(3)	1,380(6)	N(1)-N(4)-Ag(1)	125,1(3)
C(3)-C(4)	1,400(7)	O(2)-N(5)-O(1)	121,3(5)
C(4)-C(6)	1,373(7)	O(2)-N(5)-O(3)	117,2(4)
C(5)-C(7)	1,399(7)	O(1)-N(5)-O(3)	121,4(4)
C(6)-C(7)	1,368(8)	N(5)-O(2)-Ag(1)	94,1(3)
		N(5)-O(3)-Ag(1)	114,6(3)
		N(5)-O(3)-Ag(1)	98,8(3)
		Ag(1)-O(3)-Ag(1)	146,59(2)
		C(5)-C(1)-C(3)	122,6(4)
		C(5)-C(1)-N(2)	120,0(4)
		C(3)-C(1)-N(2)	117,3(4)
		N(1)-C(2)-N(2)	109,6(4)
		N(1)-C(2)-Cl(1)	125,2(3)
		N(2)-C(2)-Cl(1)	125,1(3)
		C(1)-C(3)-C(4)	118,4(5)
		C(6)-C(4)-C(3)	119,9(5)
		C(1)-C(5)-C(7)	117,5(4)
		C(4)-C(6)-C(7)	120,3(4)
		C(6)-C(7)-C(5)	121,3(5)

**3.8.8 Kristallstruktur von Catena( $\mu_2$ -5-chlor-1-phenyl-H-tetrazol)-silber(I)-(terfluoroborat)-( $\mu_2$ -monohydrat),  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{BF}_4$  (**30**) und Catena( $\mu_2$ -5-chlor-1-phenyl-H-teratzol)-silber(I)-(perchlorat)-( $\mu_2$ -monohydrat),  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$  (**31**)**

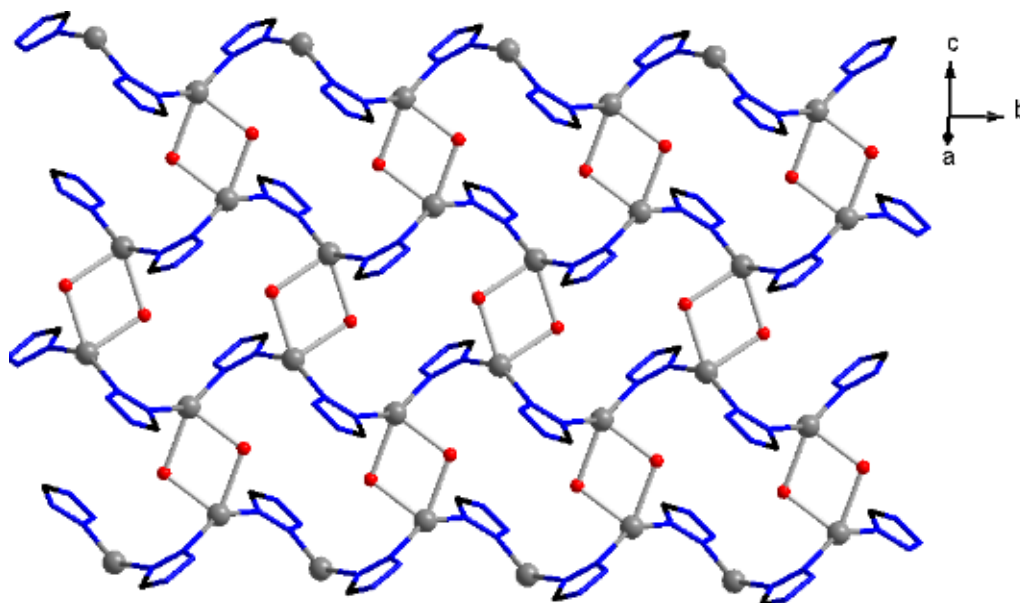
Die isotypen Verbindungen  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{BF}_4$  (**30**) und  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$  (**31**) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) (s. Tabelle 3.49). Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Abbildung 3.89 zeigt eine Projektion der Elementarzelle. Einzelheiten zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in Tabelle 3.49 und Tabelle 3.50. Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren finden sich im Anhang.



**Abbildung 3.89:** Projektion der Elementarzelle von  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{BF}_4$  entlang  $[010]$ .

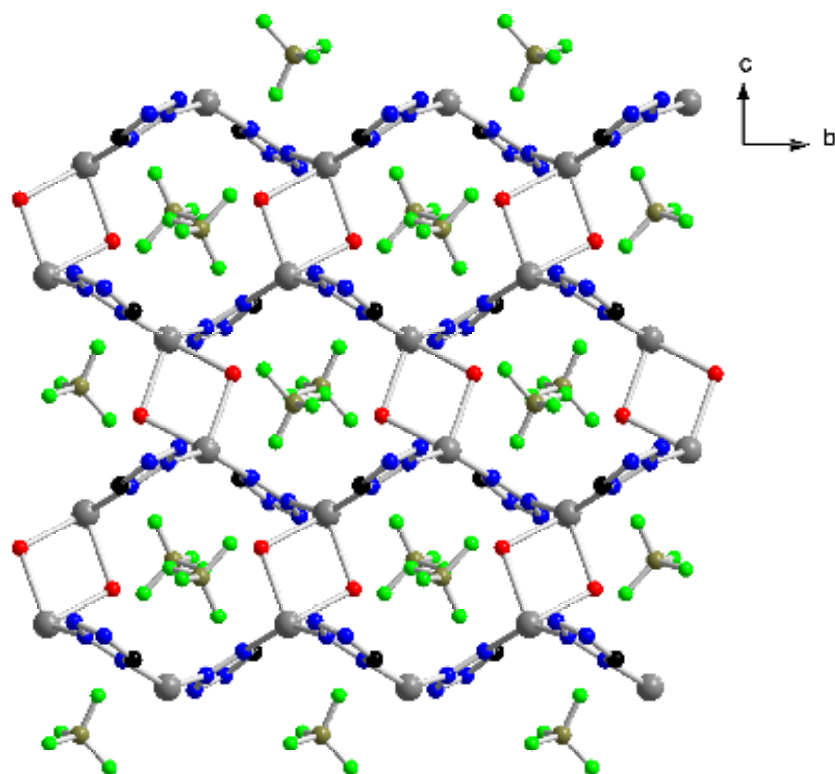
Die Silber-Zentren sind tetraedrisch von zwei Sauerstoff-Atomen und von zwei Stickstoff-Atomen umgeben, die von zwei Wassermolekülen und von zwei zweizählig angreifenden 5-Chlor-1-phenyl-H-tetrazol-Liganden (Cpt) stammen. Die Silber-Sauerstoff-Abständen und liegen zwischen 249 pm ( $\text{Ag1-O1}$ ) und 262 pm ( $\text{Ag1-O1}'$ ) und die Ag-N-Abstände zwischen 228,84(2) pm ( $\text{Ag-N2}$ ) und 229,2(2) pm ( $\text{Ag1-N4}$ ).

In der Struktur von  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{BF}_4$  finden man ähnliche Struktur motive wie in der Netzstruktur von (28). Hier verbrücken die Cpt-Liganden über die beiden Stickstoff-Atome zwei Silber-Zentren miteinander. Daraus resultieren helicale Ketten, die entlang der kristallographischen b-Achse verlaufen. Sie werden über die Wassermoleküle miteinander verknüpft. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Phenylgruppen und die Chlor-Atome der organischen Dcp-Liganden in Abbildung 3.90 nicht dargestellt.

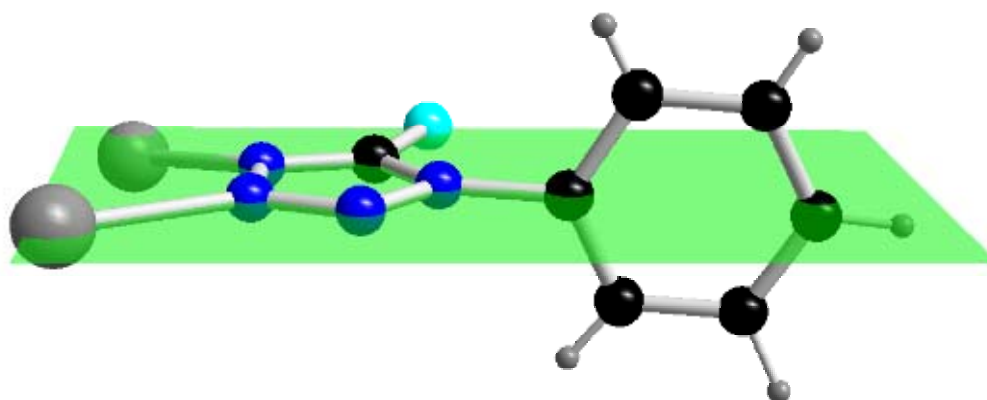


**Abbildung 3.90:** Verknüpfung der Silber-Zentren über die Wassermoleküle und über die Cpt-Liganden in der Struktur von  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{BF}_4$ .

In den auf diese Art gebildeten Ringen kommen sich die Metall-Zentren auf etwa 403 pm nahe. Daraus resultiert eine Raumnetzstruktur, die parallel zur b,c-Ebene verläuft. Zwischen benachbarten Ketten sind in Richtung [010] Lücken vorhanden. Diese Lücken werden, wie in Abbildung 3.91 zu sehen ist, von den Tetrafluoroborat- bzw. Perchlorat-Anionen gefüllt. In dieser Raumnetzstruktur bilden sich weiterhin große Ringe, die aus sechs Silber-Atomen, vier Dcp-Liganden und vier Wassermolekülen zusammengesetzt sind. Innerhalb dieser großen Ringe sind die Phenylgruppen der Dcp-Liganden waagrecht dazu positioniert. Die einfache N-C-Bindung, die die Phenylgruppe und den Tetrazolring miteinander verbindet, ist frei drehbar und damit kann verschiedene Positionen einnehmen. Eine möglichst dichte Packung wird dadurch erreicht, dass der Tetrazolring und der Phenylring einen Torsionwinkel von  $93,9^\circ$  einschließen (vgl. Abbildung 3.92).



**Abbildung 3.91:** Ausschnitt aus der Netzstruktur von  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{BF}_4$ .



**Abbildung 3.92:** Verknüpfung von zwei Silber-Zentren über eine  $\mu_2$ -Koordination der Dcp-Liganden und Darstellung des Torsionswinkels zwischen einem Phenylring und einem Tetrazolring in der Struktur von  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{BF}_4$ .

**Tabelle 3.49:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{BF}_4$  (**30**) und  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$  (**31**), Standardabweichungen in Klammern.

Summenformel	(30)	(31)
Gitterkonstanten, (a, b, c) / pm	a = 1488,34(1) b = 747,48(8) c = 1156,74(1)	a = 1493,8(4) b = 749,5(6) c = 1171,7(2)
Winkel/°	$\beta = 111,767(6)$	$\beta = 111,107(7)$
Zellvolumen / $10^6 \text{ pm}^3$	1195,12(2)	1223,9(5)
Z	4	4
Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$	1565,12	1223,9
Messtemperatur / K	120	120
Verwendete Röntgenstrahlung	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$	Mo-K $\alpha$ , $\lambda = 71,07 \text{ pm}$
Diffraktometer	STOE IPDS II	STOE IPDS II
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)	Monoklin, P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Dichte, berechnet / $\text{g cm}^{-3}$	2,175	2,192
Absorptionskoeffizient, $\mu / \text{cm}^{-1}$	1,956	2,105
F(000)	752	784
Messbereich /°	$2,95 \leq 2\theta \leq 29,61$	$2,92 \leq 2\theta \leq 25,0$
Indexbereich	$-20 \leq h \leq 20$ $-10 \leq k \leq 10$ $-15 \leq l \leq 13$	$-17 \leq h \leq 17$ $-8 \leq k \leq 8$ $-13 \leq l \leq 12$
Anzahl der Bilder	120	120
Detektorabstand / mm	60	60
Belichtungszeit / min	5	5
Zahl der gemessenen Reflexe	18074	12608
Zahl der unabhängigen Reflexe	3191	2063
Zahl der verfeinerten Parameter	193	193
Gütefaktoren für n Reflexe mit		
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$R_1^a = 0,0297$	$R_1^a = 0,0388$
für alle Reflexe	$R_1 = 0,0312$	$R_1 = 0,0444$
$F_o > 2\sigma(F_o)$	$wR_2^b = 0,0811$	$wR_2^b = 0,1027$
für alle Reflexe	$wR_2 = 0,0824$	$wR_2 = 0,1062$

$$a) R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$b) wR = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

**Tabelle 3.50:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° in  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{BF}_4$  (**30**), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-N(2)	2,2884(2)	N(2)-Ag(1)-N(4)	148,08(7)
Ag(1)-N(4)	2,292(2)	N(2)-Ag(1)-O(1)	112,56(7)
Ag(1)-O(1)	2,4913(2)	N(4)-Ag(1)-O(1)	88,14(7)
Ag(1)-O(1)	2,619(2)	N(2)-Ag(1)-O(1)	85,43(6)
Ag(1)-F(1)	2,685(2)	N(4)-Ag(1)-O(1)	124,41(7)
Cl(1)-C(6)	1,672(2)	O(1)-Ag(1)-O(1)	75,65(7)
O(1)-Ag(1)	2,4913(1)	N(2)-Ag(1)-F(1)	87,51(8)
N(1)-N(4)	1,301(3)	N(4)-Ag(1)-F(1)	86,85(8)
N(1)-N(3)	1,350(3)	O(1)-Ag(1)-F(1)	147,08(7)
N(2)-C(6)	1,317(3)	O(1)-Ag(1)-F(1)	80,55(6)
N(2)-N(4)	1,364(3)	Ag(1)-O(1)-Ag(1)	104,35(7)
N(3)-C(6)	1,337(3)	N(4)-N(1)-N(3)	106,13(2)
N(3)-C(1)	1,444(3)	C(6)-N(2)-N(4)	104,97(2)
N(4)-Ag(1)	2,292(2)	C(6)-N(2)-Ag(1)	122,67(1)
C(1)-C(3)	1,381(3)	N(4)-N(2)-Ag(1)	131,62(1)
C(1)-C(5)	1,382(3)	C(6)-N(3)-N(1)	108,08(2)
C(2)-C(4)	1,385(4)	C(6)-N(3)-C(1)	128,93(2)
C(2)-C(3)	1,389(3)	N(1)-N(3)-C(1)	122,91(2)
C(4)-C(7)	1,391(4)	N(1)-N(4)-N(2)	111,17(2)
C(5)-C(7)	1,395(3)	N(1)-N(4)-Ag(1)	123,53(2)
F(1)-B(1)	1,376(4)	N(2)-N(4)-Ag(1)	125,29(1)
F(1)-Ag(1)	2,685(2)	C(3)-C(1)-C(5)	122,7(2)
F(2)-B(1)	1,383(3)	C(3)-C(1)-N(3)	118,4(2)
F(3)-B(1)	1,350(4)	C(5)-C(1)-N(3)	118,9(2)
F(4)-B(1)	1,348(4)	C(4)-C(2)-C(3)	120,4(2)
		C(1)-C(3)-C(2)	118,3(2)
		C(2)-C(4)-C(7)	120,3(2)
		C(1)-C(5)-C(7)	118,2(2)
		N(2)-C(6)-N(3)	109,64(2)
		N(2)-C(6)-Cl(1)	125,60(2)
		N(3)-C(6)-Cl(1)	124,76(2)
		C(4)-C(7)-C(5)	120,0(2)
		B(1)-F(1)-Ag(1)	123,71(2)
		F(4)-B(1)-F(3)	110,0(4)
		F(4)-B(1)-F(1)	110,6(3)
		F(3)-B(1)-F(1)	107,2(3)
		F(4)-B(1)-F(2)	109,6(2)
		F(3)-B(1)-F(2)	107,4(3)
		F(1)-B(1)-F(2)	112,0(2)

**Tabelle 3.51:** Ausgewählte Abstände/Å und Winkel/° in  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$  (**31**), Standardabweichungen in Klammern.

Ag(1)-N(1)	2,292(4)	N(1)-Ag(1)-N(4)	149,91(1)
Ag(1)-N(4)	2,319(4)	N(1)-Ag(1)-O(1)	113,64(1)
Ag(1)-O(1)	2,472(4)	N(4)-Ag(1)-O(1)	86,09(1)
Ag(1)-O(3)	2,619(5)	N(1)-Ag(1)-O(3)	85,19(2)
Ag(1)-O(1)	2,736(6)	N(4)-Ag(1)-O(3)	90,3(2)
Cl(1)-C(4)	1,678(5)	O(1)-Ag(1)-O(3)	145,73(2)
Cl(2)-O(4)	1,332(7)	N(1)-Ag(1)-O(1)	84,43(2)
Cl(2)-O(5)	1,379(7)	N(4)-Ag(1)-O(1)	124,29(2)
Cl(2)-O(2)	1,407(5)	O(1)-Ag(1)-O(1)	73,04(2)
Cl(2)-O(3)	1,410(6)	O(3)-Ag(1)-O(1)	81,15(2)
O(1)-Ag(1)	2,736(6)	O(4)-Cl(2)-O(5)	103,9(9)
N(1)-C(4)	1,322(6)	O(4)-Cl(2)-O(2)	109,9(5)
N(1)-N(4)	1,363(6)	O(5)-Cl(2)-O(2)	109,5(4)
N(2)-C(4)	1,328(6)	O(4)-Cl(2)-O(3)	109,1(6)
N(2)-N(3)	1,358(6)	O(5)-Cl(2)-O(3)	108,9(5)
N(2)-C(3)	1,446(6)	O(2)-Cl(2)-O(3)	114,9(4)
N(3)-N(4)	1,290(6)	Ag(1)-O(1)-Ag(1)	106,96(2)
N(4)-Ag(1)	2,319(4)	Cl(2)-O(3)-Ag(1)	125,1(3)
C(1)-C(3)	1,386(8)	C(4)-N(1)-N(4)	104,4(4)
C(1)-C(2)	1,384(7)	C(4)-N(1)-Ag(1)	123,4(3)
C(2)-C(6)	1,370(8)	N(4)-N(1)-Ag(1)	131,0(3)
C(3)-C(5)	1,373(8)	C(4)-N(2)-N(3)	107,8(4)
C(5)-C(7)	1,396(8)	C(4)-N(2)-C(3)	129,8(4)
C(6)-C(7)	1,380(9)	N(3)-N(2)-C(3)	122,3(4)
		N(4)-N(3)-N(2)	106,1(4)
		N(3)-N(4)-N(1)	111,7(4)
		N(3)-N(4)-Ag(1)	123,6(3)
		N(1)-N(4)-Ag(1)	124,6(3)
		C(3)-C(1)-C(2)	117,9(5)
		C(6)-C(2)-C(1)	120,8(5)
		C(5)-C(3)-C(1)	122,5(5)
		C(5)-C(3)-N(2)	119,2(5)
		C(1)-C(3)-N(2)	118,4(5)
		N(1)-C(4)-N(2)	110,0(4)
		N(1)-C(4)-Cl(1)	125,2(4)
		N(2)-C(4)-Cl(1)	124,8(4)
		C(3)-C(5)-C(7)	118,4(5)
		C(7)-C(6)-C(2)	120,7(5)
		C(6)-C(7)-C(5)	119,7(5)

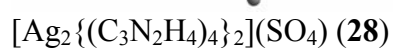
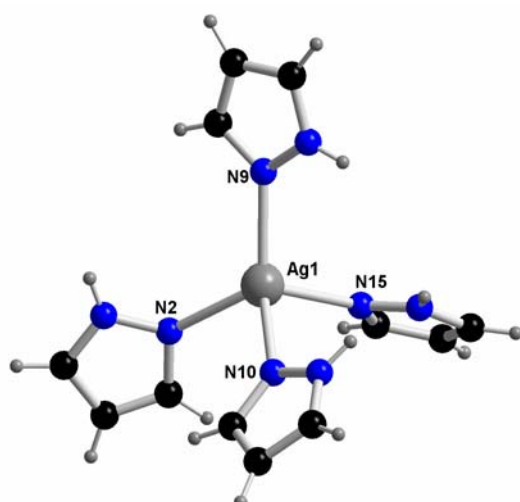
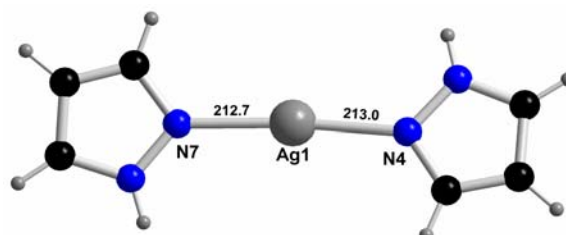
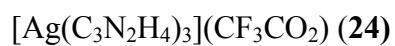
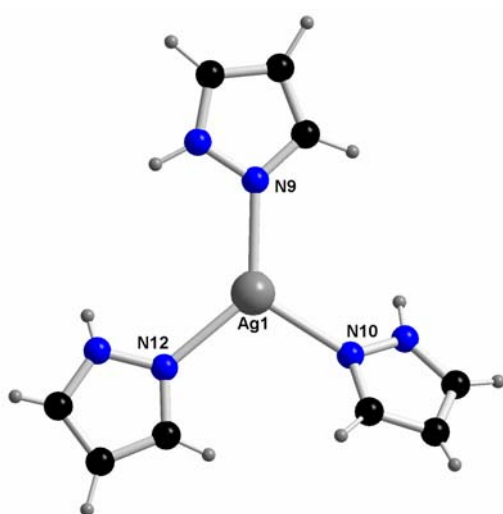
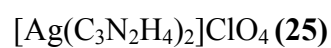
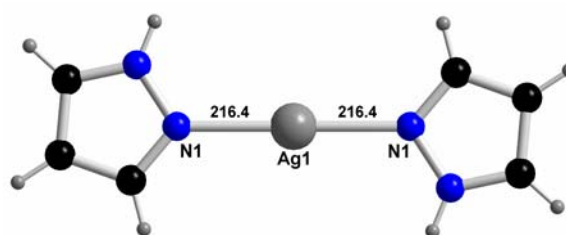
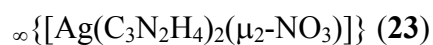
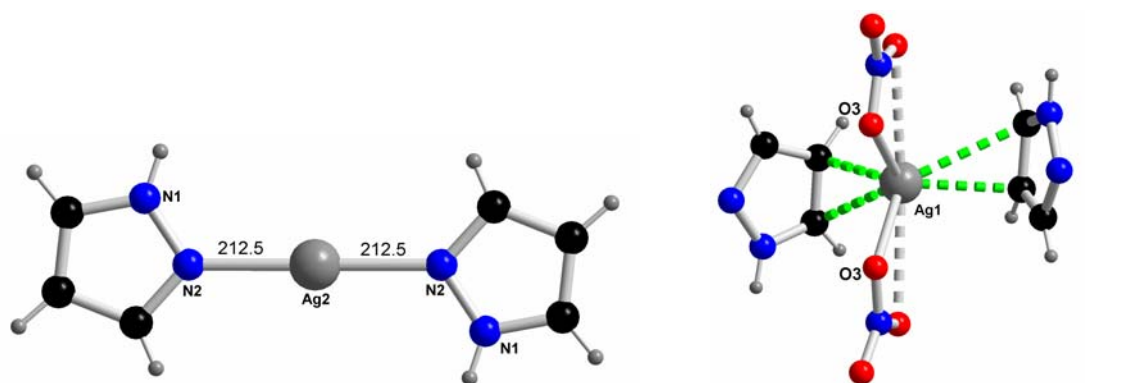
### 3.8.9 Diskussion der Trends für Silber(I)-salze mit fünfgliedrigen aromatischen Stickstoff-Heterocyclen als Liganden

Bei der Diskussion der Reaktionen von sechsgliedrigen Heterocyclen mit Silber(I)-Salzen im vorigen Kapitel, konnte man erkennen, dass Silber(I) eine hohe Affinität zu Stickstoffheterocyclen aufweist. Die strukturelle Vielfalt dieser Komplexverbindungen ist enorm und sie wurde auch häufig in der Literatur beschrieben[52, 59]. Die fünfgliedrigen Stickstoffheterocyclen verhalten sich anders als die sechsgliedrigen Heterocyclen und wurden in der Literatur wenig beschrieben.

Die meisten dieser Ringsysteme leiten sich formal vom Furan durch Ersatz einer oder mehrerer CH-Gruppen durch  $sp^2$ -hybridisierte Stickstoffatome ab. Die Anwesenheit zusätzlicher Stickstoff-Atome in den Ringen hat einen deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften des Ringsystems. Die zusätzlichen Stickstoff-Atome haben freie Elektronenpaare in der Ebene des Rings. Diese freien Elektronenpaare sind nicht in das  $\pi$ -Elektronensystem eingebunden und sind eine bevorzugte Koordinationsstelle. Die zusätzlichen Stickstoff-Atome bewirken ebenfalls eine Absenkung der Energieniveaus der  $\pi$ -Orbitale, so dass diese Heterocyclen weniger „ $\pi$ -elektronenreich“ sind. Der Effekt des zusätzlichen Stickstoff-Atoms kann auch bei der Acidität und Basizität dieser Heterocyclen erkannt werden. So ist z.B. Pyrazol eine schwache Base und der pKs-Wert des konjugierten Pyrazols beträgt 2,52. Nach dem von Pearson eingeführten HSAB-Konzept [33] reagiert bevorzugt eine weiche Säure (große Kationen, mit leicht verschiebbaren Elektronenwolken, die also in niedrigen Oxidationsstufen vorliegen und eine große Zahl von Elektronen in der Valenzschale aufweisen) mit einer weichen Base.

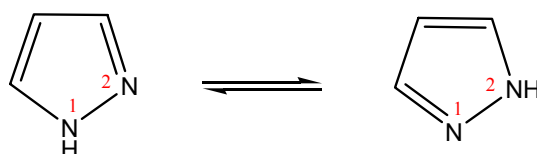
Die Reaktion von Silbernitrat mit Pyrazol führt zu außergewöhnlichen Komplexverbindungen. Hier bildet Silber(I)  $\pi$ -Komplexe mit den Pyrazol-Liganden. Weiterhin koordinieren zwei Pyrazol-Liganden linear an einem Metall-Zentrum, man findet hier nur Komplexe mit der Koordinationszahl 2. Das ist das erste Beispiel in dieser Arbeit für einen  $\pi$ -Komplex zwischen Silber und Pyrazol. Die Bindung des Pyrazolmoleküls an das Silberatom kann man als koordinative  $\sigma$ -Bindung zwischen dem besetzten  $\pi$ -Molekülorbital des Pyrazols und einem passenden unbesetzten Metallorbital beschreiben. Die Pyrazol-Liganden verbrücken somit zwei Silber-Zentren und zwar über die Stickstoff-Atome und zweitens über die Kohlenstoff-Atome miteinander. Dazu koordinieren noch zwei Nitrat-Anionen, die die Metall-Zentren miteinander verknüpfen.





**Abbildung 3.93:** Übersicht über die Koordinationen am Silber mit Pyrazol als Liganden und verschiedenen Co-Liganden.

Analoge linear koordinierte Komplexe konnten bei der Umsetzung von Pyrazol mit Silberperchlorat, Silbertetrafluoroborat und Silberhexafluorophosphat erhalten werden (**25**, **26**, **27**). In allen diesen Komplexverbindungen mit einer Koordinationszahl von 2, findet man Ag-N-Abständen, die einen hohen kovalenten Bindungsanteil aufweisen. Die Ag-N-Abstände liegen zwischen 212 und 216 pm und schließen einen N-Ag-N-Bindungswinkel von ca.  $180^\circ$  ein. Weitere Beispiele mit der Koordinationszahl 3 konnten auch hier bei der Reaktion von Pyrazol und Silbertrifluoracetat dargestellt werden (**24**). Auch hier liegt das Silberatom im Zentrum eines nahezu gleichseitigen Dreiecks. Die Koordinationszahl 4 konnte bei der Verbindung (**28**) erhalten werden. Hier sind vier Pyrazolmoleküle um das Silberatom verzerrt tetraedrisch koordiniert. Mit Hilfe dieser fünf Beispiele konnte gezeigt werden, dass die verschiedenen Anionen einen sehr großen Einfluss auf die Koordination der Silber-Zentren haben. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Koordination der Pyrazol-Liganden nur über das  $sp^2$ -hybridisierte Stickstoff-Atom stattfindet. Über welches Stickstoff-Atom bevorzugt die Koordination an den Metall-Zentren stattfindet, kann man aufgrund der schnellen Beweglichkeit der Protonen zwischen den benachbarten Stickstoff-Atomen in 1,2-Position nicht genau vorhersagen.

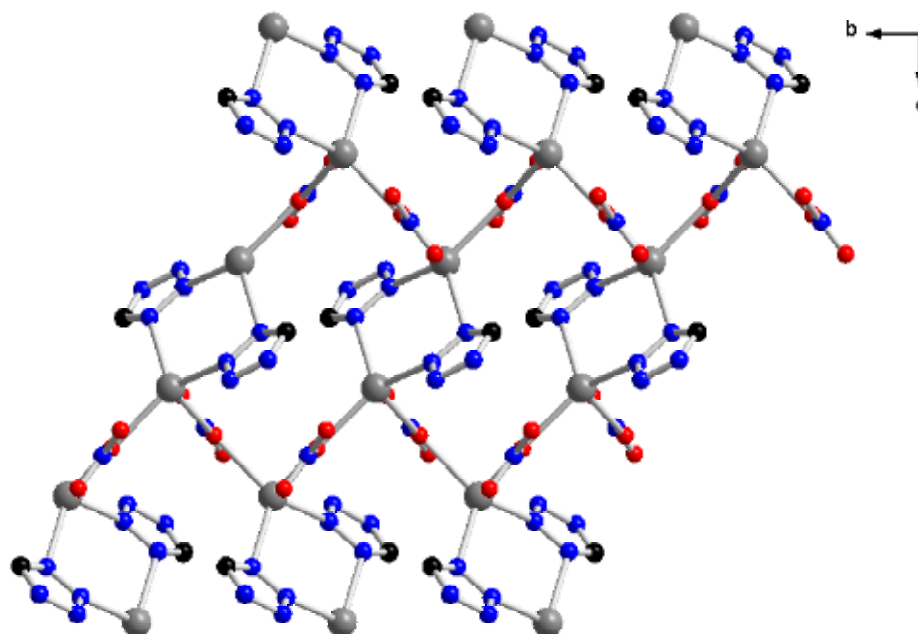


Eine Konsequenz der großen Beweglichkeit der Protonen in den N-unsubstituierten Pyrazolen ist, dass sie sowohl in der flüssigen als auch in der festen Phase sehr starke Wasserstoffbrücken-Bindungen ausbilden [27].

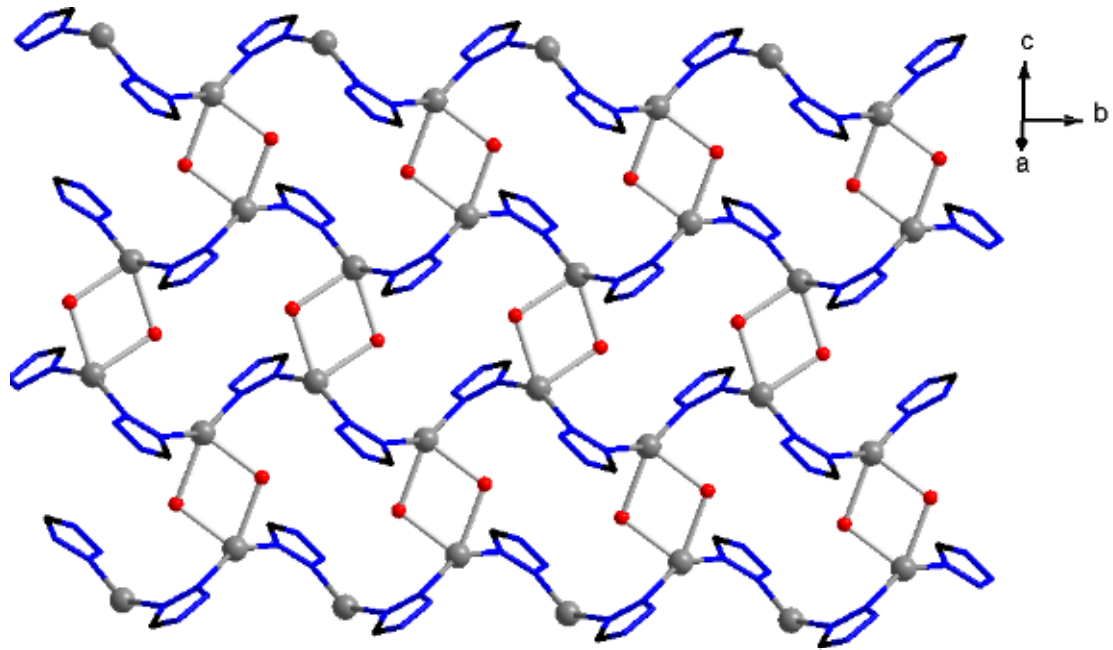
Während das Koordinationsverhalten der Fünfringheterocyclen mit zwei Stickstoff-Atomen, also Pyrazol, gute Ergebnisse lieferte, sollte weiterhin das Koordinationsverhalten von Silber mit noch schwächeren Basen untersucht werden. Ganz allgemein nimmt die Basenstärke der Fünfringheterocyclen mit zusätzlichen Stickstoff-Atomen ab. Umgekehrt steigt die Acidität der Fünfringheterocyclen mit der Zahl der Stickstoffatome. So ist z.B. Tetrazol ( $pK_s = -3,0$ ) als Säure so stark wie Essigsäure.

Der Tetrazol-Ligand kann im Prinzip als vierzähliger Ligand fungieren, tritt aber in den meisten Fällen nur als ein- oder zweizähliger Ligand auf [34]. Das Silbersalz von Tetrazol ist bekannt [34], aber die Silbersalze mit substituierten Tetrazolen sind weitgehend unbekannt.

Es wurde die Reaktion von einem Tetrazolderivat, nämlich 5-Chlor-1-phenyl-1*H*-tetrazol mit verschiedenen Silbersalzen untersucht und zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Es wurden die drei Komplexverbindungen  $[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-NO}_3)]$  (**29**),  $_{\infty}[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{BF}_4$  (**30**),  $_{\infty}[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$  (**31**) erhalten, von denen (**30**) und (**31**) isotyp kristallisieren. Tetrazol-Liganden koordinieren hier hauptsächlich zweizählig und somit verbrücken sie zwei Metall-Zentren miteinander. In (**29**) erfolgt die Verbrückung über zwei Tetrazol-Liganden, die dann über die Nitrat-Anionen mit weiteren Koordinationseinheiten zu einer Netzstruktur verbunden werden. Hingegen findet die Verknüpfung der Silber-Zentren in den beiden isotypen Verbindungen (**30**) und (**31**) nur über einen Tetrazol-Liganden statt, woraus helicale Ketten-Strukturen resultieren, die dann über Wassermoleküle miteinander vernetzt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass Tetrazol-Liganden unter Einbeziehung von zwei N-Donoratomen interessante stabile Polymernetze bilden können. Ferner zeigt sich, dass die Anionen einen erheblichen Einfluss auf die Struktur ausüben. Die Nitrat-Anionen als relativ starke Liganden koordinieren direkt an Silber-Zentren und beeinflussen somit stark die Koordinationssphäre. Die Tetrafluoroborat- und Perchlorat-Anionen gelten als schwach koordinierende Liganden, die aber die Lücken in der Struktur auffüllen. In allen drei Strukturen sind die Metall-Zentren verzerrt tetraedrisch von zwei Stickstoff-Atomen und zwei Sauerstoff-Atomen umgeben.



$[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-NO}_3)]$  (**29**)



$\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{BF}_4$  (**30**) und  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$  (**31**)

**Abbildung 3.94:** Übersicht über die Koordinationen am Silber und daraus resultierende Netzstrukturen.

### 3.8.10 Zusammenfassung

Im dieser Arbeit konnte die Kristallstrukturen von 31 Koordinationsverbindungen unterschiedlicher Silber(I)-Salze mit organischen Stickstoff-Heterocyclen röntgenographisch aufgeklärt werden. Es wurden sowohl Sechsring- als auch Fünfring-Heterocyclen mit unterschiedlicher Anzahl an Stickstoff-Atomen und mit unterschiedlichen Silber(I)-Salzen ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{AgCH}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AgPF}_6$ ) für die Darstellung von Komplexen verwendet. In Abhängigkeit von der  $\sigma$ -Donorstärke der aromatischen Stickstoff-Liganden verändern sich die Koordinationspolyeder an  $\text{Ag}^+$ , wobei hauptsächlich lineare und tetraedrische Koordinationssphären, aber auch quadratische Pyramiden, trigonal-planare Anordnung und prismatische Koordinationssphären beobachtet wurden.

Die Struktur von  $\infty\{\text{[Ag}(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})\text{]NO}_3\}$  (**1**) ist charakterisiert durch die zweifache Chelatisierung des Ligands an einem Silber-Zentrum und durch die Verbrückung von Koordinationseinheiten miteinander. Die Koordinationseinheiten sind über die Pyridylsubstituenten des Ligands zu Polymerketten verknüpft.

In  $\infty\{\text{[Ag}_4(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})_2(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)_4\text{]H}_2\text{O}\}$  (**2**) chelatisiert der Ligand an zwei Silber-Zentren. Die Silberatome werden durch die Trifluoroacetat-Anionen zu „molekularen Treppen“ miteinander verknüpft. Es handelt sich um ein Koordinationspolymer, das stark verzerrte trigonal-bipyramidal koordinierende Ag(I)-Zentren enthält.

$\infty\{\text{[Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)\text{]NO}_3\}$  (**3**) enthält eine polymere Kettenstruktur mit dreifach verknüpften Silber-Zentren. Die Zentren sind trigonal-planar von zwei Melamin-Liganden und ein Nitrat-Anion umgeben. Die Verknüpfung der Silber-Zentren findet über die Melamin-Liganden statt und nicht über die Nitrat-Anionen. In  $\text{[Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2\text{]ClO}_4$  (**4**) liegen isolierte Einheiten mit einer linearen Anordnung. Eine quadratisch-pyramidale Koordination bilden die Silberatome in  $\infty\{\text{[Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2\text{]CF}_3\text{CO}_2\}$  (**5**) mit vier Melamin-Liganden und ein Trifluoroacetat-Anion. Die Koordinationseinheiten werden über die Melamin-Liganden zu polymeren Ketten miteinander verknüpft. In  $\text{[Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2\text{]BF}_4(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2$  (**6**) liegen isolierte Einheiten mit einer linearen Koordination der Silber-Zentren. Zusätzlich befinden sich in der Struktur noch zwei nicht koordinierende Melamin-Liganden.

In  $\text{[Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2\text{]NO}_3$  (**7**) bilden zwei linear koordinierte Silber-Zentren, die über zwei Nitrat-Anionen miteinander verknüpft werden, zwei kantenverknüpfte Tetraeder aus. Bei diesem Zweikernkomplex haben die beiden Silberatome einen Abstand von ca. 500 pm.

Eine trigonal-planare Koordination bilden die Ag-Zentren in  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})\}$  (**8**) mit einem Wassermolekül und zwei Dpt-Liganden aus. In diesem helicalen Koordinationspolymer sind die Silberatome über die Dpt-Liganden miteinander verknüpft.

In  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{CH}_3\text{CO}_2$  (**9**) sind Ag-Zentren tetraedrisch von zwei Dpt-Liganden und zwei Trifluoroacetat-Anionen umgeben. Beide Tetraeder sind über die Trifluoroacetat-Anionen miteinander verbrückt. Zwischen den waagrecht zur Ebene der Silber-Zentren ausgerichtete aromatischen Ringsystemen finden  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen statt. In isotype Verbindungen von  $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$  (**10**) und  $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{ClO}_4\}$  (**11**) sind die Silber-Zentren verzerrt tetraedrisch koordiniert. Dabei koordinieren zwei Dcp-Liganden über die Ringstickstoffatome und zwei weitere Dcp-Liganden über die Aminogruppen. Es handelt sich um Koordinationspolymere. In isotype Verbindungen von  $\infty^1\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2]\}$  (**12**) und  $\infty^1\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)_2]\}$  (**13**) liegen zwei Metall-Ionen, verbrückt über zwei Acetat- bzw. Trifluoroacetat-Anionen vor. Beide Zentren liegen in einem Abstand von ca. 321 pm und sind verzerrt tetraedrisch umgeben. Diese Dimere sind über Dcp-Liganden zu polymeren Ketten miteinander verknüpft.

In  $\infty^2[\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Pyq})(\mu_2\text{-NO}_3)(\mu_3\text{-NO}_3)]$  (**14**) verbrücken sowohl die Nitrat-Anionen als auch die Pyrazino[2,3-f]quinoxalin-Liganden zwei Silber-Zentren miteinander zur einen Netzstruktur. Die verknüpften Silber-Zentren sind verzerrt tetraedrisch und trigonal-pyramidal koordiniert. Die Nitrat-Anionen verknüpfen sowohl die Silberatome einer polymeren Kette über eine  $\mu_2$ -Koordination als auch die polymeren Ketten über eine  $\mu_3$ -Koordination miteinander. Durch diese Koordinationsart der Nitrat-Anionen entstehen Schichtstrukturen.

In  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_6)_2\text{CF}_3\text{CO}_2]$  (**15**) ist das Silber-Atom prismatisch von vier Stickstoff-Atomen und zwei Sauerstoff-Atomen umgeben. Bei den an die Koordination beteiligten Stickstoff-Atomen handelt es sich um Heteroatome zweier Pyrazino[2,3-f]quinoxalin-Moleküle (Pyq). Zwei Pyrazino[2,3-f]quinoxalin-Liganden und das Trifluoroacetat-Anion koordinieren jeweils zweizählig an das Silber-Zentrum.

Eine trigonal-planare Koordination bildet Silber in  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)\text{CF}_3\text{CO}_2]$  (**16**) und eine verzerrt quadratisch-planare Koordination in  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)_2]\text{ClO}_4$  (**17**) mit 2,2-Bipyridin und mit dem Trifluoroacetat-Anion.

In  $\infty^2[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_4]\text{NO}_3$  (**18**) sind die Silber-Atome verzerrt tetraedrisch von vier Piperazin-Liganden umgeben. Die trans zueinander stehende Stickstoff-Atome jedes in Sessel-Konformation vorliegenden organischen Liganden verbrücken durch eine  $\mu_2$ -Koordinantion zwei Metall-Zentren. Die Piperazin-Liganden verknüpfen die Silber-Zentren sowohl innerhalb einer Kette, als auch die polymere Ketten miteinander. Daraus resultiert ein kationisches Gerüst. In  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$  (**19**) ist das Silber-Zentrum von drei Stickstoff-Atomen der Piperazin-Liganden trigonal-planar umgeben. Jeder Piperazin-Ligand verbindet über seine beiden Stickstoff-Atome jeweils zwei Silber-Zentren miteinander. Aufgrund der trigonal-planaren Koordination zwischen Piperazin-Liganden und den Metall-Zentren resultiert eine alternierende Silber-Piperazin-Netzstruktur. Die Piperazin-Liganden fungieren als Brücken-Ligand in  $\infty\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})\}\text{BF}_4$  (**20**) und verbinden zwei linear koordinierende Metallzentren. Hier handelt es sich also um ein Koordinationspolymer. In isotype Verbindungen von  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-Cl})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$  (**21**) und  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-Br})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$  (**22**) sind die Silber-Atome verzerrt tetraedrisch umgeben. Die Silber-Zentren werden über die Chlor-Atome zu Silber-Chlor-Piperazin-Ketten verbrückt. Es bildet sich ein Koordinationspolymer aus eckenverknüpften Tetraedern aus. In der Kristallstruktur von  $\infty\{\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\mu_2\text{-NO}_3)\}$  (**23**) befinden sich kristallographisch zwei verschiedene Silber-Zentren. In einem ist das Zentrum linear von zwei Piperazin-Liganden umgeben. Die Piperazin-Liganden verknüpfen über die Kohlenstoff-Atome der Piperazin-Moleküle weiter zu koordinationspolymeren Ketten. Die Nitrat-Anionen verknüpfen die polymeren Ketten zu zweidimensionalen gewellten Schichten miteinander.

Die Struktur von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{CF}_3\text{CO}_2)$  (**24**) ist charakterisiert durch die trigonal-planare Umgebung von Silber-Zentren. Die Silber-Lagen liegen im Zentrum eines nahezu gleichseitigen Dreiecks. In  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{ClO}_4$  (**25**), und  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{BF}_4$  (**26**) sind die Silber-Zentren linear von jeweils zwei Piperazin-Liganden umgeben.  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2][\text{PF}_6](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)$  (**27**) weist dasselbe Strukturmotiv auf, enthält jedoch noch ein „freies“ Piperazin-Molekül. In  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_4]_2(\text{SO}_4)$  (**28**) liegen isolierte Einheiten mit verzerrt tetraedrischen Anordnung. Die Sulfat-Anionen liegen zwischen fünf Koordinationseinheiten, die mit Protonen der Pyrazol-Liganden Wasserstoffbrücken bilden.

In  $[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-NO}_3)]$  (**29**) sind die Silber-Atome tetraedrisch von zwei Stickstoff-Atomen der 5-Chlor-1-phenyl-H-tetrazol-Liganden (Cpt) und von zwei Sauerstoff-Atomen der Nitrat-Anionen umgeben. Über Stickstoff-Atome des organischen Liganden verbrücken zwei Silber-Atome. In den auf dieser Art gebildeten Ringen, kommen sich die Metall-Zentren

auf etwa 417 pm nahe. Die Nitrat-Anionen verbrücken die Koordinationseinheiten zu zweidimensional gewellten Schichten.

In isotype Verbindungen von  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{BF}_4$  (**30**) und  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$  (**31**) sind die Silber-Atome verzerrt tetraedrisch von zwei 5-Chlor-1-phenyl-H-tetrazol-Liganden und von zwei Wassermolekülen umgeben. Die 5-Chlor-1-phenyl-H-tetrazol-Liganden verknüpfen die Silber-Zentren zu helicalen Ketten. Diese Ketten sind über die Wassermoleküle zu zweidimensionalen, gewellten Schichten verknüpft.



## 4. Experimenteller Teil

### 4.1 Verzeichnis der verwendeten Geräte

<b>Gerätebezeichnung</b>	<b>Typ</b>	<b>Hersteller</b>
Pulverdiffraktometer	$\theta/2\theta$ STADI P	Stoe & Cie, Darmstadt /D
Pulverdiffraktometer	$\theta/\theta$ G645	Huber, Rimsting /D
Imaging-Plate-Diffraction-System	IPDS I S/N 48029	Stoe & Cie, Darmstadt /D
Imaging-Plate-Diffraction-System II	IPDS II	Stoe & Cie, Darmstadt /D
Generatoren und Röntgenröhren	Verschiedene Typen	Seifert, Ahrensburg; Enraf-Nonius, Delft, NL; Stoe & Cie, Darmstadt /D
Infrarotspektrometer	IFS 66v/S	Fa. Bruker, Rheinstetten /D
Argon-Glove-Box	versch. Typen	M. Braun, Garching / D
Hochtemperaturdiffraktometer-Kammer	HDK S 2.4	Edmund Bühler, Laborausrüstung, Bodelshausen

## 4.2 Verzeichnis der verwendeten Programme

Programme	Verwendung
<b>SHELXS-97 [60]</b>	Berechnung von Strukturvorschlägen aus Diffraktometerdaten unter Verwendung der Pattersonsynthese Methoden und der Direkten Methoden
<b>SHELXL-93/97 [61]</b>	Verfeinerung der Strukturparameter durch Fourier- und Differenzfourier-Synthese, „least-squares“-Verfahren; Berechnung der Streufaktoren gemäß <i>International Tables for Crystallography, Vol. C</i>
<b>SIR92 [62]</b>	Berechnung von Strukturvorschlägen unter Verwendung der Direkten Methoden
<b>STOE Win XPOW v. 1.07 [65]</b>	Programmpaket zur Steuerung von Pulverdiffraktometern sowie zur Auswertung und Indizierung von Pulverdiffraktogrammen, zur Berechnung theoretischer Diffraktogramme aus Einkristalldaten und zur Gitterkonstantenverfeinerung
<b>MAPLE 4.0</b>	Berechnung von interatomaren Abständen, Winkeln, ECoN und MAPLE-Werten aus Strukturparametern
<b>X-SHAPE [64],</b>	Programm zur Kristallgestalt-Optimierung bei der Absorptionskorrektur
<b>X-RED [65],</b> <b>X-STEP32[66],</b> <b>X-STEP 32 [65]</b>	Programmpaket der Firma STOE zur Aufbereitung, Reduktion und zur Absorptionskorrektur von Einkristalldatensätzen; mit Hilfe von X-RED ist die Raumgruppenbestimmung aus den Auslöschungsbedingungen möglich
<b>PLATON32 [67]</b>	Programmpaket u.a. zur Überprüfung der Symmetrie der gewählten Raumgruppe
<b>WinGX [62]</b>	Programmpaket u.a. zur Darstellung von Differenzfourierkarten
<b>ICSD / Retrieve 2.01 [68]</b>	Datenbank der Einkristalldaten bekannter anorganischer Verbindungen
<b>CSD / Crysdat [69]</b>	Online-Datenbank der Einkristalldaten bekannter organischer und organometallischer Verbindungen
<b>X-AREA [64]</b>	Programmpaket der Firma STOE zur Steuerung von Diffraktometern sowie zur Integration und Zellbestimmung von Einkristalldaten
<b>DIAMOND 2.1c [70]</b>	Zeichenprogramm für Kristallstrukturen, G. Bergerhoff, Bonn 1999.

## 4.3 Verzeichnis der verwendeten Chemikalien

Bezeichnung	Formel	Reinheit/ Konzentration	Herkunft
2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>6</sub>	99%	Merck
Melamin/2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub>	99%	Merck
2,4,6-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub>	98%	Merck
2,4-Diamino-6-chlorpyrimidin	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> ClN <sub>4</sub>	99%	Merck
Pyrazino[2,3-f]chinoxalin	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	98%	Acros Organics
2,2'-Bipyridin	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	99%	Merck
Piperazin	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	99%	Acros Organics
Morpholin	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	98%	Merck
Pyrazol	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	98%	Merck
5-Chlor-1-phenyl-H-terazol	C <sub>7</sub> N <sub>4</sub> ClH <sub>5</sub>	99%	Merck
Silbernitrat	AgNO <sub>3</sub>	99%	Merck
Silberperchlorat	AgClO <sub>4</sub>	99%	Alfa Aesar
Silbertrifluoracetat	AgCF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	99%	Merck
Silbertetrafluorborat	AgbF <sub>4</sub>	99%	ABCR
Silberhexafluorophosphat	AgPF <sub>6</sub>	99%	Alfa Aesar
Silberchlorid	AgCl	>99%	Eigene Herstellung
Silberbromid	AgBr	>99%	Eigene Herstellung
Silberiodid	AgI	>99%	Eigene Herstellung
Silberacetat	AgCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	>99%	Eigene Herstellung
Silbersulfat	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	>99%	Eigene Herstellung

**4.3.1 Verzeichnis der verwendeten Lösungsmitteln**

---

Aceton	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	95%	Merck
Acetonitril	$\text{CH}_3\text{CN}$	99%	Merck
Chloroform	$\text{CH}_3\text{Cl}$	99%	Merck
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	95%	Merck
n-Pentan	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	99%	Merck
Tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	98%	Merck
Toluol	$\text{C}_7\text{H}_9$	98%	Merck

---

## 4.4 Darstellung von Verbindungen mit 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin als Ligand für Silber(I)

### 4.4.1 Darstellung von Catena( $\mu_2$ -2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin-silber(I)-nitrat, $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})](\text{NO}_3)\}$ (1)

Die Darstellung von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})](\text{NO}_3)\}$  (1) erfolgte durch Vereinigung von 20 ml einer 0,01 molaren (0,624g) 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin/Ethanol-Lösung mit dem gleichen Volumen einer 0,01 molaren (0,34 g) Silbernitrat/Ethanol-Lösung. Die Reaktionsmischung wurde für ca. 30 Minuten bei 60°C unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit n-Pentan überschichtet und mit Parafilm verschlossen. Nach drei Tagen entstanden hellgelbe, nadelförmige Einkristalle in der Mutterlauge. Danach wurde der Parafilm entfernt und das Lösemittel isotherm verdampft.

**MIR (KBr):** (3401 s, 2973 m, 2425 w, 1666 vs, 1576 m, 1511 m, 1430 w, 1380 vs, 1294 w, 1083 m, 1043 s, 877 m, 51 m, 706 w, 666 w, 636 w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR (PE):** (489 s, 410 vs, 402 m, 310 w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.4.2 Darstellung von Catena(bis(2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin( $\mu_2$ -trifluoracetato))-tetra(silber(I)-monohydrat, $\infty\{[\text{Ag}_4(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})_2(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)_4](\text{H}_2\text{O})\}$ (2)

Die Darstellung von  $\infty\{[\text{Ag}_4(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})_2(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)_4](\text{H}_2\text{O})\}$  (2) erfolgt durch Zugabe von 20 ml einer 0,01 molaren (0,624 g) 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazin/Ethanol-Lösung und 20 ml einer 0,01 molaren (0,417 g) Silbertrifluoracetat/Ethanol-Lösung. Das Produkt wurde wie in 4.4.1 aufgearbeitet. Es entstanden ebenfalls hellgelbe säulenförmige Einkristalle.

**MIR (KBr):** (3401 s, 2973 m, 2425 w, 1666 vs, 1576 m, 1511 m, 1430 w, 1380 vs, 1294 w, 1083 m, 1043 s, 877 m, 51 m, 706 w, 666 w, 636 w)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 4.5 Darstellung von Verbindungen mit Melamin als Ligand für Silber(I)

### 4.5.1 Darstellung von Catena( $\mu_2$ -melamin-silber(I)-nitrat), $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)]\text{NO}_3\}$ (3)

Die Darstellung von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)]\text{NO}_3\}$  (3) erfolgte durch Zugabe von 20 ml eines 1 mmol Melamin/Ethanol-Gemisches zu 20 ml einer 1 mmol Silbernitrat/Ethanol-Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde ca. 20 Minuten auf 60°C erwärmt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach isothermer Verdampfung des Lösungsmittels kristallisieren farblose würfelförmige Einkristalle.

**MIR (KBr):** (3700 m, 3450 m, 3350 m, 3150 vs, 2930 vs, 2850 s, 2680 w, 2200 w, 1650 vs, 1630 m, 1550 vs, 1470 s, 1440 vs, 1380 m, 1200 w, 1035 m, 810 m, 770 m, 740 w, 680 w, 630 w, 590 w, 470 m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.5.2 Darstellung von Bis(melamin)-silber(I)-perchlorat, $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{ClO}_4$ (4)

Zur Darstellung von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{ClO}_4$  (4) wurden 20 ml (1 mmol) Melamin/Ethanol-Lösung tropfenweise mit 20 ml einem (1 mmol) Silberperchlorat/Wasser-Gemisch versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für ca. 30 Minuten auf 60°C erwärmt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Während dieser Zeit trübte sich die Lösung und nach dem Abkühlen fiel ein weißer kristalliner Niederschlag aus. Nach isothermer Verdampfung des Lösungsmittels wurden die Kristalle aus einer Ethanol/Chloroform-Mischung (1:1) umkristallisiert. Nach 2 Tagen kristallisierten farblose nadelförmige Kristalle aus.

#### 4.5.3 Darstellung von Bis(melamin)-silber(I)-trifluoracetat, $\infty\{\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)\}$ (5)

Zur Darstellung von  $\infty\{\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)\}$  (5) wurden 40 ml einer 0,01 molaren Melamin/Ethanol-Lösung mit 40 ml einer 0,01 molaren Silbertrifluoracetat/Ethanol-Lösung tropfenweise bei einer Temperatur von 60°C versetzt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit Diethylether überschichtet. Nach isothermer Verdampfung des Lösungsmittels kristallisierte das Produkt in Form von hellgelben nadelförmigen Kristallen aus. Die Kristalle wurden dreimal aus einer Ethanol/Chloroform-Mischung (1:1) umkristallisiert.

#### 4.5.4 Darstellung von Bis(melamin)-silber(I)tetrafluoroborat, $\{\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2(\text{BF}_4)(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2\}$ (6)

Die Darstellung von  $\{\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2(\text{BF}_4)(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2\}$  (6) erfolgte wie in 4.5.3. Nach isothermer Verdampfung des Lösungsmittels kristallisierte das Produkt in Form von farblosen Nadeln aus. Die erhaltenen Kristalle wurden ebenfalls aus Ethanol/Chloroform-Mischung (1:1) umkristallisiert.

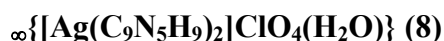
### 4.6 Darstellung von Verbindungen mit 2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin als Ligand für Silber(I)

#### 4.6.1 Darstellung von bis(2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin)-silber(I)-nitrat, $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{NO}_3$ (7)

Zur Darstellung von  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{NO}_3$  (7) wurden 0,374 g (0,01 mol/l) 2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin in 200 ml Ethanol gelöst. Davon wurde 40 ml entnommen und mit einer äquimolaren Silbernitrat/Ethanol-Lösung tropfenweise bei einer Kopftemperatur von 60°C versetzt. Die Reaktionsmischung trübte sich bei dieser Temperatur und beim Abkühlen auf Raumtemperatur fiel ein weißer kristalliner Niederschlag aus.

Der erhaltene Niederschlag wurde aus einer Ethanol/Wasser-Gemisch (1:1) umkristallisiert. Nach isothermer Verdampfung kristallisierten farblose säulenförmige luft- und lichtbeständige Kristalle aus.

#### 4.6.2 Darstellung von (2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin)-silber(I)-perchlorat,



Zur Darstellung von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})\}$  (8) wurden 40 ml einer 0,01 molaren 2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin/Ethanol-Lösung mit 40 ml einer 0,01 molaren Silberperchlorat/Wasser-Lösung versetzt und für 30 Minuten bei 60° erwärmt. Nach isothermer Verdampfung kristallisierte das Produkt in Form von farblosen Nadeln, die aus einer Ethanol/Wasser-Mischung (1:1) umkristallisiert wurden.

#### 4.6.3 Darstellung von Bis(2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin)-silber(I)-acetat, [Ag(C<sub>9</sub>N<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> (9)

Zur Darstellung von  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{CH}_3\text{CO}_2$  (9) wurden 40 ml einer 0,01 molaren 2,4-Diamino-6-phenyl-1,3,5-triazin/Ethanol-Lösung mit äquimolarer Silberacetat/Wasser-Lösung versetzt und für 30 Minuten bei 60°C erwärmt. Nach isothermer Verdampfung des Lösungsmittels kristallisierte das Produkt in Form von farblosen Plättchen aus.

**FIR (PE):** (578 m, 480 w, 462 w, 418 vs, 363 m, 352 m, 310 m, 298 w, 283 w, 272 w, 198 m) cm<sup>-1</sup>



## 4.7 Darstellung von Verbindungen mit 2,4-Diamino-6-chlorpyrimidin als Ligand für Silber(I)

### 4.7.1 Darstellung von Catena(-2,4-Diamino-6-chlorpyrimidin-silber(I)-tetrafluorborat, $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$ (10)

Zur Darstellung von  $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$  (10) wurden 0,433 g (0,01 mol) 2,4-Diamino-6-chlorpyrimidin in 200 ml Ethanol gelöst und davon für weitere Synthesen portioniert. 40 ml einer 0,01 molaren 2,4-Diamino-6-chlorpyrimidin/Ethanol-Lösung wurden mit einer äquimolaren Silbertetrafluorborat/Ethanol-Lösung miteinander versetzt und für ca. 30 Minuten bei 60°C erwärmt. Es bildete sich ein weißer Niederschlag, der aus einer Ethanol/Dichlormethan-Mischung (1:1) umkristallisiert wurde.

### 4.7.2 Darstellung von Catena(2,4-Diamino-6-chlorpyrimidin)-silber(I)-perchlorat

#### $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{ClO}_4\}$ (11)

Zur Darstellung von  $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{ClO}_4\}$  (11) wurden 20 ml einer 0,01 molaren 2,4-Diamino-6-chlorpyrimidin/Ethanol-Mischung mit einer 0,01 molaren Silberperchlorat-Lösung versetzt und für 30 Minuten bei 60°C erwärmt. Anfangs trübte sich das Reaktionsgemisch und es bildete sich ein weißer Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde heiß abfiltriert und anschließend wieder in 30 ml heißem Ethanol gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt mit ca. 10 ml n-Pentan überschichtet und mit einem Parafilm dicht verschlossen. Nach drei Tagen kristallisierte das Produkt in Form von langen farblosen Säulen aus.

**MIR(KBr):** (3523 w, 3408 vs, 3193 m, 1624 vs, 1591 m, 1540 vs, 1491 m, 1452 m, 1427 w, 1384 vs, 1257 w, 1191 w, 1143 w, 1120 w, 1078 m, 824 m, 779 m, 696 m, 623 m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.7.3 Darstellung von catena-bis( $\mu_2$ -2,4-Diamino-6-chlorpyrimidin)-silber(I)-bis-( $\mu_2$ -acetat), $\infty^1$ [{Ag( $\mu_2$ -C<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl H<sub>5</sub>)( $\mu_2$ -CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)}<sub>2</sub>] (12)

Zur Darstellung von  $\infty^1$ [{Ag( $\mu_2$ -C<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl H<sub>5</sub>)( $\mu_2$ -CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)}<sub>2</sub>] (12) wurden 40 ml einer 0,01 molaren 2,4-Diamino-6-chlorpyrimidin/Ethanol-Lösung mit 40 ml einer äquimolaren Silberacetat/Wasser-Lösung versetzt und ca. 30 Minuten bei 60°C erwärmt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fiel Silberacetat aus, das durch Zugabe von 40 ml Wasser wieder gelöst wurden. Diese Reaktionsmischung wurde weiterhin noch eine Stunde bei 60°C erwärmt und danach heiß abfiltriert. Das Produkt kristallisierte in Form von farblosen Nadeln aus. Es ist sehr lichtempfindlich, was zu einer Farbveränderung der Kristalle führte. Aus diesem Grund wurden die Kristalle aus einer Ethanol/Wasser-Mischung (1:1) zweimal umkristallisiert und in einem dunklen Gefäß aufbewahrt.

**MIR (KBr):** (3407 s, 3307 s, 3191 s, 1623 vs, 1590 m, 1541 vs, 1491 m, 1452 m, 1427 w, 1399 m, 1258 w, 1192 w, 1070 w, 824 m, 779 m, 696 m, 619 w, 455 w) cm<sup>-1</sup>.

#### 4.7.4 Darstellung von Catena-bis( $\mu_2$ -2,4-diamino-6-chlorpyrimidin)-silber(I)-bis(bis( $\mu_2$ -trifluoracetat) $\infty^1$ [{Ag( $\mu_2$ -C<sub>4</sub>N<sub>4</sub>ClH<sub>5</sub>)( $\mu_2$ -CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)}<sub>2</sub>] (13)

Zur Darstellung von  $\infty^1$ [{Ag( $\mu_2$ -C<sub>4</sub>N<sub>4</sub>ClH<sub>5</sub>)( $\mu_2$ -CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)}<sub>2</sub>] (13) wurden 30 ml einer 0,01 molaren 2,4-Diamino-6-chlorpyrimidin/Ethanol-Lösung mit 30 ml einer äquimolaren Silbertrifluoracetat/Wasser-Lösung versetzt und ca. 30 Minuten bei 60° C erwärmt. Im Gegensatz zu der Synthese von (12), bildete sich hier kein Niederschlag. Nach isothermer Verdampfung kristallisierte das Produkt in Form von farblosen Plättchen aus.

**MIR (KBr):** (3439 vs, 3409 vs, 3191 s, 1682 vs, 1623 s, 1591 w, 1540 vs, 1491 m, 1452 m, 1428 m, 1398 s, 1208 vs, 1136 s, 841 w, 828 m, 808 m, 779 m, 724 w, 696 w, 617 w) cm<sup>-1</sup>.

## 4.8 Darstellung von Verbindungen mit Pyrazino[2,3-f]chinoxalin als Ligand für Silber(I)

### 5.8.1 Darstellung von Catena( $\mu_2$ -pyrazino[2,3-f]chinoxalin)-bis-silber(I)-bis( $\mu_2$ -, $\mu_3$ -nitrat), $\infty^2$ [Ag<sub>2</sub>( $\mu_2$ -Pyq)( $\mu_2$ -(NO<sub>3</sub>)( $\mu_3$ -NO<sub>3</sub>))] (14)

Die Darstellung von  $\infty^2$ [Ag<sub>2</sub>( $\mu_2$ -Pyq)( $\mu_2$ -(NO<sub>3</sub>)( $\mu_3$ -NO<sub>3</sub>))] (14) erfolgte durch Zugabe von 0,182 g (0,01 mol) Pyrazino[2,3-f]chinoxalin zu 0,169 g (0,01 mol) Silbernitrat in 200 ml Ethanol (95%). Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei 60°C erwärmt und anschließend heiß durch einen Filtertiegel filtriert. Das Lösungsmittel wurde in ein Destillationsanlage auf die Hälfte eingeeengt und das Produkt in einem 100 ml Becherglas überführt. Nach isothermer Verdampfung kristallisiert das Produkt in Form von hellgelben Quadern aus.

**MIR (KBr):** (3445 s, 1629 m, 1491 m, 1384 vs, 1287 w, 1220 w, 1088 w, 1033 m, 889 w, 875 m, 825 w, 808 w, 743 m, 564 w, 463 w, 440 m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**FIR (PE):** (566 m, 547 w, 496 w, 465 s, 447 vs, 424 s, 409 m, 371 w, 354 w, 287 m, 267 w, 236 s, 159 w, 144 w, 115 w, 99 w, 71 w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.8.2 Darstellung von Bis(pyrazino[2,3-f]chinoxalin)-silber(I)-trifluoracetat,

#### [Ag(C<sub>10</sub>N<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>] (15)

0,197 g (0,01 mol) Pyrazino[2,3-f]chinoxalin wurden in 200 ml 95%-igem Ethanol gelöst und anschließend 0,221 g (0,01 mol) Silbertrifluoracetat dazugegeben. Die auf diese Art erhaltene Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei 60°C erwärmt und anschließend in einer Destillationsanlage auf die Hälfte eingeeengt. Die farblose Reaktionsmischung färbte sich nach einer Stunde hellgelb. Nach isothermer Verdampfung wurden klare hellgelbe nadelförmige Kristalle erhalten.

## 4.9 Darstellung von Verbindungen mit 2,2'-Bipyridin als Ligand für Silber(I)

### 4.9.1 Darstellung von 2,2'-Bipyridino-silber(I)-trifluoracetat, $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)\text{CF}_3\text{CO}_2]$ (16)

0,165 g (0,01 mol) 2,2'-Bipyridin und 0,221 g (0,01 mol) Silbertrifluoracetat wurden in 100 ml 95%-iger Ethanol gelöst und eine Stunde bei einer Temperatur von 65° C erwärmt. Das hellgelbe Reaktionsgemisch wurde in einer Destillationsanlage bis ca. 50 ml eingeeengt und in zwei große Petrischalen überführt. Nach der Abkühlung wurden die Petrischalen mit Deckeln verdeckt und in einer Dunkelkammer stengelassen. Nach drei Tagen kristallisierte das Produkt in Form von hellgelben Nadeln aus.

### 4.9.2 Darstellung von Bis(2,2'-Bipyridin)-silber(I)-perchlorat, $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)_2]\text{ClO}_4$ (17)

0,236 g (0,015 mol) 2,2'-Bipyridin und 0,305 g (0,015 mol) Silberperchlorat wurden in 95%-igem Ethanol bei einer Temperatur von 67°C gelöst und unter Rühren bei dieser Temperatur eine Stunde gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Hälfte eingeeengt und in ein 100 ml Becherglas überführt. Bereits nach zwei Stunden fiel ein hellgelber feinkörniger Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wurde vollständig eingeeengt und das Produkt dreimal aus einer Ethanol/Chloroform-Mischung (1:1) umkristallisiert. Anschließend kristallisierte das Produkt in Form von langen hellgelben Nadeln aus.

## 4.10 Darstellung von Verbindungen mit Piperazin als Ligand für Silber(I)

### 4.10.1 Darstellung von catena(tetrakis(piperazino))-silber(i)-nitrat,



Zur Darstellung von  $\infty^2[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_4]\text{NO}_3$  (**18**) wurden 3,445 g (0,04 mol) Piperazin und 0,169 g (0,01 mol/l) Silbernitrat in 100 ml 95%-igem Ethanol gelöst und bei einer Temperatur von 65°C gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Hälfte eingeeengt und in ein 100 ml Becherglas überführt. Bereits nach einigen Stunden fiel ein gelber kristalliner Niederschlag aus. Bei weiterer isothermer Verdampfung fiel auch ein schwarzer Niederschlag aus. Aus diesem Grund wurden die Kristalle einzeln mit einem Spatel in ein anderes Gefäß überführt. Das so erhaltene Produkt wurde aus einer Ethanol/Dichlormethan-Mischung (1:1) umkristallisiert. Es kristallisierte in Form von helgelben Plättchen aus.

### 4.10.2 Darstellung von Catena(tris( $\mu_2$ -piperazino))-silber(I)-trifluoracetat-trihydrat,



Zur Darstellung von  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})_3$  (**19**) wurden 2,584 g (0,03 mol) Piperazin und 0,221 g (0,01 mol) Silbertrifluoracetat in 100 ml 95%-igem Ethanol gelöst und bei einer Temperatur von 60°C ca. 30 Minuten erwärmt. Die Lösung wurde eingeeengt und in ein Becherglas überführt. Bereits nach zwei Stunden bildete sich ein hellgelber Niederschlag. Anschließend wurde das Lösungsmittel eingeeengt und dreimal aus einer Ethanol/Wasser-Mischung (1:1) umkristallisiert. Nach isothermer Verdampfung kristallisiert das Produkt in Form von langen hellgelben Nadeln aus.

**MIR(KBr):** (3432 vs, 3256 vs, 3256 w, 2988 w, 2915 w, 2852 m, 1677 vs, 1652 s, 1551 vs, 1461 m, 1424 s, 1377 w, 1365 w, 1320 m, 1270 s, 1198 m, 1175 s, 1120 s, 1000 m, 862 m, 833 m, 824 w, 814 w, 797 w, 723 m, 505 m) $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.10.3 Darstellung von Catena(piperazino)-silber(I)-tetrafluoroborat,



Zur Darstellung von  $\infty\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})\text{BF}_4\}$  (20) wurden 0,1784 g (0,02 mol) Piperazin und 0,195 g (0,01 mol) Silbertetrafluoroborat in 100 ml 95%-iger Ethanol gelöst und 1 Stunde bei einer Temperatur von 60°C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde eingeeengt und das Produkt zweimal aus einer Ethanol/Chloroform-Mischung (1:1) umkristallisiert. Nach vier Tagen kristallisiert das Produkt in Form von farblosen langen Nadeln.

## 4.11 Darstellung von Verbindungen mit Morpholin als Ligand für Silber(I)

### 4.11.1 Darstellung von Catena-bis(morpholino)-silber(I)-(μ<sub>2</sub>-chlorid),



Zur Darstellung von  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-Cl})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$  (21) wurden 1,43 g Silberchlorid in 10 ml Morpholin (1,4-Oxazin) gegeben und die Lösung leicht erwärmt bis sich AgCl löst. Bereits nach einer Stunde, als die Lösung auf die Raumtemperatur abgekühlt wurde, bildeten sich lange farblose nadelförmige Kristalle.

### 4.11.2 Darstellung von Catena-bis(morpholino)-silber(I)-(μ<sub>2</sub>-bromid),



Die Darstellung von  $\infty [\text{Ag}(\mu_2\text{-Br})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$  (22) nach dem gleichen Prinzip wie in 4.11.1.

## 4.12 Darstellung von Verbindungen mit Pyrazol als Ligand für Silber(I)

### 4.12.1 Darstellung von Catena(bis(pyrazol)-(silber(I))-nitrat, $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\mu_2\text{-NO}_3)]\}$ (23)

Zur Darstellung von  $\infty\{[\text{Ag}_2(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\mu_2\text{-NO}_3)]\}$  (23) wurden 0,275 g (0,04 mol) Pyrazol und 0,173 g (0,01 mol) Silbernitrat in 100 ml 95%-igem Ethanol gelöst und ca. 30 Minuten bei einer Temperatur von 60°C erwärmt. Nach isothermer Verdampfung entstanden farblose säulenförmige Kristalle.

### 4.12.2 Darstellung von Tris(pyrazol)-silber(I)-trifluoracetat, $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{CF}_3\text{CO}_2)$ (24)

Zur Darstellung von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{CF}_3\text{CO}_2)$  (24) wurden 0,215 g (0,03) Piperazin und 0,665 g (0,03 mol) Silbertrifluoracetat in Ethanol gelöst und bei einer Temperatur von 60°C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde in einer Destillationsanlage auf die Hälfte eingengt und das Reaktionsgemisch in ein 100 ml Becherglas überführt. Nach einem Tag kristallisierte das Produkt in der Mutterlauge. Die Kristalle waren ineinander verwachsen und das Produkt wurde aus einer Ethanol/Chloroform-Mischung (1:1) umkristallisiert. Anschließend, nach isothermer Verdampfung, kristallisierte das Produkt in Form von farblosen Plättchen aus.

### 4.12.3 Darstellung von Bis(pyrazol)-silber(I)-perchlorat, $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{ClO}_4$ (25)

Zur Darstellung von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{ClO}_4$  (25) wurden 0,135 g (0,02) Piperazin und 0,215 g (0,01 mol) Silbertrifluoracetat in Ethanol/Wasser (1:1) gelöst und bei einer Temperatur von 60°C erwärmt. Das Lösungsmittelgemisch wurde bis auf 50 ml eingengt und der Rest des Reaktionsgemisches in ein 100 ml Becherglas überführt. Nach isothermer Verdampfung kristallisierte das Produkt in Form von langen farblosen Nadeln aus.

#### 4.12.4 Darstellung von Bis(pyrazol)-silber(I)-tetrafluoroborat, $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{BF}_4$ (26)

Zur Darstellung von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{BF}_4$  (26) wurden 0,214 g Piperazin und 0,195 g (0,01 mol) Silberterafluoroborat in 100 ml 95%-igem Ethanol gelöst und 30 Minuten bei einer Temperatur von 60°C erwärmt. Es bildete sich ein weißer käsiger Niederschlag. Der Niederschlag wurde heiß abfiltriert, in 40 ml Wasser gelöst und mit 10 ml n-Pentan überschichtet. Nach isothermer Verdampfung entstanden farblose säulenförmige Kristalle.

#### 4.12.5 Darstellung von bis(pyrazol)-silber(I)-hexafluorophosphat-pyrazolat, $\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2][\text{PF}_6](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)\}$ (27)

Zur Darstellung von  $\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2][\text{PF}_6](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)\}$  (27) wurden 0,275 g (0,04 mol) und 0,255 g (0,01 mol) Silberhexafluorophosphat in 100 ml Acetonitril/Ethanol-Mischung (1:1) gelöst und 30 Minuten bei einer Temperatur von 40°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde eingeeengt und die verbliebene Lösung mit 10 ml n-Pentan überschichtet. Nach isothermer Verdampfung entstanden große farblose Kristalle.

#### 4.12.6 Darstellung von Tetra(pyrazol)-bis(silber(I))-sulfat, $[\text{Ag}_2\{(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_4\}_2](\text{SO}_4)$ (28)

Zur Darstellung von  $[\text{Ag}_2\{(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_4\}_2](\text{SO}_4)$  (28) wurden 0,75 g (0,04 mol) Piperazin und 0,35 g (0,01 mol) Silbersulfat in einer Wasser/Ethanol-Mischung gelöst und eine Stunde bei 75°C erwärmt. Es bildete sich sofort ein weißer Niederschlag. Dieser Niederschlag wurde heiß abfiltriert und dann wieder in 50 ml 95%-igem Ethanol gelöst. Nach isothermer Verdampfung entstanden farblose würfelförmige Kristalle.



### 4.13 Darstellung von Verbindungen mit 5-Chlor-1-phenyl-*H*-tetrazol als Ligand für Silber(I)

#### 4.13.1 Darstellung von Catena( $\mu_2$ -5-chlor-1-phenyl-*H*-tetrazol)-silber(I)-( $\mu_2$ -nitrat), [Ag( $\mu_2$ -C<sub>7</sub>N<sub>4</sub>ClH<sub>5</sub>)( $\mu_2$ -NO<sub>3</sub>)] (29)

Zur Darstellung von [Ag( $\mu_2$ -C<sub>7</sub>N<sub>4</sub>ClH<sub>5</sub>)( $\mu_2$ -NO<sub>3</sub>)] (29) wurden 0,725 g (0,04 mol) 5-Chlor-1-phenyl-*H*-tetrazol und 0,34 g (0,02 mol) Silbernitrat in zwei verschiedenen Rundkolben in jeweils 100 ml Ethanol gelöst und anschließend innerhalb von 30 Minuten tropfenweise bei einer Temperatur von 40°C miteinander gemischt. Nach isothermer Verdampfung kristallisierte das Produkt in Form von langen farblosen Nadeln aus.

#### 4.13.2 Darstellung von Catena( $\mu_2$ -5-chlor-1-phenyl-*H*-tetrazol)-silber(I)-(teraeuorborat)-( $\mu_2$ -monohydrat), $\infty$ [Ag( $\mu_2$ -C<sub>7</sub>N<sub>4</sub>ClH<sub>5</sub>)( $\mu_2$ -H<sub>2</sub>O)]BF<sub>4</sub> (30)

Zur Darstellung von  $\infty$ [Ag( $\mu_2$ -C<sub>7</sub>N<sub>4</sub>ClH<sub>5</sub>)( $\mu_2$ -H<sub>2</sub>O)]BF<sub>4</sub> (30) wurden 0,186 g (0,01 mol) 5-Chlor-1-phenyl-*H*-terazol und 0,195 g (0,01 mol) Silbertetrafluoroborat in 100 ml Ethanol gelöst und 30 Minuten bei einer Temperatur 40°C erwärmt. Nach isothermer Verdampfung kristallisierte das Produkt in Form von langen farblosen Nadeln aus.

#### 4.13.3 Darstellung von Catena( $\mu_2$ -5-chlor-1-phenyl-*H*-tetrazol)-silber(I)-(perchlorat)-( $\mu_2$ -monohydrat), $\infty$ [Ag( $\mu_2$ -C<sub>7</sub>N<sub>4</sub>ClH<sub>5</sub>)( $\mu_2$ -H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub> (31)

Zur Darstellung von  $\infty$ [Ag( $\mu_2$ -C<sub>7</sub>N<sub>4</sub>ClH<sub>5</sub>)( $\mu_2$ -H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub> (31) wurden 0,362 g (0,02 mol) 5-Chlor-1-phenyl-*H*-terazol in 100 ml 95%-igem Ethanol und 0,415 g (0,02 mol) Silberperchlorat in 100 ml Wasser gelöst. Zu der 0,02 molaren 5-chlor-1-phenyl-*H*-tetrazol/Ethanol-Lösung wurde innerhalb von 30 Minuten tropfenweise die Silberperchlorat/Wasser-Lösung dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde weiterhin 30 Minuten bei einer Temperatur von 60°C erwärmt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit 20 ml n-Pentan überschichtet. Nach isothermer Verdampfung kristallisierte das Produkt in Form von farblosen Nadeln aus.

## 5. Literaturverzeichnis

- [1] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, *Silber*, Teil B6, 8 Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1975**.
- [2] Furni Novi Philosophici, Bd. 2, Amsterdam **1650**, S. 16
- [3] S. Glasstone, *J. Chem. Soc.* **1932**, 2849.
- [4] R. B. Corey, R. W. G. Wyckoff, *Z. Krist.*, **1934**, 87, 264.
- [5] A.F. Holleman: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [6] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6 Aufl., de Gruyter, **2004**.
- [7] J. Hheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 3 Aufl., de Gruyter, **2003**.
- [8] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1 Aufl., Weinheim, Basel, Cambridge, New York, VCH, **1990**.
- [9] P. Nockemann, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2002**.
- [10] G. Meyer, P. Nockemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 1447.
- [12] M. Nolte, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2004**.
- [13] Lutz H. Gade, *Koordinationschemie*, 1 Aufl., Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, Wiley-VCH, **1998**.
- [14] J.C. Bailar, H.J. Emeléus, Sir R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, **1998**, Vol 3, 79-128.
- [15] A.F. Holleman: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **1995**.
- [16] G. B. Kauffmann, R. A. Houghten, R. E. Likins, P. L. Posson, R. K. Ray, *Inorg. Synth.* **1998**, 32, 177.
- [17] J. L. Atwood, M. L. Simms, D. A. Zatkan, *Cryst. Struct. Comm.* **1973**, 2, 279.
- [18] H. N. Po, S. C. Shen, R. J. Doedens, *Acta Crystallogr. C* **1993**, C49, 1914.
- [19] H. N. Po, E. Brinkman, R. J. Doedens, *Acta Crystallogr. C* **1991**, C47, 2310.
- [20] R. Fischer, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1729.
- [21] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Marchetti, S. Merlino, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2257.
- [22] W. Denner, H. Schulz, H. D'Amour, *Acta Crystallogr. A* **1979**, A35, 360.
- [23] R. W. G. Wyckoff, E. Posnjak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 44, 30.
- [24] H. E. Swanson, R. K. Fuyat, G. M. Ugrinic, *Norsk Geologisk Tidsskrift* **1925**, 8, 281.

- [25] J. Strähle, K. P. Lärcher, *Z. Naturforsch.* **1974**, 29b, 266.
- [26] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563.
- [27] J.L. Atwood, M. L. Simms, D. A. Zatko, *Cryst. Struct. Commun.*, **1973**, 2, 279.
- [28] G. N. Bushell, M. A. Khan, *Can. J. Chem.*, **1972**, 50, 315.
- [29] K. W. Godwin, D. R. McMillin, W. R. Robinson, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 2033.
- [30] V. V. Davidov, V. I. Sokol, M. A. Parai-Koshits, B. E. Zaitzev, V. A. belanasov, E. V. Balabanova, *Koord. Khim. (Russ.)(Coord. Chem.)*, **1991**, 17, 976.
- [31] He-Ping Wu, C. Janiak, G. Rheinwald, H. Lang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 183.
- [32] Xiao-Chun Huang, Shao-Liang Zheng, Jie-Peng Zhang, Xiao-Ming Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 1024.
- [33] M. Leschke, G. Rheinwald, H. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 2470.
- [34] S. E. Paramonov, N. P. Kuzmina, S. I. Trojanov, *Polyhedron*, **2003**, 22, 837.
- [35] A. J. Pallenberg, T. M. Marschner, D. M. Barnhart, *Polyhedron*, **1997**, 16, 2711.
- [36] G. Swarnabala, M. V. Rajasekharan, *Polyhedron*, **1996**, 15, 3197.
- [37] Test strip for detecting elevated amounts of chloride in swimming pools and thermal stations Rupasiri Lakshman, Fernando S.; Kreiser, Liese. Environmental Test Systems, Inc., USA). Fr. Demande (2001), 17 pp. CODEN: FRXXBL FR 2800166 A1 20010427 Patent written in French. Application: FR 2000-13374 20001019. Priority: US 99-420995 19991020. CAN 135:131425 AN 2001:552957 CAPLUS
- [38] P. Bohote, A. Lecas, E. Amonyal, *Chem. Commun.*, **1998**, 885.
- [39] H. Jing, M. Ströbele, M. Weisser, H.-Jürgen Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 368-370.
- [40] Jan Janczaka, G. J. PerpeÂtuob, *Acta Cryst.*, (**2002**), C58, o455-o459.
- [41] M. K. Marchewka, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2004**, Vol. 25, No. 4.
- [42] Jian Zhang, Yao Kang, Yi-Hang, Wen, Zhao-Ji Li, Ye-Yan Qin, Yuan-Gen Yao, *Acta Cryst.* (**2004**). E60, o462-o463.
- [43] J. Janczaka, G. J. PerpeÂtuob, *Acta Cryst.* (**2003**). C59, o349-o352.
- [44] B. Jürgernes, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H: Müller, W. Schnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10288-10300.
- [45] S. R. Batten and R. Robson, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, 37, 1460
- [46] A. J. Blake, N. R. Champness, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 183, 117.
- [47] O. M. Yagi, H. Li, C. Davis, D. Richardson and T. L. Grov, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 474. and J. Zubieta, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 2638.

- [48] M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3052.
- [49] M. Jansen, *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 1136.
- [50] P. Pykkö, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 597.
- [51] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.; R. G. Pearson, *Inorg. Chim. Acta.*, **1995**, 240, 93.
- [52] Thomas L. Gilchrist, *Heterocyclenchemie*, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, VCH, **1995**.
- [53] B. A. Abrahams, P. A. Jackson, R. Robson, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 2801.
- [54] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, Berlin, New York, de Gruyter, **1999**.
- [55] Bayer-Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Stuttgart, Leipzig, Hirzel, **1998**.
- [56] N. R. Brooks, A. J. Blake, N. R. Champness, J. W. Cunningham, P. Huberstey, S. J. Teat, C. Wilson, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 2530-2538.
- [57] Lucia Carlucci, Gianfranco Ciani, Davide M. Proserpio, Angelo Sironi, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5698-5700.
- [58] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2003**.
- [59] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Prosperio, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 3700-3704.
- [60] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *A Program for Crystal Structure Solution*, **1997**, Universität Göttingen.
- [61] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *A Program for Crystal Structure Refinement*, **1997**, Universität Göttingen.
- [62] SIR92, A. Altmare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *A Programm for automatic solution of crystal structures by direct methods*, Istituto di Ricerca per lo Sviluppo die Metodologie Cristallografiche CNR, c/o Dipartimento Geomineralogico, Campus Universitario, 70124, Bari.
- [63] STOE WinXPow Vers. 1.07, **2000**, STOE & CIE Darmstadt.
- [64] STOE X-SHAPE Vers. 1.01, *Crystal Optimisation for Absorption Correction*, **1996**, STOE & CIE Darmstadt.
- [65] STOE X-RED Vers. 1.07, *Data Reduction for IPDS*, **1996**, STOE & CIE Darmstadt.
- [66] STOE X-STEP32 Vers. 1.06f, **2000**, STOE & CIE Darmstadt.
- [67] L. J. Farrugia, PLATON32, **2000**, University of Glasgow.
- [68] FIND IT Vers. 1.3.1, *ICSD Database Version Dec. 2003*, **2003**, Fachinformationszentrum, Karlsruhe.

- [69] CONQUEST Vers. 1.6, *Cambridge Structure Database (CSD)*, **2003**, Cambridge Crystallographic Data Center.
- [70] K. Brandenburg, DIAMOND Vers. 2.1e, *Crystal Structure Visualization*, 2001, Crystal Impact GbR Bonn.
- [71] K. T. Wilke, *Kristallzüchtung*, **1988**, 2. Aufl., Verlag Harri Deutsch, Frankfurt.
- [72] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, **2002**, 3. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart.
- [73] S. Haussühl, *Kristallstrukturbestimmung*, **1979**, Verlag Chemie, Weinheim.
- [74] A. R. West: *Grundlagen der Festkörperchemie*, 1. Aufl. VCH, Weinheim, New York, Cambridge, Basel, **1992**.
- [75] A. R. West: *Grundlagen der Festkörperchemie*, 1. Aufl. VCH, Weinheim, New York, Cambridge, Basel, **1992**.
- [76] M. Sivashonkar, A. Ranganathan, V.R. Pedireddi, C. N. R Rao, *J. Mol. Struct.*, **2001**, 559, 41.
- [77] H. Zhu, Z. Yu, Xiaozeng Yu, H. Hu, X. Huang, *J. Chem. Cryst.* **1999**, 29, 239.

## 6 Anhang

### 6.1 Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \left[ U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{23}bcb^*c^* \cos\alpha + 2U_{13}aca^*c^* \cos\beta + 2U_{12}aca^*b^* \cos\gamma \right]$$

$$U_{ij} = \exp \left[ -2\pi(h^2a^*2U_{11} - \dots - 2hka^*b^*U_{12}) \right]$$

**Tabelle 6.52:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  $\infty\{\text{[Ag(C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})\text{]}\text{(NO}_3\text{)}\}$  (1)

Atom	x	y	Z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,80599(6)	0,01202(3)	0,08281(1)	0,04746(1)
N1	0,8383(7)	-0,1144(3)	-0,0028(1)	0,0343(1)
N2	0,9128(6)	0,1317(3)	0,00034(1)	0,0318(1)
N3	0,9114(6)	0,2412(3)	0,10318(5)	0,0369(1)
N4	0,5563(6)	0,0571(3)	0,14889(4)	0,0302(9)
N5	0,9964(8)	-0,1590(4)	0,17009(2)	0,0484(1)
N6	0,9251(7)	0,1385(3)	-0,10126(2)	0,0321(1)
N7	0,9468(6)	0,3262(3)	-0,04631(1)	0,0308(9)
O1	0,8668(6)	-0,1973(3)	0,13675(2)	0,0571(1)
O2	1,0680(7)	-0,2295(4)	0,20607(6)	0,0795(1)
O3	1,0497(7)	-0,0491(3)	0,16542(3)	0,0809(1)
C1	0,9310(8)	0,2558(4)	0,0005(2)	0,0289(1)
C2	0,9382(7)	0,4969(5)	0,11725(1)	0,0463(1)
H2	0,9475	0,5826	0,1221	0,056(7)
C3	0,9571(7)	0,3345(4)	-0,15039(2)	0,0279(1)
C4	0,8778(8)	-0,2522(4)	-0,1028(2)	0,0406(1)
H4	0,89	-0,298	-0,1364	0,034(6)
C5	0,9129(9)	0,0773(4)	-0,0510(2)	0,0299(3)
C6	0,9461(7)	0,2631(4)	-0,09591(2)	0,0260(1)
C7	0,9111(9)	-0,1250(4)	-0,1028(2)	0,0412(6)
H7	0,9491	-0,0849	-0,1363	0,034(6)
C9	0,8879(8)	-0,0589(4)	-0,0532(2)	0,0275(3)
C10	0,5612(6)	-0,0076(4)	0,19816(1)	0,0356(1)
H10	0,6323	-0,0812	0,1987	0,054(7)
C11	0,8269(9)	-0,3092(4)	-0,0530(2)	0,0438(3)
H11	0,8039	-0,3944	-0,0519	0,034(6)
C12	0,8101(9)	-0,2372(3)	-0,0037(2)	0,0409(1)
H12	0,7776	-0,2767	0,0304	0,034(6)
C13	0,9119(8)	0,2937(5)	0,15505(2)	0,0406(3)

H13	0,9039	0,2421	0,1869	0,056(7)
C14	0,4690(7)	0,0269(4)	0,24753(2)	0,0388(2)
H14	0,4737	-0,0236	0,2798	0,054(7)
C15	0,8656(7)	0,2906(4)	-0,19860(2)	0,0342(2)
H15	0,8023	0,2142	-0,1979	0,054(7)
C16	0,3683(7)	0,1386(4)	0,24858(2)	0,0425(4)
H16	0,3048	0,1653	0,2815	0,054(7)
C17	0,9271(7)	0,3180(4)	0,05769(2)	0,0290(1)
C18	0,9388(8)	0,4458(4)	0,06298(2)	0,0375(3)
H18	0,9468	0,4962	0,0307	0,056(7)
C19	0,9237(8)	0,4200(4)	0,1638(2)	0,0458(4)
H19	0,9218	0,4525	0,2007	0,056(7)

Fortsetzung von Tabelle 6.52

**Tabelle 6.53:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})](\text{NO}_3)\}$  (1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0760(2)	0,03512(1)	0,03127(1)	0,00493(2)	0,0161(2)	0,0092(2)
N1	0,042(3)	0,0291(1)	0,0318(2)	0,0017(1)	0,008(2)	0,003(2)
N2	0,047(3)	0,0234(7)	0,025(2)	-0,0012(2)	0,0046(19)	0,0003(2)
N3	0,046(3)	0,039(2)	0,0254(2)	0,0004(2)	-0,0013(18)	-0,0025(2)
N4	0,039(3)	0,0266(8)	0,0255(2)	0,0054(1)	0,0029(17)	0,0051(2)
N5	0,060(4)	0,051(3)	0,034(2)	0,009(2)	0,007(2)	0,007(3)
N6	0,043(3)	0,0257(7)	0,028(2)	0,0003(1)	0,005(2)	-0,0042(2)
N7	0,040(3)	0,0258(2)	0,0260(2)	0,0032(1)	0,004(2)	-0,0046(2)
O1	0,067(3)	0,056(2)	0,048(2)	-0,0080(2)	-0,011(2)	0,005(2)
O2	0,102(4)	0,092(3)	0,045(2)	0,026(2)	-0,004(2)	0,017(3)
O3	0,085(4)	0,047(2)	0,111(4)	-0,001(2)	-0,012(3)	-0,010(2)
C1	0,032(3)	0,030(2)	0,0245(2)	-0,0007(1)	0,004(2)	-0,001(2)
C2	0,057(3)	0,035(2)	0,046(2)	-0,018(3)	0,002(2)	0,000(3)
C3	0,031(3)	0,024(2)	0,029(2)	-0,0002(2)	0,001(2)	-0,007(2)
C4	0,057(4)	0,029(2)	0,036(3)	-0,0093(2)	-0,002(2)	0,003(2)
C5	0,036(4)	0,027(2)	0,027(3)	-0,0044(2)	0,003(3)	-0,002(2)
C6	0,024(3)	0,028(2)	0,026(3)	-0,0013(2)	0,001(2)	-0,0032(2)
C7	0,063(5)	0,032(2)	0,028(3)	-0,0025(2)	0,005(3)	-0,003(2)
C9	0,030(3)	0,026(2)	0,026(2)	0,0010(2)	0,003(2)	0,0002(2)
C10	0,047(3)	0,031(2)	0,0292(2)	0,006(2)	0,0023(7)	0,006(3)
C11	0,055(4)	0,027(2)	0,049(3)	0,0001(9)	-0,004(3)	-0,002(3)
C12	0,055(3)	0,028(2)	0,039(2)	0,0043(8)	0,002(3)	0,006(3)
C13	0,047(4)	0,049(3)	0,026(2)	-0,002(2)	0,001(2)	0,003(3)
C14	0,055(3)	0,035(2)	0,0263(2)	0,0071(2)	0,006(2)	0,002(2)
C15	0,043(4)	0,029(2)	0,031(2)	-0,0021(2)	-0,001(2)	-0,004(2)
C16	0,059(4)	0,045(2)	0,024(2)	-0,0007(2)	0,008(2)	0,008(2)
C17	0,031(3)	0,031(2)	0,025(2)	-0,0003(2)	0,005(2)	-0,003(2)

C18	0,049(4)	0,027(2)	0,036(2)	-0,0037(18)	-0,004(2)	-0,001(2)
C19	0,051(4)	0,051(3)	0,035(3)	-0,015(2)	0,000(2)	-0,002(3)

Fortsetzung von Tabelle 6.53

**Tabelle 6.54:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  $\infty\{[\text{Ag}_4(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})_2(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\} (2)$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,11161(1)	0,91828(5)	0,04061(5)	0,0634(3)
Ag2	0,29595(1)	1,19966(6)	-0,36197(5)	0,0670(3)
Ag3	0,13932(1)	0,41694(6)	0,49764(8)	0,0878(4)
Ag4	0,31258(2)	0,80027(1)	0,18111(7)	0,1104(5)
N1	0,2082(8)	1,0592(4)	-0,0809(4)	0,0399(1)
N2	0,2860(8)	1,1580(5)	-0,2139(5)	0,0483(2)
N3	0,1550(8)	1,0334(5)	0,0982(4)	0,0457(2)
N4	0,2184(9)	1,0382(6)	-0,2991(5)	0,052(2)
N5	0,3799(9)	0,8693(6)	0,2723(6)	0,059(2)
N6	0,2961(8)	1,2048(5)	-0,0853(5)	0,0452(2)
N7	0,3816(8)	1,3214(5)	-0,3074(5)	0,0495(2)
N8	0,2837(9)	0,7054(5)	0,4695(5)	0,0507(2)
N9	0,2771(8)	0,6937(5)	0,3276(5)	0,0498(2)
N10	0,1988(8)	0,5723(5)	0,4439(5)	0,0509(2)
N11	0,1681(1)	0,4635(6)	0,3360(6)	0,064(2)
N12	0,1565(9)	0,4971(5)	0,6105(6)	0,056(2)
O1	0,0383(8)	0,7998(5)	0,0027(4)	0,0614(3)
O2	0,0508(1)	0,2866(5)	0,4813(7)	0,090(3)
O3	-0,0244(1)	0,7033(6)	0,1243(5)	0,075(2)
O4	0,3727(9)	1,3410(5)	-0,5314(5)	0,069(2)
O5	0,0588(1)	0,2332(8)	0,6094(6)	0,097(3)
O6	0,3755(1)	1,1904(6)	-0,5034(5)	0,078(2)
O7	0,3710(2)	0,7339(9)	0,0609(6)	0,123(5)
O8	0,3604(2)	0,8604(9)	-0,0193(1)	0,132(5)
O9	0,0683(9)	0,8090(5)	0,2135(5)	0,067(2)
F1	0,3491(9)	1,2101(6)	-0,6686(4)	0,089(2)
F2	-0,1368(8)	0,6130(6)	0,0251(6)	0,100(3)
F3	0,4490(3)	1,3356(5)	-0,6978(5)	0,127(4)
F4	0,0011(1)	0,6811(6)	-0,0872(5)	0,110(3)
F5	0,1053(9)	0,0930(5)	0,4870(6)	0,099(3)
F6	0,5432(8)	1,2167(7)	-0,6678(5)	0,099(3)
F7	0,0618(1)	0,5872(6)	0,0013(8)	0,119(4)
F8	-0,0825(1)	0,1367(6)	0,4854(7)	0,114(3)
F9	0,5102(1)	0,6866(1)	-0,0907(1)	0,166(6)
F10	0,3135(3)	0,6943(1)	-0,0886(2)	0,238(2)
F11	-0,0512(2)	0,0795(6)	0,6006(7)	0,126(4)
F12	0,454(2)	0,7873(4)	-0,1534(7)	0,222(9)
C1	0,2106(9)	1,0103(6)	-0,2168(5)	0,0402(4)
C2	0,3019(1)	0,7386(6)	0,3861(6)	0,048(2)



C3	0,0023(1)	0,7250(6)	0,0456(6)	0,049(2)
C4	0,2285(1)	0,6224(6)	0,4950(7)	0,050(2)
C5	0,2155(9)	1,1104(6)	0,0519(5)	0,0413(3)
C6	0,4322(1)	1,3975(6)	-0,3543(7)	0,053(2)
H6	0,4376	0,14059	-0,4125	0,031(1)
C7	0,2263(9)	0,6092(6)	0,3604(6)	0,047(2)
C8	0,3145(9)	1,2184(6)	-0,1712(5)	0,0409(2)
C9	0,2355(9)	1,0797(6)	-0,1666(5)	0,0421(2)
C10	0,2411(9)	1,1240(5)	-0,0434(5)	0,0392(2)
C11	0,3610(1)	0,8324(6)	0,3552(7)	0,051(2)
C12	0,3888(1)	1,2643(7)	-0,5504(5)	0,049(2)
C13	0,4326(1)	1,2586(7)	-0,6466(6)	0,056(2)
C14	0,4275(1)	0,9559(8)	0,2447(1)	0,076(4)
H14	0,4402	0,9813	0,1873	0,069(2)
C15	0,3725(1)	1,3081(6)	-0,2231(5)	0,044(2)
C16	0,2038(1)	0,5500(6)	0,2988(7)	0,054(2)
C17	0,4785(1)	1,4664(7)	-0,3245(6)	0,056(3)
H17	0,5134	1,5200	-0,3605	0,031(1)
C18	0,1901(1)	0,9194(6)	-0,1815(6)	0,057(3)
H18	0,1904	0,9	-0,125	0,09(2)
C19	0,2228(1)	1,1644(7)	0,1807(6)	0,057(3)
H19	0,2457	1,2086	0,2077	0,066(16)
C20	0,2467(1)	1,1777(6)	0,0918(6)	0,055(3)
H20	0,2839	1,2322	0,0587	0,066(16)
C21	-0,0182(1)	0,6526(7)	-0,0040(7)	0,057(3)
C22	0,1308(1)	1,0204(7)	0,1847(6)	0,054(2)
H22	0,09	0,9665	0,2171	0,066(16)
C23	0,0405(1)	0,2270(7)	0,5399(7)	0,054(2)
C24	0,1288(2)	0,4589(8)	0,6944(9)	0,074(4)
H24	0,097	0,3995	0,7108	0,10(2)
C25	0,2047(3)	0,9770(8)	-0,3471(6)	0,062(3)
H25	0,2128	0,9963	-0,4052	0,09(2)
C26	0,1692(4)	0,8584(7)	-0,2304(7)	0,069(3)
H26	0,1486	0,7983	-0,2064	0,09(2)
C27	0,4702(1)	1,4514(6)	-0,2360(7)	0,057(3)
H27	0,5016	14,957	-0,2129	0,031(1)
C28	0,2217(3)	0,5837(8)	0,2141(7)	0,066(3)
H28	0,242	0,6443	0,1922	0,18(4)
C29	0,2245(2)	0,6312(8)	0,6469(7)	0,064(3)
H29	0,2581	0,6901	0,6283	0,10(2)
C30	0,4388(3)	0,9672(8)	0,3833(9)	0,072(3)
H30	0,4572	1,0001	0,422	0,069(2)
C31	0,0026(2)	0,1351(7)	0,5268(8)	0,062(3)
C32	0,1796(3)	0,8882(8)	-0,3147(7)	0,068(3)
H32	0,1695	0,8481	-0,3499	0,09(2)
C33	0,3935(1)	0,8795(7)	0,4122(8)	0,062(3)
H33	0,3848	0,8524	0,4687	0,069(1)
C34	0,2000(1)	0,5817(6)	0,5884(6)	0,046(2)
C35	0,1988(3)	0,5926(9)	0,7324(7)	0,073(3)
H35	0,2158	0,6239	0,7725	0,10(2)
C36	0,4579(3)	1,0078(9)	0,3001(1)	0,087(4)

H36	0,4895	1,0671	0,2811	0,069(18)
C37	0,4170(1)	1,3731(6)	-0,1839(6)	0,050(2)
H37	0,4104	1,3628	-0,1255	0,031(1)
C38	0,1645(1)	1,0844(7)	0,2273(6)	0,055(2)
H38	0,1476	1,0730	0,287	0,066(2)
C39	0,1461(3)	0,5047(9)	0,7563(8)	0,076(4)
H39	0,1228	0,4772	0,8138	0,10(2)
C40	0,4091(5)	0,7313(2)	-0,0806(9)	0,088(4)
C41	0,3797(2)	0,7805(9)	-0,0069(7)	0,066(3)
C42	0,1764(4)	0,4344(9)	0,1959(9)	0,076(4)
H42	0,1673	0,3932	0,1614	0,18(4)
C43	0,1583(2)	0,4075(9)	0,2812(10)	0,083(4)
H43	0,1378	0,347	0,3037	0,18(4)
C44	0,2078(2)	0,5217(2)	0,1612(9)	0,093(5)
H44	0,2201	0,5409	0,1026	0,18(4)

Fortsetzung von Tabelle 6.54

**Tabelle 6.55:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $\infty\{[\text{Ag}_4(\text{C}_{18}\text{N}_6\text{H}_{12})_2(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)_4](\text{H}_2\text{O})\}$  (2)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0882(7)	0,0507(4)	0,0465(4)	-0,0123(3)	-0,0106(4)	-0,0177(4)
Ag2	0,0976(8)	0,0661(5)	0,0338(4)	0,0015(3)	-0,0196(4)	-0,0082(4)
Ag3	0,0983(9)	0,0484(5)	0,1099(9)	-0,0105(5)	-0,0219(6)	-0,0145(5)
Ag4	0,1556(4)	0,1264(1)	0,0520(6)	-0,0173(6)	-0,0342(7)	0,0092(9)
N1	0,054(5)	0,035(3)	0,029(3)	-0,003(3)	-0,012(3)	0,000(3)
N2	0,064(6)	0,047(4)	0,031(3)	-0,002(3)	-0,012(3)	-0,003(3)
N3	0,065(6)	0,039(4)	0,032(3)	-0,006(3)	-0,014(3)	0,003(3)
N4	0,071(6)	0,057(4)	0,028(3)	-0,005(3)	-0,014(3)	0,004(4)
N5	0,063(6)	0,052(5)	0,050(5)	0,001(4)	-0,005(4)	0,002(4)
N6	0,052(5)	0,044(4)	0,038(4)	-0,004(3)	-0,013(3)	-0,002(3)
N7	0,051(5)	0,044(4)	0,044(4)	0,004(3)	-0,008(3)	0,003(3)
N8	0,062(5)	0,038(4)	0,045(4)	-0,001(3)	-0,007(4)	-0,005(3)
N9	0,053(5)	0,049(4)	0,052(4)	-0,011(3)	-0,020(4)	0,003(3)
N10	0,054(5)	0,041(4)	0,053(5)	-0,012(3)	-0,008(4)	-0,004(3)
N11	0,084(7)	0,055(5)	0,062(6)	-0,017(4)	-0,032(5)	0,002(4)
N12	0,049(5)	0,043(4)	0,062(5)	0,009(4)	-0,004(4)	-0,005(3)
O1	0,092(6)	0,049(4)	0,045(4)	-0,007(3)	-0,024(4)	-0,020(3)
O2	0,114(8)	0,049(4)	0,106(7)	0,021(5)	-0,049(6)	-0,017(4)
O3	0,109(7)	0,071(5)	0,041(4)	0,002(3)	-0,022(4)	-0,015(4)
O4	0,087(6)	0,067(5)	0,054(4)	-0,025(4)	-0,016(4)	0,005(4)
O5	0,103(8)	0,129(9)	0,059(5)	-0,030(5)	-0,018(5)	-0,023(6)
O6	0,116(8)	0,081(5)	0,033(4)	0,000(3)	-0,020(4)	0,002(5)

O7	0,189(13)	0,128(9)	0,039(5)	-0,007(5)	-0,018(6)	-0,025(8)
O8	0,163(13)	0,097(9)	0,162(13)	-0,031(8)	-0,086(10)	0,030(8)
O9	0,091(6)	0,058(4)	0,050(4)	0,003(3)	-0,023(4)	-0,014(4)
F1	0,114(6)	0,109(6)	0,055(4)	-0,026(4)	-0,033(4)	-0,023(5)
F2	0,086(6)	0,105(6)	0,102(6)	-0,038(5)	-0,008(4)	-0,034(5)
F3	0,255(13)	0,058(4)	0,050(4)	0,002(3)	-0,022(6)	-0,013(6)
F4	0,187(10)	0,094(6)	0,051(4)	-0,013(4)	-0,038(5)	-0,044(6)
F5	0,096(6)	0,078(5)	0,135(8)	-0,049(5)	-0,036(5)	0,023(4)
F6	0,084(6)	0,132(7)	0,074(5)	-0,043(5)	-0,002(4)	0,020(5)
F7	0,128(8)	0,076(5)	0,182(1)	-0,062(6)	-0,069(7)	0,034(5)
F8	0,125(8)	0,100(6)	0,166(1)	-0,054(6)	-0,102(7)	0,011(5)
F9	0,125(10)	0,191(13)	0,225(2)	-0,134(1)	-0,068(1)	0,057(9)
F10	0,096(9)	0,41(3)	0,267(2)	-0,26(2)	-0,042(1)	-0,019(2)
F11	0,170(10)	0,071(5)	0,109(7)	0,026(5)	-0,019(7)	-0,025(5)
F12	0,29(2)	0,27(2)	0,057(7)	0,004(9)	0,003(9)	0,011(2)
C1	0,045(5)	0,045(4)	0,027(4)	0,000(3)	-0,009(3)	0,000(3)
C2	0,043(6)	0,051(5)	0,045(5)	-0,006(4)	-0,009(4)	-0,003(4)
C3	0,063(7)	0,041(4)	0,045(5)	-0,005(4)	-0,022(4)	0,004(4)
C4	0,046(6)	0,045(5)	0,056(6)	-0,012(4)	-0,008(4)	0,004(4)
C5	0,047(6)	0,039(4)	0,041(4)	-0,005(3)	-0,020(4)	0,000(3)
C6	0,051(6)	0,052(5)	0,049(5)	0,003(4)	-0,011(4)	-0,002(4)
C7	0,041(6)	0,044(4)	0,056(5)	-0,011(4)	-0,012(4)	0,005(4)
C8	0,042(5)	0,046(4)	0,032(4)	-0,003(3)	-0,011(3)	-0,004(3)
C9	0,050(6)	0,045(4)	0,029(4)	-0,001(3)	-0,012(3)	0,000(4)
C10	0,042(5)	0,041(4)	0,033(4)	-0,003(3)	-0,010(3)	0,000(3)
C11	0,044(6)	0,046(5)	0,060(6)	-0,006(4)	-0,013(4)	0,002(4)
C12	0,060(6)	0,058(5)	0,027(4)	-0,008(4)	-0,010(4)	-0,001(4)
C13	0,071(7)	0,053(5)	0,036(5)	-0,001(4)	-0,007(4)	-0,003(5)
C14	0,060(8)	0,061(7)	0,089(9)	0,011(6)	-0,005(6)	0,006(5)
C15	0,051(6)	0,040(4)	0,037(4)	0,001(3)	-0,011(4)	-0,001(4)
C16	0,058(7)	0,043(5)	0,059(6)	-0,001(4)	-0,019(5)	-0,003(4)
C17	0,056(7)	0,051(5)	0,043(5)	0,009(4)	0,005(4)	-0,003(4)
C18	0,086(8)	0,046(5)	0,038(5)	-0,010(4)	-0,016(5)	-0,002(5)
C19	0,079(8)	0,058(6)	0,041(5)	-0,011(4)	-0,027(5)	-0,002(5)
C20	0,085(8)	0,045(5)	0,043(5)	-0,001(4)	-0,035(5)	-0,002(5)
C21	0,058(7)	0,060(6)	0,049(5)	-0,013(4)	-0,007(5)	-0,001(5)
C22	0,074(7)	0,059(5)	0,036(4)	-0,018(4)	-0,019(4)	0,000(5)
C23	0,050(6)	0,058(6)	0,051(5)	-0,010(4)	-0,009(4)	0,001(4)
C24	0,056(8)	0,063(7)	0,075(8)	0,016(6)	0,008(6)	-0,001(5)
C25	0,093(9)	0,070(7)	0,034(5)	-0,013(4)	-0,032(5)	0,016(6)
C26	0,105(10)	0,046(5)	0,056(6)	-0,009(5)	-0,026(6)	0,000(5)
C27	0,063(7)	0,036(4)	0,066(6)	0,002(4)	-0,013(5)	-0,014(4)
C28	0,081(9)	0,064(6)	0,058(6)	-0,001(5)	-0,033(6)	-0,009(6)
C29	0,078(8)	0,058(6)	0,052(6)	-0,014(5)	-0,010(5)	0,001(5)
C30	0,075(8)	0,051(6)	0,087(9)	-0,014(6)	-0,018(6)	-0,017(5)

C31	0,060(7)	0,051(5)	0,077(8)	-0,015(5)	-0,024(6)	0,008(5)
C32	0,090(9)	0,072(7)	0,050(6)	-0,030(5)	-0,025(6)	0,010(6)
C33	0,060(7)	0,060(6)	0,064(6)	-0,007(5)	-0,017(5)	-0,010(5)
C34	0,045(6)	0,044(4)	0,042(5)	-0,006(4)	-0,002(4)	0,004(4)
C35	0,087(1)	0,085(8)	0,036(5)	-0,008(5)	-0,005(5)	0,015(7)
C36	0,057(8)	0,058(7)	0,133(3)	-0,008(8)	-0,015(8)	-0,001(5)
C37	0,067(7)	0,039(4)	0,043(5)	-0,006(4)	-0,015(4)	-0,010(4)
C38	0,067(7)	0,063(6)	0,036(4)	0,000(4)	-0,020(4)	-0,002(5)
C39	0,069(9)	0,081(8)	0,056(7)	0,012(6)	0,004(6)	0,014(6)
C40	0,069(1)	0,132(3)	0,057(8)	-0,022(8)	-0,007(6)	0,002(9)
C41	0,062(8)	0,083(8)	0,047(6)	-0,006(5)	-0,012(5)	0,002(6)
C42	0,101(11)	0,068(7)	0,072(8)	-0,028(6)	-0,038(7)	0,010(7)
C43	0,110(12)	0,062(7)	0,096(10)	-0,027(7)	-0,049(9)	0,010(7)
C44	0,104(12)	0,126(1)	0,069(8)	-0,018(8)	-0,056(8)	0,002(9)

Fortsetzung von Tabelle 6.55

**Tabelle 6.56:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)]\text{NO}_3\}$  (**3**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,20559(1)	0,61914(4)	0,89910(4)	0,0561(3)
O1	0,0106(9)	0,2963(5)	0,7204(5)	0,0612(2)
O2	0,1254(1)	0,4626(5)	0,6919(6)	0,0642(5)
O3	0,0771(9)	0,4122(5)	0,8851(4)	0,0597(4)
N1	0,0695(8)	0,3904(5)	0,7647(5)	0,0413(3)
N2	0,4015(8)	0,6251(4)	1,1080(4)	0,0355(1)
N3	0,3705(1)	0,4323(5)	1,1401(5)	0,0472(5)
N4	0,4726(3)	0,6628(7)	1,5023(5)	0,0529(2)
N5	-0,0026(9)	0,7574(5)	0,7989(4)	0,0380(2)
N6	0,4868(1)	0,8116(5)	1,0886(5)	0,0508(6)
N7	0,4208(9)	0,5466(5)	1,3236(4)	0,0402(3)
C1	0,4605(1)	0,7258(5)	1,1656(5)	0,0355(2)
C2	0,3977(1)	0,5376(5)	1,1930(5)	0,0352(1)
C3	0,4630(1)	0,6518(6)	1,3712(5)	0,0369(1)
H1	0,503(12)	0,598(7)	1,559(8)	0,05(2)
H2	0,313(8)	0,418(5)	1,056(5)	0,016(1)
H3	0,522(1)	0,877(6)	1,136(6)	0,034(6)
H4	0,304(1)	0,382(7)	1,199(9)	0,07(3)
H5	0,478(1)	0,807(7)	1,003(8)	0,06(2)
H6	0,483(1)	0,714(6)	1,521(7)	0,03(2)

**Tabelle 6.57:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)]\text{NO}_3\}$  (3)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0830(5)	0,0436(3)	0,0304(2)	-0,0008(2)	-0,0169(2)	0,0082(3)
O1	0,077(4)	0,050(3)	0,053(3)	-0,017(2)	0,004(3)	-0,007(3)
O2	0,076(4)	0,057(3)	0,066(3)	0,019(3)	0,028(3)	0,008(3)
O3	0,065(3)	0,075(4)	0,036(2)	-0,012(2)	0,002(2)	-0,001(3)
N1	0,044(3)	0,043(3)	0,035(2)	-0,008(2)	0,003(2)	0,007(3)
N2	0,045(3)	0,035(3)	0,0246(8)	0,0000(9)	0,0014(2)	-0,004(3)
N3	0,072(4)	0,039(3)	0,027(2)	0,001(2)	0,000(3)	-0,005(3)
N4	0,087(5)	0,045(4)	0,023(2)	-0,005(3)	0,003(3)	0,000(4)
N5	0,049(3)	0,041(3)	0,0215(9)	-0,0007(9)	0,001(2)	0,000(3)
N6	0,077(5)	0,045(3)	0,026(2)	0,001(2)	0,000(3)	-0,007(3)
N7	0,057(4)	0,040(3)	0,022(2)	-0,0024(9)	0,003(2)	0,000(3)
C1	0,046(4)	0,038(3)	0,021(2)	0,004(2)	0,001(2)	-0,003(3)
C2	0,039(3)	0,040(3)	0,026(2)	0,002(2)	0,005(2)	0,006(3)
C3	0,045(4)	0,044(3)	0,021(2)	0,001(2)	0,005(2)	0,005(3)

**Tabelle 6.58:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  ( $10^{-20} \text{ m}^2$ ) von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{ClO}_4$  (4)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,25632(5)	0,53920(3)	0,254370(1)	0,03094(2)
Cl1	0,87771(1)	-0,07300(1)	0,25568(4)	0,02914(1)
O1	0,6030(6)	-0,1159(4)	0,23081(15)	0,0435(6)
O2	1,0531(8)	-0,0089(7)	0,20302(18)	0,0693(1)
O3	0,9172(8)	-0,2378(5)	0,2752(2)	0,0644(9)
O4	0,9348(7)	0,0724(6)	0,31742(7)	0,0670(1)
N1	0,4287(5)	0,5933(3)	0,36331(2)	0,0225(5)
N2	0,3472(7)	0,8786(4)	0,40011(1)	0,0314(6)
N3	0,6517(6)	0,8136(3)	0,46828(3)	0,0256(5)
N4	0,7413(5)	0,5199(3)	0,43572(1)	0,0233(5)
N5	0,9586(7)	0,7384(4)	0,53307(4)	0,0314(6)
N6	0,5202(7)	0,3104(4)	0,33642(4)	0,0301(6)
N7	0,0893(6)	0,4250(4)	0,14586(2)	0,0257(5)
N8	-0,2587(6)	0,1885(4)	0,06851(3)	0,0284(5)
N9	0,1559(6)	0,3444(4)	0,02241(2)	0,0282(5)
N10	0,4796(7)	0,5770(5)	0,09703(6)	0,0372(7)
N11	-0,1783(7)	0,1068(5)	-0,04746(5)	0,0403(8)

N12	-0,3242(7)	0,2782(5)	0,18511(2)	0,0361(7)
C1	0,4769(6)	0,7589(4)	0,41091(2)	0,0226(5)
C2	0,5633(6)	0,4792(4)	0,38037(1)	0,0218(5)
C3	0,7820(6)	0,6906(4)	0,47771(1)	0,0222(5)
C4	-0,1592(7)	0,2975(4)	0,13162(1)	0,0264(6)
C5	0,2376(6)	0,4473(4)	0,08806(1)	0,0258(6)
C6	-0,0894(7)	0,2159(4)	0,01606(1)	0,0273(6)
H1	1,038(1)	0,671(8)	0,538(3)	0,046(3)
H2	1,015(1)	0,866(8)	0,565(3)	0,051(3)
H3	0,351(1)	0,966(8)	0,429(3)	0,037(2)
H4	0,252(9)	0,856(6)	0,367(2)	0,027(1)
H5	0,573(8)	0,232(6)	0,3490(2)	0,022(9)
H6	-0,323(2)	0,039(8)	-0,054(3)	0,051(4)
H7	0,535(9)	0,650(7)	0,131(2)	0,032(1)
H8	0,568(1)	0,603(7)	0,064(3)	0,038(1)
H9	-0,476(1)	0,185(7)	0,179(2)	0,040(1)
H10	0,371(9)	0,253(6)	0,316(2)	0,027(9)
H11	-0,080(9)	0,114(6)	-0,083(2)	0,034(1)
H12	-0,280(1)	0,323(8)	0,223(3)	0,045(1)

Fortsetzung von Tabelle 6.58

**Tabelle 6.59:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2]\text{ClO}_4$  (**4**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,03483(2)	0,03562(1)	0,01703(1)	0,00021(9)	-0,00592(9)	0,00648(1)
Cl1	0,0275(4)	0,0296(4)	0,0249(3)	-0,0013(3)	-0,0027(3)	0,0051(3)
O1	0,0318(1)	0,0416(1)	0,0502(1)	0,0037(1)	-0,0131(1)	0,0050(1)
O2	0,056(2)	0,100(3)	0,0546(2)	0,0319(2)	0,0215(4)	0,019(2)
O3	0,051(2)	0,0543(2)	0,098(3)	0,0277(2)	0,0023(3)	0,0239(3)
O4	0,053(2)	0,075(2)	0,0511(1)	-0,0321(2)	-0,0134(4)	0,0125(6)
N1	0,0265(1)	0,0220(1)	0,0156(1)	0,0002(8)	-0,0024(4)	0,0051(9)
N2	0,0393(2)	0,0330(4)	0,0256(1)	-0,0005(1)	-0,0066(1)	0,0204(2)
N3	0,0328(2)	0,0206(1)	0,0217(1)	-0,0026(8)	-0,0050(9)	0,0123(1)
N4	0,0267(1)	0,0218(1)	0,0212(1)	-0,0010(8)	-0,0020(9)	0,0104(9)
N5	0,0386(2)	0,0269(3)	0,0279(1)	-0,0055(1)	-0,0127(1)	0,0156(2)
N6	0,0365(2)	0,0234(2)	0,0258(1)	-0,0061(1)	-0,0060(1)	0,0089(1)
N7	0,0274(1)	0,0288(2)	0,0162(1)	-0,0004(9)	-0,0021(9)	0,0050(1)
N8	0,0234(1)	0,0344(3)	0,0204(1)	-0,0006(9)	-0,0006(9)	0,0026(1)
N9	0,0265(1)	0,0313(3)	0,0183(1)	0,0000(9)	-0,0003(9)	0,0000(1)
N10	0,0337(1)	0,0380(2)	0,0229(3)	-0,0040(1)	0,0001(1)	-0,0075(2)

N11	0,0328(2)	0,0487(2)	0,0226(3)	-0,0043(2)	0,0002(1)	-0,0050(14)
N12	0,0322(2)	0,0466(2)	0,0221(2)	0,0022(1)	0,0050(1)	0,0044(13)
C1	0,0279(2)	0,0219(1)	0,0178(1)	0,0032(9)	0,0013(1)	0,0081(10)
C2	0,0248(1)	0,0207(1)	0,0172(3)	0,0009(9)	0,0021(9)	0,0045(10)
C3	0,0247(1)	0,0207(1)	0,0203(2)	0,0017(9)	0,0011(9)	0,0070(10)
C4	0,0281(2)	0,0286(1)	0,0203(2)	0,0033(1)	-0,0007(1)	0,0066(11)
C5	0,0286(1)	0,0247(1)	0,0204(2)	0,0031(1)	-0,0016(1)	0,0040(11)
C6	0,0275(2)	0,0272(1)	0,0222(3)	0,0020(1)	-0,0009(1)	0,0032(11)

Fortsetzung von Tabelle 6.59

**Tabelle 6.60:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)\}$  (5)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,97244(1)	0,01275(9)	0,24097(8)	0,0363(3)
O1	0,7268(9)	0,2519(9)	0,1097(7)	0,058(2)
O2	0,7962(8)	0,1890(8)	0,2922(7)	0,0521(2)
F1	0,5136(9)	0,3068(10)	0,2816(9)	0,102(3)
F2	0,5831(1)	0,4664(9)	0,1955(9)	0,102(3)
F3	0,7297(3)	0,4693(2)	0,3769(9)	0,143(5)
C1	0,8987(9)	-0,1865(9)	0,4140(8)	0,0208(2)
C2	1,1802(1)	0,1105(9)	0,0888(8)	0,0231(2)
C3	1,1767(1)	0,3364(1)	0,0306(9)	0,031(2)
C4	1,1448(1)	0,3308(9)	0,2131(8)	0,0242(2)
C5	0,6408(2)	0,3771(1)	0,2685(1)	0,038(2)
C6	0,6753(9)	-0,1653(1)	0,4630(8)	0,0246(2)
C7	0,6641(1)	-0,1647(1)	0,2682(8)	0,027(2)
C8	0,7289(1)	0,2599(1)	0,2162(1)	0,032(2)
N1	1,1474(8)	0,1748(7)	0,1921(7)	0,0214(5)
N2	0,5837(8)	-0,1580(9)	0,3479(7)	0,0317(2)
N3	1,2007(8)	-0,0398(8)	0,0709(7)	0,0298(7)
H3A	1,2215	-0,0852	0,0064	0,040(1)
H3B	1,1929	-0,0905	0,1239	0,040(1)
N4	1,1933(8)	0,1844(7)	0,0046(7)	0,0249(7)
N5	1,1549(9)	0,4153(8)	0,1334(7)	0,0316(7)
N6	0,8237(8)	-0,1694(8)	0,2987(7)	0,0239(6)
N7	1,0509(8)	-0,2090(8)	0,4445(7)	0,0322(8)
H7A	1,0976	-0,2122	0,3908	0,038(1)
H7B	1,1027	-0,2205	0,5178	0,038(1)
N8	0,8319(8)	-0,1822(8)	0,5015(7)	0,0254(1)
N9	1,1280(9)	0,4040(8)	0,3196(7)	0,040(2)
H9A	1,1240	0,5028	0,3355	0,040(1)
H9B	1,1212	0,3526	0,3724	0,040(1)
N10	0,6041(9)	-0,1551(9)	0,5470(8)	0,043(2)
H10A	0,5042	-0,1445	0,5258	0,038(1)

H10B	0,658	-0,1591	0,6224	0,038(1)
N11	1,1817(10)	0,4127(9)	-0,0537(8)	0,045(2)
H11A	1,1710	0,5097	-0,041	0,040(1)
H11B	1,1956	0,3653	-0,121	0,040(1)
N12	0,5817(8)	-0,1622(1)	0,1508(8)	0,043(2)
H12A	0,4803	-0,1564	0,1276	0,038(1)
H12B	0,6295	-0,1663	0,0978	0,038(1)
O3	0,2298(7)	-0,2436(7)	0,2542(6)	0,0330(1)

Fortsetzung von Tabelle 6.60

**Tabelle 6.61:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)\}$  (**5**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0417(4)	0,0412(4)	0,0436(5)	0,0248(3)	0,0282(4)	0,0133(3)
O1	0,084(5)	0,077(5)	0,024(5)	0,016(4)	0,025(4)	0,048(4)
O2	0,066(5)	0,068(5)	0,037(5)	0,027(4)	0,022(4)	0,039(4)
F1	0,081(5)	0,130(7)	0,159(9)	0,077(7)	0,094(6)	0,046(5)
F2	0,149(7)	0,101(6)	0,141(8)	0,087(6)	0,103(6)	0,099(6)
F3	0,163(9)	0,107(7)	0,089(7)	-0,057(6)	0,007(7)	0,058(7)
C1	0,019(4)	0,028(4)	0,017(5)	0,010(4)	0,007(4)	0,004(3)
C2	0,031(5)	0,023(4)	0,021(5)	0,009(4)	0,016(4)	0,008(4)
C3	0,038(5)	0,028(5)	0,030(6)	0,008(4)	0,015(4)	0,008(4)
C4	0,031(5)	0,023(4)	0,022(5)	0,010(4)	0,013(4)	0,010(4)
C5	0,047(6)	0,028(5)	0,048(7)	0,008(5)	0,029(5)	0,013(4)
C6	0,023(5)	0,038(5)	0,019(6)	0,014(4)	0,012(4)	0,006(4)
C7	0,027(5)	0,036(5)	0,022(6)	0,012(4)	0,010(4)	0,007(4)
C8	0,035(5)	0,036(5)	0,025(6)	0,006(4)	0,011(4)	0,018(4)
N1	0,032(4)	0,020(4)	0,015(4)	0,007(3)	0,010(3)	0,008(3)
N2	0,023(4)	0,054(5)	0,024(5)	0,019(4)	0,011(3)	0,011(3)
N3	0,039(4)	0,035(4)	0,023(5)	0,010(3)	0,015(3)	0,019(3)
N4	0,035(4)	0,025(4)	0,020(5)	0,010(3)	0,014(3)	0,010(3)
N5	0,040(4)	0,032(4)	0,030(5)	0,016(4)	0,016(4)	0,013(3)
N6	0,020(4)	0,039(4)	0,017(4)	0,015(3)	0,007(3)	0,010(3)
N7	0,028(4)	0,055(5)	0,024(5)	0,024(4)	0,011(3)	0,018(4)
N8	0,024(4)	0,037(4)	0,022(5)	0,014(3)	0,011(3)	0,014(3)
N9	0,069(6)	0,026(4)	0,026(5)	0,006(4)	0,021(4)	0,011(4)
N10	0,043(5)	0,077(6)	0,034(6)	0,030(5)	0,028(4)	0,029(4)
N11	0,080(6)	0,037(5)	0,045(6)	0,028(4)	0,040(5)	0,026(4)
N12	0,020(4)	0,086(6)	0,026(5)	0,028(5)	0,006(3)	0,010(4)



**Tabelle 6.62:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  $\{\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2\}\text{BF}_4(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2\}$  (6)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,38774(3)	-0,09921(2)	1,217994(4)	0,02488(9)
C1	0,2590(4)	0,0961(3)	1,42683(2)	0,0242(6)
C2	-0,2636(4)	-0,5499(3)	1,54933(2)	0,0229(6)
C3	0,4913(4)	0,2596(3)	0,98989(2)	0,0213(6)
C4	0,3426(4)	0,1971(3)	1,11739(2)	0,0194(5)
C5	0,5976(4)	0,0407(3)	1,06553(2)	0,0183(5)
C6	0,4381(4)	-0,3921(3)	1,33130(2)	0,0220(6)
C7	0,1764(4)	-0,2304(3)	1,37311(2)	0,0213(6)
C8	0,5146(4)	-0,0640(3)	1,38325(2)	0,0213(6)
C9	0,8688(4)	0,3018(3)	1,05213(2)	0,0210(6)
C10	0,2284(3)	0,0079(3)	1,49874(2)	0,0151(5)
C11	0,7023(4)	0,2472(3)	1,17562(2)	0,0215(6)
C12	0,9489(4)	0,0823(3)	1,13007(2)	0,0201(5)
B1	0,0363(5)	-0,4272(4)	1,2402(2)	0,0249(7)
F1	0,2162(3)	-0,4478(2)	1,20812(1)	0,0375(5)
F2	-0,0599(3)	-0,2879(2)	1,22447(2)	0,0577(7)
F3	0,0256(3)	-0,4823(3)	1,32545(1)	0,0560(7)
F4	-0,0353(3)	-0,4934(3)	1,19796(1)	0,0509(6)
N1	0,3989(3)	0,0662(3)	1,36530(2)	0,0240(5)
N2	0,5591(3)	0,2852(3)	1,23332(2)	0,0261(6)
H2A	0,4873	0,3697	1,2261	0,043(3)
H2B	0,5395	0,2251	1,2774	0,043(3)
N3	0,1353(4)	0,2244(3)	1,41303(2)	0,0357(7)
H3A	0,0423	0,2462	1,4495	0,043(3)
H3B	0,1496	0,2842	1,3677	0,043(3)
N4	0,6595(3)	-0,1003(3)	1,32531(2)	0,0270(6)
H4A	0,735	-0,1834	1,3332	0,043(3)
H4B	0,6761	-0,0402	1,2806	0,043(3)
N5	0,8105(3)	0,1137(3)	1,19115(2)	0,0215(5)
N6	0,3493(4)	-0,1205(3)	1,50649(2)	0,0323(6)
N7	0,1428(3)	-0,3212(3)	1,44214(2)	0,0233(5)
N8	0,7250(3)	0,3464(3)	1,10822(2)	0,0226(5)
N9	0,0587(4)	-0,1013(3)	1,36112(2)	0,0265(6)
H9A	-0,0348	-0,0793	1,3973	0,044(4)
H9B	0,0765	-0,0403	1,3172	0,044(4)
N10	1,0665(3)	-0,0491(3)	1,14206(16)	0,0241(5)
H10A	1,1578	-0,0725	1,1049	0,043(3)
H10B	1,0499	-0,1091	1,1868	0,043(3)
N11	0,6223(3)	0,1344(2)	0,99605(16)	0,0209(5)
N12	0,2109(3)	0,2270(3)	1,18182(17)	0,0257(5)
H12A	0,1338	0,3094	1,1784	0,044(4)
H12B	0,204	0,1637	1,2263	0,044(4)
N13	0,5052(4)	0,3545(3)	0,91893(17)	0,0291(6)
H13A	0,4259	0,4361	0,9123	0,044(4)
H13B	0,5935	0,3339	0,88	0,044(4)

N14	0,9837(3)	0,1698(3)	1,05893(2)	0,0221(5)
N15	0,3229(4)	-0,2159(3)	1,57556(4)	0,0282(6)
H15A	0,2313	-0,1934	1,6127	0,043(3)
H15B	0,3977	-0,2992	1,5826	0,043(3)
N16	0,4153(3)	-0,4911(3)	1,39677(2)	0,0243(5)
N17	0,4973(3)	-0,1632(3)	1,45163(2)	0,0222(5)
N18	0,7201(3)	-0,0875(3)	1,07408(1)	0,0236(5)
H18A	0,8099	-0,1065	1,0356	0,044(4)
H18B	0,7085	-0,1505	1,1180	0,044(4)
N19	0,3241(3)	-0,2603(2)	1,31463(1)	0,0211(5)
N20	0,4579(3)	0,0646(2)	1,12724(1)	0,0202(5)
N21	0,3501(3)	0,2977(3)	1,04879(2)	0,0217(5)
N22	0,8978(4)	0,3947(3)	0,98323(2)	0,0306(6)
H22A	0,826	0,4791	0,9761	0,043(3)
H22B	0,9884	0,3702	0,9459	0,043(3)
N23	0,5892(3)	-0,4253(3)	1,27708(2)	0,0296(6)
H23A	0,666	-0,5078	1,2857	0,044(4)
H23B	0,609	-0,3639	1,2338	0,044(4)
N24	-0,2337(4)	-0,4545(3)	1,48307(2)	0,0311(6)
H24A	-0,1395	-0,4759	1,4472	0,056(1)
H24B	-0,3086	-0,3711	1,4760	0,056(1)

Fortsetzung Tabelle 6.62

**Tabelle 6.63:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $\{\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2\}\text{BF}_4(\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6)_2$  (**6**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,02681(3)	0,01941(2)	0,02244(3)	-0,00039(8)	0,00687(8)	-0,00768(8)
C1	0,0235(4)	0,0221(4)	0,0220(4)	-0,0036(1)	0,0027(1)	-0,0047(1)
C2	0,0200(3)	0,0214(4)	0,0230(4)	-0,0019(1)	0,0027(1)	-0,0058(1)
C3	0,0177(3)	0,0198(3)	0,0224(4)	-0,0023(1)	0,0009(1)	-0,0042(1)
C4	0,0177(2)	0,0185(2)	0,0223(3)	-0,0050(1)	0,0013(1)	-0,0073(1)
C5	0,0162(2)	0,0188(3)	0,0197(3)	-0,0033(1)	-0,0001(1)	-0,0067(1)
C6	0,0192(3)	0,0226(4)	0,0212(3)	-0,0037(1)	0,0039(1)	-0,0066(1)
C7	0,0211(3)	0,0205(3)	0,0208(3)	-0,0043(1)	0,0029(1)	-0,0072(1)
C8	0,0192(3)	0,0223(4)	0,0207(3)	-0,0043(1)	0,0002(1)	-0,0059(1)
C9	0,0177(1)	0,0211(3)	0,0207(3)	-0,0024(1)	-0,0003(1)	-0,0042(1)
C10	0,0139(1)	0,0132(1)	0,0126(1)	-0,0018(9)	0,0032(9)	-0,0007(9)
C11	0,0201(1)	0,0214(3)	0,0220(3)	-0,0043(1)	-0,0001(1)	-0,0066(1)
C12	0,0163(1)	0,0208(3)	0,0215(3)	-0,0039(1)	-0,0008(1)	-0,0049(1)
B1	0,0223(5)	0,0216(5)	0,0255(6)	-0,0031(3)	0,0037(3)	-0,0050(2)
F1	0,0236(9)	0,0473(2)	0,0376(1)	-0,0100(9)	0,0056(8)	-0,0101(8)
F2	0,0447(3)	0,0238(1)	0,0815(2)	0,0030(1)	0,0125(1)	-0,0024(9)
F3	0,0516(4)	0,0711(2)	0,0298(2)	0,0061(1)	0,0044(1)	-0,0170(3)
F4	0,0354(2)	0,0601(5)	0,0657(2)	-0,0358(3)	0,0103(1)	-0,0177(1)
N1	0,0250(2)	0,0198(1)	0,0210(2)	-0,0027(9)	0,0048(1)	-0,0043(1)

N2	0,0262(3)	0,0213(2)	0,0216(2)	-0,0023(1)	0,0087(1)	-0,0037(1)
N3	0,0355(5)	0,0237(3)	0,0265(2)	0,0014(1)	0,0109(1)	0,0043(1)
N4	0,0232(2)	0,0232(2)	0,0262(1)	-0,0022(1)	0,0070(1)	-0,0040(1)
N5	0,0194(1)	0,0206(2)	0,0200(1)	-0,0020(9)	0,0027(9)	-0,0048(9)
N6	0,0317(4)	0,0314(5)	0,0310(1)	-0,0060(2)	0,0012(2)	-0,0094(1)
N7	0,0218(2)	0,0195(2)	0,0222(1)	-0,0022(9)	0,0054(9)	-0,0043(9)
N8	0,0201(1)	0,0198(1)	0,0224(2)	-0,0031(9)	0,0035(9)	-0,0036(9)
N9	0,0259(2)	0,0192(2)	0,0245(2)	-0,0026(2)	0,0081(1)	-0,0022(1)
N10	0,0196(1)	0,0194(2)	0,0248(2)	-0,0005(1)	0,0041(9)	-0,0019(9)
N11	0,0169(1)	0,0180(1)	0,0227(2)	-0,0029(9)	0,0039(9)	-0,0034(9)
N12	0,0260(3)	0,0222(2)	0,0245(2)	-0,0075(1)	0,0080(1)	-0,0059(1)
N13	0,0258(3)	0,0211(2)	0,0261(3)	0,0018(1)	0,0080(1)	-0,0004(1)
N14	0,0191(1)	0,0205(2)	0,0229(2)	-0,0035(9)	0,0038(9)	-0,0054(9)
N15	0,0261(3)	0,0225(2)	0,0260(3)	0,0001(1)	0,0071(1)	-0,0043(1)
N16	0,0204(1)	0,0208(2)	0,0230(2)	-0,0004(1)	0,0050(1)	-0,0027(9)
N17	0,0199(1)	0,0195(1)	0,0216(2)	-0,0012(9)	0,0021(9)	-0,0039(9)
N18	0,0204(1)	0,0184(1)	0,0243(2)	-0,0019(9)	0,0057(1)	-0,0028(9)
N19	0,0201(1)	0,0189(1)	0,0203(1)	-0,0018(9)	0,0052(9)	-0,0071(9)
N20	0,0189(1)	0,0186(1)	0,0200(1)	-0,0031(9)	0,0036(9)	-0,0065(9)
N21	0,0191(1)	0,0186(1)	0,0235(2)	-0,0031(9)	0,0025(9)	-0,0045(9)
N22	0,0288(3)	0,0202(2)	0,0289(4)	0,0010(1)	0,0096(1)	-0,0017(1)
N23	0,0214(2)	0,0244(3)	0,0306(4)	-0,0007(1)	0,0096(1)	-0,0020(1)
N24	0,0278(3)	0,0233(3)	0,0285(3)	0,0021(1)	0,0123(1)	-0,0044(1)

Fortsetzung Tabelle 6.63

**Tabelle 6.64:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{NO}_3$  (7)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Ag01	0,51599(5)	0,15794(6)	0,10491(4)	0,0689(3)
O1	0,2906(5)	0,0630(6)	0,0557(4)	0,104(2)
O2	0,2860(6)	-0,0623(7)	-0,0488(6)	0,108(3)
O3	0,4051(1)	0,0348(1)	-0,0418(1)	0,309(1)
N1	0,4220(4)	0,1361(5)	0,4163(3)	0,0364(5)
N2	0,3271(8)	0,0123(9)	-0,0083(6)	0,084(3)
N3	0,6154(4)	0,1163(4)	0,4199(3)	0,0325(5)
N4	0,6990(4)	0,0982(4)	0,2738(3)	0,0490(2)
H4A	0,7605	0,0934	0,3081	0,083(2)
H4B	0,6974	0,0946	0,2097	0,083(4)
N5	0,4144(5)	0,4045(5)	-0,1049(4)	0,0402(2)
N6	0,6078(5)	0,3939(5)	-0,1157(4)	0,0509(2)
N7	0,3260(4)	0,1340(5)	0,2649(3)	0,061(2)
H7A	0,3231	0,1316	0,2007	0,083(1)
H7B	0,2666	0,14	0,2959	0,083(4)
N8	0,3296(5)	0,2937(5)	-0,0046(4)	0,059(2)
H8A	0,3296	0,2443	0,0375	0,065(2)

H8B	0,2688	0,3218	-0,0252	0,065(2)
N9	0,7034(5)	0,2803(5)	-0,0172(4)	0,074(2)
H9A	0,7078	0,2331	0,0274	0,065(1)
H9B	0,762	0,3025	-0,0427	0,065(1)
N10	0,5113(4)	0,1195(4)	0,2648(3)	0,0336(1)
N11	0,5177(5)	0,2833(5)	-0,0060(3)	0,0464(2)
C1	0,4079(7)	0,5739(7)	-0,2348(6)	0,064(3)
H1	0,3591	0,5781	-0,1841	0,068(1)
C2	0,6074(5)	0,1112(4)	0,3194(4)	0,0280(2)
C3	0,5262(6)	0,1355(5)	0,5744(4)	0,0351(2)
C4	0,5206(6)	0,1292(5)	0,4629(4)	0,0334(2)
C5	0,4243(6)	0,3270(7)	-0,0382(4)	0,041(2)
C6	0,6069(6)	0,3188(6)	-0,0465(4)	0,050(2)
C7	0,5521(9)	0,5649(7)	-0,3858(6)	0,082(4)
H7	0,602	0,5648	-0,4357	0,068(1)
C8	0,4227(5)	0,1286(6)	0,3162(4)	0,035(2)
C9	0,4971(6)	0,5071(7)	-0,2244(5)	0,048(2)
C10	0,5100(7)	0,4297(6)	-0,1410(4)	0,042(2)
C11	0,5378(9)	0,1411(8)	0,7821(5)	0,073(3)
H11	0,5418	0,1431	0,8516	0,078(1)
C12	0,6231(7)	0,1164(6)	0,6276(4)	0,058(3)
H12	0,6854	0,0996	0,5944	0,078(1)
C13	0,5695(7)	0,5034(8)	-0,3016(6)	0,076(3)
H13	0,6295	0,4596	-0,2967	0,068(1)
C14	0,6285(8)	0,1221(7)	0,7326(5)	0,078(3)
H14	0,6955	0,1127	0,7681	0,078(1)
C15	0,4634(9)	0,6238(7)	-0,3940(6)	0,072(3)
H15	0,449	0,6602	-0,4528	0,068(1)
C16	0,4369(7)	0,1540(9)	0,6254(5)	0,090(3)
H16	0,3701	0,1653	0,5903	0,078(1)
C17	0,3913(8)	0,6330(7)	-0,3177(7)	0,078(3)
H17	0,3329	0,6786	-0,3234	0,068(1)
C18	0,4414(9)	0,1570(1)	0,7308(6)	0,113(4)
H18	0,3783	0,1699	0,7645	0,078(1)

Fortsetzung Tabelle 6.64

**Tabelle 6.65:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{NO}_3$  (7)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag01	0,0353(4)	0,1316(6)	0,0400(3)	0,0317(4)	0,0045(2)	0,0063(5)
O1	0,082(6)	0,174(8)	0,056(3)	-0,021(4)	0,014(3)	-0,012(5)
O2	0,091(7)	0,122(7)	0,110(6)	-0,009(5)	0,009(4)	0,016(5)
O3	0,314(2)	0,320(2)	0,320(1)	-0,185(1)	0,273(2)	-0,222(5)
N1	0,030(4)	0,051(5)	0,029(3)	-0,003(3)	0,005(2)	0,002(3)
N2	0,082(8)	0,127(10)	0,046(5)	-0,014(5)	0,030(4)	-0,007(6)
N3	0,028(4)	0,039(4)	0,031(3)	-0,001(2)	0,000(2)	0,003(3)
N4	0,021(4)	0,092(6)	0,033(3)	-0,003(3)	-0,003(2)	0,007(3)
N5	0,023(4)	0,064(5)	0,034(3)	0,011(3)	0,002(3)	-0,002(3)
N6	0,025(4)	0,090(6)	0,038(3)	0,021(3)	-0,001(3)	0,002(3)
N7	0,023(4)	0,127(7)	0,032(3)	-0,007(3)	0,002(2)	-0,002(4)
N8	0,023(5)	0,090(6)	0,064(4)	0,038(4)	0,005(3)	0,009(3)
N9	0,013(4)	0,149(8)	0,058(4)	0,057(4)	-0,001(3)	-0,007(4)
N10	0,028(4)	0,049(5)	0,025(3)	0,000(2)	0,006(2)	0,004(3)
N11	0,031(5)	0,076(5)	0,032(3)	0,001(3)	0,007(3)	0,002(3)
C1	0,049(7)	0,060(7)	0,086(6)	0,008(5)	0,020(4)	-0,009(5)
C2	0,027(5)	0,026(5)	0,031(3)	0,006(3)	0,004(3)	0,002(3)
C3	0,039(5)	0,035(5)	0,032(3)	-0,005(3)	0,003(3)	0,007(4)
C4	0,031(5)	0,029(5)	0,041(4)	0,001(3)	0,001(3)	0,003(4)
C5	0,020(5)	0,071(7)	0,034(3)	-0,009(4)	0,004(3)	-0,004(5)
C6	0,022(5)	0,093(8)	0,033(3)	-0,002(4)	-0,007(3)	-0,004(5)
C7	0,079(9)	0,094(9)	0,078(6)	0,045(6)	0,033(6)	0,029(7)
C8	0,018(5)	0,052(6)	0,035(3)	-0,002(3)	0,007(3)	0,000(4)
C9	0,025(6)	0,068(7)	0,051(4)	-0,010(4)	0,000(3)	-0,015(4)
C10	0,041(6)	0,050(6)	0,033(4)	-0,005(4)	-0,004(3)	-0,001(4)
C11	0,086(8)	0,099(8)	0,035(4)	-0,019(5)	0,011(4)	-0,005(7)
C12	0,067(7)	0,069(7)	0,038(4)	0,012(4)	-0,003(4)	-0,019(5)
C13	0,039(6)	0,122(9)	0,069(5)	0,038(5)	0,012(4)	0,022(5)
C14	0,089(8)	0,103(9)	0,040(4)	0,012(5)	-0,012(4)	-0,016(6)
C15	0,093(9)	0,049(8)	0,074(6)	0,018(5)	0,006(5)	-0,010(6)
C16	0,060(7)	0,164(10)	0,047(4)	-0,021(6)	0,001(4)	0,034(8)
C17	0,074(8)	0,037(7)	0,123(8)	0,025(6)	0,010(6)	0,005(5)
C18	0,092(9)	0,193(12)	0,054(5)	-0,021(7)	0,016(5)	0,057(9)

**Tabelle 6. 66:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{ClO}_4 \times \text{H}_2\text{O}\}$  (**8**)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Ag1	0,97473(5)	0,77364(9)	0,22823(3)	0,0541(3)
Cl1	1,1929(2)	1,3498(4)	0,16951(4)	0,0652(6)
O1	1,2039(9)	1,1801(7)	0,1441(3)	0,235(1)
O2	1,1281(9)	1,3753(8)	0,2342(5)	0,127(4)
O3	1,3133(3)	1,409(3)	0,1763(1)	0,227(1)
O4	1,136(2)	1,431(4)	0,1133(8)	0,288(2)
O5	1,1241(6)	0,8303(2)	0,1341(4)	0,086(2)
N1	0,8237(5)	0,9753(8)	0,1653(3)	0,0371(1)
N2	0,6655(6)	1,0143(9)	0,0615(3)	0,0444(1)
N3	0,6208(5)	1,0933(8)	0,1883(3)	0,0381(2)
N4	0,8703(6)	0,9230(1)	0,0422(3)	0,0565(2)
H4A	0,8493	0,9161	-0,0058	0,06(2)
H4B	0,9467	0,8969	0,0594	0,06(2)
N5	0,4664(6)	1,1059(1)	0,0904(4)	0,0594(2)
H5A	0,4404	1,0930	0,043	0,062(2)
H5B	0,4143	1,1419	0,1223	0,062(2)
C1	0,7757(6)	1,0412(9)	0,2937(3)	0,0371(2)
C2	0,7850(6)	0,9739(2)	0,0896(4)	0,0411(2)
C3	0,7388(6)	1,0366(9)	0,2104(4)	0,0372(2)
C4	0,5860(7)	1,0703(1)	0,1128(4)	0,0427(2)
C5	0,7266(9)	0,9838(3)	0,4226(4)	0,059(2)
H5	0,6706	0,942	0,4571	0,073(2)
C6	0,6906(8)	0,9803(1)	0,3454(4)	0,0480(2)
H6	0,6106	0,9379	0,3282	0,073(2)
C7	0,8424(2)	1,0473(4)	0,4483(5)	0,068(3)
H7	0,8642	1,0515	0,5004	0,073(3)
C8	0,8959(7)	1,1014(1)	0,3200(4)	0,0468(7)
H8	0,9544	1,1382	0,286	0,073(3)
C9	0,9277(9)	1,1055(3)	0,3987(5)	0,061(2)
H9	0,1071	1,1480	0,4172	0,073(3)

**Tabelle 6.67:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $\infty\{[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})\}$  (8)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0428(3)	0,0661(5)	0,0540(4)	0,0168(3)	0,0067(2)	0,0021(3)
Cl1	0,0493(1)	0,0727(7)	0,0750(4)	-0,0004(1)	0,0144(8)	0,0072(1)
O1	0,29(2)	0,075(1)	0,37(2)	-0,009(1)	0,205(19)	-0,007(1)
O2	0,093(6)	0,201(2)	0,094(6)	-0,005(6)	0,046(5)	-0,001(7)
O3	0,120(9)	0,32(2)	0,253(2)	-0,167(7)	0,105(1)	-0,113(1)
O4	0,28(2)	0,49(4)	0,094(9)	0,039(15)	0,006(11)	0,20(3)
O5	0,058(4)	0,113(6)	0,089(5)	0,016(4)	0,016(3)	0,006(4)
N1	0,035(3)	0,041(4)	0,034(3)	0,003(2)	0,003(2)	0,005(2)
N2	0,041(3)	0,056(4)	0,037(3)	-0,006(3)	0,004(2)	0,005(3)
N3	0,032(3)	0,045(4)	0,036(3)	-0,008(2)	0,000(2)	0,003(2)
N4	0,043(3)	0,091(6)	0,037(3)	-0,001(3)	0,012(3)	0,004(3)
N5	0,045(3)	0,090(6)	0,041(3)	-0,023(3)	-0,013(3)	0,020(3)
C1	0,038(3)	0,039(4)	0,033(3)	-0,003(3)	-0,002(3)	0,003(3)
C2	0,037(3)	0,050(5)	0,036(3)	0,001(3)	0,001(3)	0,000(3)
C3	0,032(3)	0,040(4)	0,040(3)	-0,002(3)	0,000(3)	-0,004(3)
C4	0,042(4)	0,051(5)	0,034(3)	-0,006(3)	-0,004(3)	-0,002(3)
C5	0,063(5)	0,072(6)	0,043(4)	0,004(4)	0,006(4)	0,016(4)
C6	0,050(4)	0,055(5)	0,039(4)	0,002(3)	0,004(3)	-0,002(3)
C7	0,076(6)	0,089(7)	0,034(4)	-0,001(4)	-0,020(4)	0,028(5)
C8	0,044(4)	0,044(5)	0,049(4)	-0,005(3)	-0,011(3)	0,006(3)
C9	0,058(5)	0,064(6)	0,059(5)	-0,014(4)	-0,020(4)	0,007(4)

**Tabelle 6. 68:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  ( $10^{-20} \text{ m}^2$ ) von  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{CH}_3\text{CO}_2$  (9)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,11765(5)	0,08078(4)	0	0,0640(3)
O1	0,0650(2)	0,0418(2)	0,1812(3)	0,0511(9)
N1	0,1146(3)	0,2588(3)	0	0,0341(1)
N2	0,2520(3)	-0,0147(4)	0	0,0403(13)
N3	0,1199(3)	0,2650(3)	0,1911(3)	0,0488(1)
H3A	0,1236	0,299	0,2521	0,043(7)
H3B	0,1155	0,1988	0,1925	0,043(7)
N4	0,1279(3)	0,4188(3)	0,0984(3)	0,0382(8)
N5	0,2553(3)	-0,0218(3)	0,1910(3)	0,0521(1)
H5A	0,2812	-0,0385	0,2522	0,043(7)

H5B	0,2044	0,0094	0,1921	0,043(7)
N6	0,3737(3)	-0,0932(3)	0,0984(3)	0,0438(9)
C1	0,1105(5)	0,7430(4)	-0,0966(5)	0,078(2)
H1	0,1068	0,7788	-0,1633	0,083(3)
C2	0,4993(4)	-0,1655(5)	0	0,0455(6)
C3	0,1208(3)	0,3145(3)	0,0946(3)	0,0333(9)
C4	0,1082(6)	0,7964(5)	0	0,066(2)
H4	0,1051	0,8681	0	0,083(3)
C5	0,2944(3)	-0,0445(3)	0,0942(4)	0,0406(1)
C6	0,6262(5)	-0,2362(1)	-0,0945(7)	0,139(4)
H6	0,6566	-0,2464	-0,161	0,15(2)
C7	0,1181(5)	0,6350(4)	-0,0985(5)	0,0670(7)
H7	0,1184	0,5998	-0,1658	0,083(13)
C8	0,5459(5)	-0,1837(8)	-0,0951(6)	0,119(3)
H8	0,5228	-0,1602	-0,1621	0,15(2)
C9	0,4110(4)	-0,1150(5)	0	0,0415(16)
C10	0,6619(6)	-0,2729(1)	0	0,099(4)
H10	0,7085	-0,3207	0	0,15(2)
C11	0,1276(4)	0,4668(4)	0	0,0361(4)
C12	0,1253(4)	0,5814(4)	0	0,0387(3)
C13	0	0	0,2266(5)	0,0424(6)
C14	0	0	0,3523(8)	0,142(6)
H14A	-0,0477	0,0432	0,3788	0,41(1)
H14B	0,0564	0,0259	0,3788	0,41(1)
H14C	-0,0087	-0,0691	0,3788	0,41(1)

Fortsetzung Tabelle 6.68

**Tabelle 6.69:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $[\text{Ag}(\text{C}_9\text{N}_5\text{H}_9)_2]\text{CH}_3\text{CO}_2$  (9)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,1156(6)	0,0348(3)	0,0417(4)	0	0	0,0192(3)
O1	0,061(2)	0,0489(2)	0,045(2)	0,0074(2)	0,0058(7)	-0,0085(6)
N1	0,045(3)	0,025(2)	0,033(3)	0	0	-0,001(2)
N2	0,050(4)	0,042(3)	0,028(4)	0	0	0,006(2)
N3	0,087(3)	0,0325(2)	0,027(2)	0,0001(1)	0,0013(2)	-0,003(2)
N4	0,053(2)	0,0288(2)	0,033(2)	-0,0008(2)	0,0019(6)	-0,0046(2)
N5	0,066(3)	0,066(3)	0,024(3)	-0,0014(8)	-0,0024(2)	0,026(2)
N6	0,050(2)	0,050(2)	0,031(2)	-0,0030(6)	-0,0016(2)	0,007(2)
C1	0,122(6)	0,037(3)	0,075(5)	0,018(3)	0,012(4)	0,005(3)
C2	0,036(4)	0,064(4)	0,037(5)	0	0	-0,001(4)
C3	0,040(2)	0,029(2)	0,031(2)	-0,0024(15)	0,004(2)	0,0009(2)
C4	0,080(6)	0,026(3)	0,091(7)	0	0	-0,010(4)



C5	0,054(3)	0,040(2)	0,028(3)	-0,0012(2)	-0,002(2)	0,003(2)
C6	0,067(6)	0,279(4)	0,071(7)	-0,045(7)	0,000(4)	0,062(7)
C7	0,113(5)	0,036(3)	0,052(4)	0,004(2)	0,009(3)	0,005(3)
C8	0,081(5)	0,228(10)	0,047(5)	-0,018(5)	-0,003(4)	0,067(6)
C9	0,047(4)	0,040(3)	0,037(5)	0	0	-0,007(3)
C10	0,044(6)	0,179(1)	0,075(9)	0	0	0,024(6)
C11	0,039(4)	0,026(3)	0,043(4)	0	0	-0,002(3)
C12	0,034(3)	0,032(3)	0,050(4)	0	0	-0,003(3)
C13	0,066(5)	0,036(3)	0,025(4)	0	0	-0,005(3)
C14	0,199(1)	0,208(1)	0,019(7)	0	0	-0,099(1)

Fortsetzung Tabelle 6.69

**Tabelle 6.70:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$  (**10**),  $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{ClO}_4\}$  (**11**)

Atom	x	y	z	Ueq
Ag1	1/2	0,86363(1)	1/4	0,03598(2)
C11	0,14765(12)	0,91211(2)	0,10031(5)	0,0320(2)
N1	0,3053(6)	0,2180(8)	-0,05552(19)	0,0354(8)
N2	0,6217(4)	0,2417(7)	0,20038(18)	0,0263(7)
N3	0,4029(4)	0,5628(6)	0,14782(15)	0,0225(7)
N4	0,4665(4)	0,2362(6)	0,07157(15)	0,0231(6)
B1	0	0,6018(1)	1/4	0,0297(2)
F1	0	0,4396(6)	0,30792(1)	0,0530(7)
F2	0,1479(3)	0,7644(6)	0,27752(4)	0,0516(7)
C1	0,4934(4)	0,3549(8)	0,13679(2)	0,0211(6)
C2	0,3335(5)	0,3349(8)	0,01007(2)	0,0243(7)
C3	0,2693(4)	0,6540(8)	0,08548(2)	0,0234(7)
C4	0,2272(5)	0,5509(8)	0,01544(2)	0,0270(8)
H1	0,378(6)	0,101(1)	-0,055(2)	0,033(1)
H2	0,233(7)	0,278(1)	-0,092(3)	0,041(1)
H3	0,121(5)	0,618(8)	-0,030(2)	0,030(1)
H4	0,666(6)	0,355(1)	0,234(3)	0,044(1)
H5	0,695(6)	0,168(9)	0,190(2)	0,026(1)

**Tabelle 6.71:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{BF}_4\}$  (**10**),  $\infty^1\{[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_4\text{Cl})_2]\text{ClO}_4\}$  (**11**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0524(3)	0,0263(3)	0,0223(2)	0	0,00863(8)	0
Cl1	0,0315(5)	0,0295(6)	0,0340(5)	0,0018(3)	0,0124(4)	0,0071(4)
N1	0,043(2)	0,040(2)	0,0207(7)	-0,0035(1)	0,0099(6)	0,0045(7)
N2	0,0227(2)	0,0292(2)	0,0226(6)	-0,0010(1)	0,0050(3)	0,0034(3)
N3	0,0241(2)	0,0207(2)	0,0205(4)	0,0011(9)	0,0072(2)	0,0007(1)
N4	0,0231(2)	0,0263(2)	0,0189(3)	-0,0007(1)	0,0079(2)	-0,0019(1)
B1	0,028(3)	0,030(4)	0,024(3)	0	0,004(2)	0
F1	0,0652(2)	0,055(2)	0,0383(4)	0,0128(1)	0,0207(3)	-0,0021(2)
F2	0,0396(1)	0,0534(2)	0,0484(5)	0,0013(1)	0,0051(2)	-0,0146(2)
C1	0,0208(1)	0,0224(2)	0,0181(4)	0,0024(3)	0,0061(2)	-0,0017(4)
C2	0,0287(9)	0,025(2)	0,0201(2)	-0,0006(3)	0,0107(4)	-0,0037(5)
C3	0,0263(8)	0,0174(2)	0,0271(6)	0,0011(3)	0,0117(4)	-0,0015(4)
C4	0,028(2)	0,028(2)	0,0202(2)	0,0027(2)	0,0054(5)	-0,0007(4)

**Tabelle 6.72:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  ( $10^{-20} \text{ m}^2$ ) von  $\infty^1\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{Cl H}_5)(\mu_2\text{-CH}_3\text{CO}_2)]_2\}$  (**12**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,890465(19)	0,109535(19)	-1/4	0,0511(2)
Ag2	0,99112(2)	0,00888(2)	1/4	0,0588(2)
Cl1	0,85851(8)	0,25337(7)	-0,12341(2)	0,0690(4)
O1	0,9808(2)	-0,16978(2)	0,2633(3)	0,0613(9)
O2	0,9371(2)	-0,08235(2)	0,1636(3)	0,0613(9)
N1	0,95289(2)	0,09481(1)	0,1043(3)	0,0451(8)
N2	0,89455(2)	0,12755(2)	-0,0670(3)	0,0412(8)
N3	1,0005(3)	0,1802(2)	0,2191(4)	0,0647(2)
H3A	1,0189	0,148	0,2601	0,072(9)
H3B	1,0070	0,2233	0,2363	0,072(9)
N4	0,9104(2)	0,01297(2)	-0,0201(4)	0,0514(1)
H4A	0,9257	-0,0192	0,0243	0,072(9)
H4B	0,8892	0,002	-0,0819	0,072(9)
C1	0,8980(2)	0,1941(2)	-0,0338(4)	0,0464(1)
C2	0,9305(3)	0,2164(2)	0,0630(4)	0,0521(1)
H2	0,9319	0,2631	0,0843	0,062(5)
C3	0,9616(2)	0,1632(2)	0,1280(4)	0,0463(1)
C4	0,9427(2)	-0,1458(2)	0,1878(4)	0,0486(1)
C5	0,9002(4)	-0,1953(3)	0,1161(7)	0,086(2)
H5A	0,8738	-0,1693	0,0614	0,05
H5B	0,869	-0,2211	0,164	0,05
H5C	0,9308	-0,227	0,0775	0,05
C6	0,9195(2)	0,0797(2)	0,0069(4)	0,0422(2)

**Tabelle 6.73:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $\infty^1[\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{Cl H}_5)(\mu_2\text{-CH}_3\text{CO}_2)\}_2]$  (12)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0578(2)	0,0578(2)	0,0379(3)	-0,00359(5)	-0,00359(2)	0,0017(2)
Ag2	0,0566(2)	0,0566(2)	0,0632(4)	-0,00575(8)	-0,00575(2)	-0,0007(2)
Cl1	0,0986(1)	0,0496(6)	0,0587(7)	0,0032(6)	-0,0148(7)	0,0163(7)
O1	0,072(2)	0,0495(2)	0,062(2)	0,0064(1)	-0,0210(7)	0,0009(6)
O2	0,081(2)	0,0401(2)	0,062(2)	0,0009(1)	-0,0166(9)	0,0014(6)
N1	0,049(2)	0,0429(2)	0,0432(2)	-0,0069(4)	-0,0056(6)	0,0031(3)
N2	0,0484(9)	0,0423(2)	0,0329(2)	-0,0049(1)	-0,0035(3)	0,0024(2)
N3	0,082(3)	0,042(2)	0,070(3)	-0,0146(1)	-0,028(2)	0,0006(2)
N4	0,071(3)	0,0364(2)	0,046(2)	-0,0039(1)	-0,0150(2)	0,0039(2)
C1	0,054(2)	0,042(2)	0,043(2)	-0,0015(1)	0,001(2)	0,0057(3)
C2	0,067(3)	0,039(2)	0,050(3)	-0,0032(2)	-0,006(2)	0,001(2)
C3	0,054(2)	0,041(2)	0,044(2)	-0,0099(2)	-0,0085(2)	0,0029(1)
C4	0,049(2)	0,041(2)	0,056(3)	-0,002(2)	-0,006(2)	0,0006(1)
C5	0,086(4)	0,059(3)	0,114(6)	-0,012(3)	-0,042(4)	-0,002(3)
C6	0,047(2)	0,039(2)	0,041(2)	-0,0039(7)	-0,0003(7)	0,0016(1)

**Tabelle 6.74:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  ( $10^{-20} \text{ m}^2$ ) von  $\infty^1[\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)\}_2]$  (13)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,61160(2)	0,11160(2)	$\frac{1}{4}$	0,0551(2)
Ag2	0,48863(3)	-0,01137(3)	$\frac{1}{4}$	0,0660(3)
Cl3	0,64366(1)	0,24923(8)	0,38174(4)	0,0753(5)
O1	0,6720(2)	-0,0143(2)	0,2554(4)	0,0659(1)
O2	0,5822(2)	-0,0575(2)	0,1630(4)	0,0694(2)
F1	0,7471(2)	-0,0674(3)	0,0850(5)	0,1081(7)
F2	0,6614(3)	-0,1136(4)	0,0128(6)	0,163(3)
F3	0,7030(4)	-0,1520(3)	0,1602(7)	0,164(3)
N1	0,6072(2)	0,1267(2)	0,4355(4)	0,0449(1)
N2	0,5049(3)	0,1764(2)	0,7280(4)	0,0632(4)
H2A	0,4864	0,1448	0,7682	0,077(6)
H2B	0,4997	0,2183	0,7475	0,077(6)
N3	0,5886(3)	0,0146(2)	0,4787(4)	0,0568(2)
H3A	0,5727	-0,0167	0,5228	0,057(2)
H3B	0,6091	0,0038	0,4161	0,057(2)
N4	0,5491(2)	0,0935(2)	0,6064(4)	0,0468(1)

C1	0,6435(3)	-0,0511(3)	0,1838(5)	0,0506(2)
C2	0,6896(3)	-0,0966(3)	0,1109(7)	0,0722(9)
C3	0,6043(3)	0,1914(2)	0,4706(5)	0,0487(1)
C4	0,5738(3)	0,2119(3)	0,5691(5)	0,0542(3)
H4	0,5735	0,2571	0,5927	0,072(2)
C5	0,5816(3)	0,0795(2)	0,5075(4)	0,0448(1)
C6	0,5428(3)	0,1601(3)	0,6327(5)	0,0508(1)

Fortsetzung Tabelle 6.74

**Tabelle 6.75:** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  ${}^{\infty}[\{\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-CF}_3\text{CO}_2)\}_2]$  (**13**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0618(3)	0,0618(3)	0,0418(4)	0,00434(8)	0,00434(18)	0,0003(3)
Ag2	0,0628(3)	0,0628(3)	0,0724(5)	-0,0091(2)	0,0091(2)	0,0035(3)
Cl3	0,1038(3)	0,0551(8)	0,0670(1)	0,0023(7)	0,0128(9)	-0,0192(8)
O1	0,056(2)	0,072(3)	0,070(3)	-0,022(2)	-0,0070(19)	0
O2	0,047(2)	0,091(3)	0,070(3)	-0,021(2)	0,0016(19)	0,002(2)
F1	0,071(3)	0,111(3)	0,142(4)	-0,053(3)	0,039(3)	-0,017(2)
F2	0,100(4)	0,231(8)	0,160(6)	-0,134(6)	-0,005(4)	0,005(4)
F3	0,167(6)	0,077(3)	0,246(8)	0,023(4)	0,073(6)	0,055(4)
N1	0,052(2)	0,045(2)	0,038(2)	-0,0051(7)	0,0014(7)	-0,0011(2)
N2	0,089(4)	0,041(2)	0,060(3)	-0,013(2)	0,018(3)	0,003(2)
N3	0,079(3)	0,042(2)	0,050(3)	-0,0072(9)	0,017(2)	-0,004(2)
N4	0,052(2)	0,043(2)	0,045(2)	-0,0055(2)	0,0040(2)	-0,0020(2)
C1	0,042(3)	0,052(3)	0,058(3)	-0,005(3)	0,001(2)	-0,001(2)
C2	0,056(3)	0,061(4)	0,100(5)	-0,028(4)	0,008(3)	-0,004(3)
C3	0,055(3)	0,041(3)	0,050(3)	-0,001(2)	-0,003(2)	-0,003(2)
C4	0,067(3)	0,039(3)	0,056(3)	-0,005(2)	0,006(3)	-0,004(2)
C5	0,048(3)	0,044(3)	0,042(3)	-0,005(2)	0,000(2)	-0,0012(2)
C6	0,057(3)	0,045(3)	0,050(3)	-0,012(2)	0,010(2)	0,002(2)

**Tabelle 6.76:** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  ${}^2\text{[Ag}_2(\mu_2\text{-Pyq})(\mu_2\text{-NO}_3)(\mu_3\text{-NO}_3)]$  (14)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,20693(4)	-0,198221(2)	0,77742(2)	0,02423(7)
Ag2	0,25895(4)	0,170649(2)	0,64439(3)	0,02980(8)
O1	0,5167(4)	-0,34801(3)	0,5642(3)	0,0330(6)
O2	0,4480(4)	-0,27950(2)	0,7265(2)	0,0257(5)
O3	0,0825(4)	0,27334(3)	0,5883(2)	0,0296(5)
O4	0,3542(4)	-0,25634(2)	0,5121(4)	0,0303(5)
O5	0,0958(4)	0,26221(4)	0,3651(3)	0,0331(6)
O6	-0,021(4)	0,35296(2)	0,4467(3)	0,0295(5)
N1	0,2102(4)	-0,08642(3)	0,7347(3)	0,0194(5)
N2	0,2783(4)	0,10557(2)	0,4422(3)	0,0198(5)
N3	0,0521(4)	0,29656(3)	0,4648(3)	0,0209(5)
N4	0,2374(4)	0,05276(2)	0,7017(3)	0,0190(5)
N5	0,2863(4)	0,01936(4)	0,2109(3)	0,0223(5)
N6	0,4402(4)	-0,29521(3)	0,5980(3)	0,0203(5)
C1	0,2249(4)	-0,05893(4)	0,6064(3)	0,0168(5)
C2	0,3008(5)	0,12827(6)	0,3162(3)	0,0213(6)
C3	0,2639(4)	-0,00505(6)	0,3408(3)	0,0186(5)
C4	0,2405(4)	0,01093(4)	0,5914(3)	0,0163(5)
C5	0,2224(5)	0,02477(6)	0,8246(3)	0,0229(6)
C6	0,2609(4)	0,03854(15)	0,4556(3)	0,0171(5)
C7	0,2452(5)	-0,07554(6)	0,3591(3)	0,0212(6)
C8	0,2266(5)	-0,10173(5)	0,4872(3)	0,0192(6)
C9	0,3057(5)	0,08467(7)	0,2019(3)	0,0234(6)
C10	0,2099(5)	-0,04472(7)	0,8412(3)	0,0225(6)
H1	0,315(6)	0,1743(2)	0,300(4)	0,018(9)
H2	0,321(7)	0,100(2)	0,113(4)	0,032(1)
H3	0,224(6)	-0,153(2)	0,498(4)	0,021(9)
H4	0,203(7)	-0,061(2)	0,932(5)	0,039(1)
H5	0,244(7)	-0,101(2)	0,276(5)	0,039(1)
H6	0,220(6)	0,056(2)	0,907(4)	0,028(1)

**Tabelle 6.77** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von $\infty^2[\text{Ag}_2(\mu_2\text{-Pyq})(\mu_2\text{-NO}_3)(\mu_3\text{-NO}_3)]$  (14)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,03384(1)	0,01779(2)	0,02165(1)	0,00244(8)	0,00564(1)	0,00210(9)
Ag2	0,04026(2)	0,01731(2)	0,02983(3)	-0,00494(9)	-0,00496(1)	0,00059(1)
O1	0,0427(2)	0,0271(2)	0,0304(1)	-0,0066(1)	0,0083(1)	0,0133(1)
O2	0,0328(2)	0,0296(2)	0,0147(9)	-0,0041(8)	0,0022(9)	0,0047(1)
O3	0,0367(2)	0,0331(1)	0,0186(1)	0,0036(9)	0,0010(1)	0,0103(1)
O4	0,0444(5)	0,0225(1)	0,0215(1)	0,0041(9)	-0,0033(1)	0,0038(1)
O5	0,0387(4)	0,0365(1)	0,0254(1)	-0,0117(1)	0,0086(1)	0,0008(1)
O6	0,0365(3)	0,0194(1)	0,0321(1)	0,0030(9)	0,0007(1)	0,0053(1)
N1	0,0176(2)	0,0201(1)	0,0206(1)	0,0008(9)	0,0015(1)	-0,0001(1)
N2	0,0181(1)	0,0173(1)	0,0233(1)	0,0031(9)	-0,0001(1)	-0,0001(1)
N3	0,0243(3)	0,0206(2)	0,0174(1)	-0,0032(9)	0,0005(1)	0,0008(1)
N4	0,0206(2)	0,0171(1)	0,0189(1)	-0,0015(9)	0,0009(1)	-0,0007(9)
N5	0,0220(3)	0,0263(3)	0,0189(1)	0,0013(1)	0,0034(1)	0,0015(1)
N6	0,0239(3)	0,0182(1)	0,0190(1)	-0,0005(9)	0,0029(1)	0,0004(1)
C1	0,0148(2)	0,0177(3)	0,0179(2)	0,0005(1)	0,0016(1)	0,0012(1)
C2	0,0202(4)	0,0203(4)	0,0233(3)	0,0046(1)	0,0015(12)	-0,0013(1)
C3	0,0157(3)	0,0219(4)	0,0182(2)	0,0009(1)	0,0018(2)	0,0006(1)
C4	0,0147(2)	0,0163(2)	0,0178(2)	0,0003(1)	0,0015(1)	-0,0006(1)
C5	0,0275(6)	0,0240(5)	0,0174(3)	-0,0028(1)	0,0032(2)	-0,0004(2)
C6	0,0142(2)	0,0188(3)	0,0175(2)	0,0032(1)	0,0001(3)	0,0004(1)
C7	0,0243(4)	0,0197(4)	0,0192(3)	-0,0049(1)	0,0006(1)	0,0009(1)
C8	0,0204(4)	0,0158(2)	0,0211(3)	-0,0016(1)	0,0008(1)	-0,0002(1)
C9	0,0229(2)	0,0267(5)	0,0206(3)	0,0042(2)	0,0024(2)	-0,0007(2)
C10	0,0228(2)	0,0255(5)	0,0193(3)	0,0028(1)	0,0028(2)	0,0001(2)

**Tabelle 6.78** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_6)_2\text{CF}_3\text{CO}_2]$  (**15**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,28810(4)	0,01309(4)	0,35746(4)	0,0324(3)
Ag2	0,28906(4)	0,68021(4)	0,35870(4)	0,0321(3)
Ag3	0,27516(3)	0,34676(4)	0,35293(3)	0,0322(3)
N1	0,1990(7)	-0,0355(4)	0,4179(8)	0,032(3)
N2	0,3826(7)	-0,0318(4)	0,2960(7)	0,024(2)
N3	0,1983(8)	-0,0054(5)	0,2011(9)	0,036(3)
N4	0,3821(8)	-0,0120(4)	0,5139(8)	0,031(3)
N5	0,4771(8)	-0,0553(5)	0,6858(9)	0,044(3)
N6	0,1112(7)	-0,1008(5)	0,4892(8)	0,042(3)
N7	0,1010(8)	-0,0410(5)	0,0276(8)	0,035(3)
N8	0,3776(6)	0,6299(3)	0,2997(6)	0,022(2)
N9	0,1926(7)	0,6399(5)	0,4201(8)	0,032(3)
N10	0,1947(9)	0,6607(5)	0,2015(1)	0,036(3)
N11	0,3802(7)	0,6559(4)	0,5157(7)	0,027(2)
N12	0,4551(8)	0,5576(5)	0,2251(9)	0,042(3)
N13	0,4713(8)	0,6145(5)	0,6897(9)	0,041(3)
N14	0,0984(8)	0,5800(5)	0,4987(9)	0,042(3)
N15	0,0948(8)	0,6234(5)	0,0280(8)	0,037(3)
N16	0,1869(8)	0,2981(5)	0,4171(9)	0,042(3)
N17	0,1816(9)	0,3179(4)	0,1975(1)	0,034(3)
N18	0,3675(7)	0,3305(5)	0,5122(7)	0,025(2)
N19	0,1158(8)	0,2240(5)	0,4921(8)	0,038(3)
N20	0,4707(7)	0,2447(5)	0,2256(9)	0,044(3)
N21	0,4709(7)	0,2933(5)	0,6900(9)	0,039(3)
N22	0,3720(7)	0,3031(4)	0,2971(7)	0,025(2)
N23	0,0926(8)	0,2765(6)	0,0255(9)	0,045(3)
N24	0,4677(7)	-0,0946(5)	0,2177(9)	0,049(4)
F1	0,3086(8)	0,1995(4)	0,4256(6)	0,063(3)
F2	0,2210(6)	0,2066(3)	0,2839(7)	0,055(2)
F3	0,3373(7)	0,8690(3)	0,4274(7)	0,072(3)
F4	0,2427(8)	0,8719(4)	0,2860(9)	0,084(4)
F5	0,3379(7)	0,5415(4)	0,4252(8)	0,067(3)
F6	0,2109(1)	0,5214(3)	0,3852(9)	0,144(6)
F7	0,2473(7)	0,5334(4)	0,2888(8)	0,062(2)
F8	0,3668(3)	0,18808(2)	0,3304(4)	0,031(1)
F9	0,3786(4)	0,8539(2)	0,3288(6)	0,074(2)
O1	0,1875(6)	0,1102(4)	0,3028(8)	0,050(3)
O2	0,3614(8)	0,7678(4)	0,3962(8)	0,065(3)
O3	0,2249(7)	0,4318(4)	0,3288(7)	0,039(2)
O4	0,3770(6)	0,4450(4)	0,4116(7)	0,046(2)
O5	0,2120(7)	0,7729(4)	0,3165(8)	0,081(4)
O6	0,3390(7)	0,0961(3)	0,3847(8)	0,040(2)
C1	0,3414(7)	-0,0425(5)	0,5526(9)	0,027(3)
C2	0,2377(9)	-0,0374(5)	0,1610(9)	0,028(3)
C3	0,2414(8)	-0,0548(5)	0,4962(1)	0,029(3)

C4	0,3330(8)	-0,0496(5)	0,2107(8)	0,021(2)
C5	0,1896(1)	-0,0539(5)	0,0780(1)	0,038(3)
C6	0,5140(1)	-0,0218(6)	0,6429(2)	0,056(5)
H6	0,5756	-0,0128	0,6744	0,027(8)
C7	0,3867(9)	-0,0626(5)	0,6361(1)	0,034(3)
C8	0,2335(1)	-0,0884(6)	0,0378(1)	0,038(3)
H8	0,2001	-0,1032	-0,0176	0,031(8)
C9	0,3233(1)	-0,0977(6)	0,0842(2)	0,048(4)
H9	0,3519	-0,1165	0,0557	0,031(8)
C10	0,2979(1)	0,4582(6)	0,3720(1)	0,039(3)
C11	0,3787(8)	-0,0822(5)	0,1709(9)	0,028(3)
C12	0,3367(1)	-0,0977(5)	0,6670(1)	0,038(3)
H12	0,3698	-0,1144	0,7206	0,027(8)
C13	0,2025(9)	-0,0875(5)	0,5320(9)	0,034(3)
C14	0,4709(11)	-0,0023(6)	0,5645(1)	0,044(3)
H14	0,5027	0,019	0,5426	0,027(8)
C15	0,1111(9)	-0,0489(5)	0,3708(9)	0,035(3)
H15	0,0798	-0,0369	0,3129	0,027(8)
C16	0,1086(8)	0,0063(5)	0,1491(1)	0,038(3)
H16	0,0774	0,0269	0,1727	0,031(8)
C17	0,4681(9)	-0,0435(5)	0,3367(1)	0,037(3)
H17	0,5036	-0,0304	0,393	0,031(8)
C18	0,5095(1)	-0,0772(7)	0,2951(1)	0,057(5)
H18	0,5708	-0,0865	0,3277	0,031(8)
C19	0,2511(0)	-0,1072(6)	0,6261(1)	0,039(3)
H19	0,2199	-0,1254	0,6528	0,027(8)
C20	0,2917(4)	0,1787(3)	0,3448(4)	0,012(4)
C21	0,0657(9)	-0,0800(6)	0,4056(1)	0,047(4)
H21	0,0034	-0,087	0,3723	0,027(8)
C22	0,0613(1)	-0,0114(5)	0,0615(1)	0,039(3)
H22	0,0005	-0,0015	0,0277	0,031(8)
C23	0,3340(9)	0,6294(5)	0,5517(8)	0,028(3)
C24	0,2333(9)	0,6248(4)	0,1668(9)	0,026(3)
C25	0,2342(9)	0,6195(5)	0,5020(9)	0,029(3)
C26	0,3252(8)	0,6105(4)	0,2140(7)	0,020(2)
C27	0,1842(9)	0,6068(6)	0,0806(1)	0,041(4)
C28	0,3756(8)	0,6078(5)	0,6399(9)	0,030(3)
C29	0,5116(1)	0,6419(7)	0,6469(1)	0,054(4)
H29	0,5751	0,6464	0,6767	0,061(1)
C30	0,2235(1)	0,5706(6)	0,0419(1)	0,039(4)
H30	0,1908	0,5585	-0,0158	0,061(1)
C31	0,3127(1)	0,5544(6)	0,0949(1)	0,038(3)
H31	0,3371	0,5289	0,0727	0,061(1)
C32	0,3678(1)	0,5735(5)	0,1784(1)	0,035(3)
C33	0,1903(9)	0,5924(5)	0,5386(1)	0,036(3)
C34	0,4705(2)	0,6630(7)	0,5674(2)	0,048(4)
H34	0,5049	0,6831	0,5467	0,061(1)
C35	0,2901(1)	0,7893(5)	0,3560(1)	0,037(3)
C36	0,0998(8)	0,6276(5)	0,3760(9)	0,035(3)
H36	0,0672	0,6388	0,3177	0,061(1)
C37	0,3255(1)	0,5803(6)	0,6760(1)	0,037(3)



H37	0,3557	0,569	0,7345	0,061(1)
C38	0,1075(9)	0,6763(5)	0,1441(2)	0,044(4)
H38	0,0783	0,7011	0,1627	0,061(1)
C39	0,4629(9)	0,6133(5)	0,3426(1)	0,030(3)
H39	0,5005	0,626	0,3988	0,061(1)
C40	0,4974(1)	0,5755(6)	0,3021(1)	0,035(3)
H40	0,5565	0,5632	0,336	0,061(1)
C41	0,2375(9)	0,5695(5)	0,6314(9)	0,028(3)
H41	0,206	0,5491	0,655	0,061(1)
C42	0,0541(9)	0,5999(5)	0,4139(1)	0,038(3)
H42	-0,0089	0,5943	0,3818	0,061(1)
C43	0,0622(1)	0,6560(6)	0,0591(1)	0,044(4)
H43	0,0033	0,668	0,0234	0,061(1)
C44	0,2320(9)	0,2901(4)	0,1637(9)	0,026(3)
C45	0,3307(8)	0,2987(4)	0,5494(7)	0,020(2)
C46	0,2359(9)	0,2793(6)	0,4976(1)	0,033(3)
C47	0,3265(9)	0,2822(5)	0,2124(8)	0,023(3)
C48	0,5042(1)	0,3283(6)	0,6476(1)	0,038(3)
H48	0,5634	0,3412	0,6783	0,041(1)
C49	0,3827(7)	0,2774(4)	0,6395(7)	0,022(3)
C50	0,1827(8)	0,2680(5)	0,0770(8)	0,025(3)
C51	0,2337(9)	0,2407(5)	0,0382(9)	0,032(3)
H51	0,2054	0,2285	-0,0199	0,039(9)
C52	0,3297(1)	0,2330(6)	0,0919(1)	0,047(4)
H52	0,3622	0,2126	0,0694	0,039(9)
C53	0,3757(8)	0,2532(5)	0,1728(9)	0,025(3)
C54	0,3417(1)	0,2430(6)	0,6754(1)	0,040(4)
H54	0,3749	0,2322	0,7338	0,041(1)
C55	0,2039(7)	0,2438(5)	0,5373(8)	0,031(3)
C56	0,1041(1)	0,2770(6)	0,3746(1)	0,044(4)
H56	0,0702	0,2864	0,3154	0,041(1)
C57	0,4490(1)	0,3451(5)	0,5569(9)	0,034(3)
H57	0,4749	0,3676	0,5309	0,041(1)
C58	0,0942(8)	0,3245(6)	0,1497(1)	0,038(3)
H58	0,0599	0,3428	0,173	0,039(9)
C59	0,4566(1)	0,2946(5)	0,3373(1)	0,039(3)
H59	0,489	0,3092	0,3931	0,039(9)
C60	0,327(3)	0,5164(7)	0,3526(7)	0,35(3)
C61	0,5071(1)	0,2630(6)	0,3011(1)	0,043(4)
H61	0,5691	0,2565	0,3362	0,039(9)
C62	0,2539(9)	0,2244(5)	0,6278(9)	0,033(3)
H62	0,2278	0,2008	0,652	0,041(1)
C63	0,0645(9)	0,2436(7)	0,4087(1)	0,044(4)
H63	0,0034	0,2338	0,3764	0,041(1)
C64	0,0474(9)	0,3031(6)	0,0577(9)	0,038(3)
H64	-0,015	0,3093	0,0237	0,039(9)
C65	0,2719(8)	0,1220(5)	0,3448(9)	0,027(3)
C66	0,2993(4)	0,8468(3)	0,3483(6)	0,0226(7)

Fortsetzung von Tabelle 6.78

**Tabelle 6.79** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  
 $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_6)_2\text{CF}_3\text{CO}_2]$  (**15**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0461(5)	0,0277(5)	0,0264(6)	0,0014(4)	0,0185(5)	0,0004(4)
Ag2	0,0457(6)	0,0261(5)	0,0267(6)	0,0022(4)	0,0175(5)	0,0009(4)
Ag3	0,0430(8)	0,0280(6)	0,0253(7)	-0,0005(4)	0,0142(6)	0,0000(4)
N1	0,025(5)	0,039(6)	0,035(7)	-0,004(5)	0,015(5)	-0,002(4)
N2	0,037(5)	0,019(4)	0,010(5)	-0,007(3)	0,005(4)	0,002(3)
N3	0,029(5)	0,031(6)	0,047(7)	0,002(5)	0,016(5)	0,010(4)
N4	0,039(5)	0,036(6)	0,019(6)	-0,010(4)	0,014(5)	-0,015(4)
N5	0,034(5)	0,057(7)	0,035(7)	0,005(5)	0,009(5)	0,005(5)
N6	0,034(5)	0,071(7)	0,022(5)	0,007(5)	0,012(4)	-0,016(4)
N7	0,034(5)	0,039(5)	0,023(5)	-0,006(4)	0,003(4)	-0,008(4)
N8	0,025(4)	0,023(5)	0,009(4)	-0,009(4)	-0,003(4)	-0,009(3)
N9	0,022(4)	0,038(5)	0,034(6)	-0,009(5)	0,009(4)	-0,003(4)
N10	0,036(6)	0,042(6)	0,033(7)	0,002(5)	0,017(5)	0,013(5)
N11	0,029(5)	0,044(6)	0,008(4)	0,000(4)	0,008(4)	-0,007(4)
N12	0,031(5)	0,046(6)	0,045(7)	0,006(5)	0,011(5)	0,020(4)
N13	0,023(5)	0,059(7)	0,035(6)	0,014(5)	0,007(5)	-0,002(4)
N14	0,046(6)	0,044(6)	0,025(5)	-0,002(4)	0,009(4)	-0,004(4)
N15	0,037(5)	0,047(6)	0,023(6)	-0,005(4)	0,010(4)	0,003(4)
N16	0,034(6)	0,056(7)	0,043(8)	-0,018(6)	0,024(6)	-0,018(5)
N17	0,036(6)	0,024(5)	0,044(8)	-0,004(4)	0,018(5)	0,005(4)
N18	0,028(5)	0,032(5)	0,010(5)	-0,002(4)	0,003(4)	-0,003(4)
N19	0,035(5)	0,049(6)	0,031(5)	0,010(4)	0,016(4)	-0,005(4)
N20	0,022(4)	0,054(6)	0,054(8)	0,002(5)	0,014(5)	0,012(4)
N21	0,021(5)	0,051(7)	0,041(7)	-0,011(5)	0,010(5)	-0,012(4)
N22	0,037(6)	0,020(4)	0,012(5)	-0,003(4)	0,006(4)	0,003(4)
N23	0,033(6)	0,067(8)	0,034(7)	0,000(6)	0,011(5)	0,010(5)
N24	0,023(4)	0,086(9)	0,043(7)	0,003(5)	0,018(4)	0,024(5)
F1	0,093(6)	0,046(4)	0,031(4)	-0,025(4)	0,007(4)	0,011(4)
F2	0,043(4)	0,040(5)	0,064(6)	0,022(4)	0,008(4)	0,016(3)
F3	0,097(7)	0,039(5)	0,049(6)	-0,022(4)	0,001(5)	0,019(4)
F4	0,060(5)	0,066(6)	0,093(8)	0,029(5)	0,000(5)	-0,018(4)
F5	0,073(6)	0,038(5)	0,063(7)	-0,011(4)	0,002(5)	-0,008(4)
F6	0,230(15)	0,018(4)	0,119(1)	-0,008(5)	0,011(9)	0,003(6)
F7	0,059(4)	0,056(5)	0,065(6)	0,020(5)	0,026(4)	-0,004(4)
F8	0,0229(2)	0,023(2)	0,062(3)	0,006(2)	0,032(2)	-0,0079(5)
F9	0,062(3)	0,074(4)	0,122(6)	0,003(4)	0,074(4)	-0,022(3)
O1	0,027(4)	0,055(5)	0,055(6)	0,000(5)	0,006(4)	-0,013(4)
O2	0,109(9)	0,051(5)	0,049(6)	0,020(5)	0,045(6)	0,040(5)
O3	0,041(4)	0,035(5)	0,042(6)	-0,007(4)	0,020(4)	-0,003(4)
O4	0,038(4)	0,042(5)	0,050(6)	-0,005(4)	0,012(4)	-0,004(4)
O5	0,071(6)	0,123(9)	0,078(7)	-0,063(7)	0,059(6)	-0,075(6)
O6	0,040(4)	0,019(3)	0,056(6)	0,010(4)	0,016(4)	0,008(3)
C1	0,011(4)	0,044(7)	0,023(6)	-0,016(5)	0,005(4)	-0,009(4)
C2	0,030(6)	0,020(5)	0,041(8)	-0,004(5)	0,023(6)	0,009(4)
C3	0,022(5)	0,036(7)	0,036(8)	-0,010(6)	0,020(6)	-0,007(5)

C4	0,025(5)	0,024(5)	0,020(6)	-0,007(5)	0,017(5)	0,002(4)
C5	0,041(7)	0,031(6)	0,053(9)	0,004(6)	0,030(7)	0,012(5)
C6	0,029(5)	0,083(9)	0,067(1)	-0,011(8)	0,030(6)	-0,020(6)
C7	0,025(6)	0,037(7)	0,036(8)	0,001(6)	0,008(6)	0,011(5)
C8	0,029(6)	0,058(8)	0,024(7)	-0,013(6)	0,008(5)	-0,010(6)
C9	0,059(8)	0,046(8)	0,044(9)	0,000(6)	0,028(7)	0,021(6)
C10	0,034(5)	0,050(7)	0,032(6)	-0,020(6)	0,015(4)	-0,024(6)
C11	0,023(5)	0,035(5)	0,036(6)	-0,011(4)	0,021(4)	0,008(4)
C12	0,049(8)	0,037(7)	0,028(7)	0,014(5)	0,017(6)	0,006(6)
C13	0,030(5)	0,038(6)	0,024(6)	-0,015(5)	0,002(4)	0,001(4)
C14	0,057(8)	0,051(6)	0,031(7)	-0,008(6)	0,026(6)	-0,019(6)
C15	0,029(5)	0,052(7)	0,020(6)	-0,002(5)	0,006(5)	-0,007(5)
C16	0,014(4)	0,060(7)	0,034(7)	0,000(6)	0,005(4)	0,020(4)
C17	0,034(6)	0,043(6)	0,036(7)	-0,019(5)	0,016(5)	0,000(4)
C18	0,041(6)	0,101(1)	0,028(7)	-0,011(7)	0,013(5)	0,030(7)
C19	0,048(7)	0,047(7)	0,028(7)	0,014(5)	0,023(6)	-0,001(5)
C20	0,016(3)	0,019(3)	0,013(3)	-0,003(2)	0,018(3)	0,004(2)
C21	0,027(5)	0,079(9)	0,026(7)	-0,004(6)	0,003(5)	-0,008(5)
C22	0,029(6)	0,049(7)	0,036(7)	0,013(5)	0,011(5)	0,011(4)
C23	0,027(6)	0,036(7)	0,016(6)	-0,010(5)	0,002(5)	-0,007(4)
C24	0,044(6)	0,014(4)	0,021(6)	-0,005(4)	0,014(5)	0,003(4)
C25	0,030(6)	0,025(6)	0,027(7)	-0,009(5)	0,007(6)	-0,002(5)
C26	0,034(6)	0,016(5)	0,006(5)	-0,009(4)	0,005(5)	0,000(4)
C27	0,031(6)	0,064(9)	0,038(8)	0,024(6)	0,024(6)	0,022(6)
C28	0,020(5)	0,039(6)	0,021(6)	-0,007(5)	0,000(5)	0,004(4)
C29	0,036(6)	0,082(10)	0,042(9)	-0,008(7)	0,014(6)	-0,015(6)
C30	0,029(6)	0,055(9)	0,024(7)	-0,002(6)	0,004(6)	0,003(6)
C31	0,040(6)	0,041(6)	0,035(7)	0,006(5)	0,018(5)	0,017(5)
C32	0,048(7)	0,033(6)	0,037(7)	-0,015(5)	0,029(6)	0,009(5)
C33	0,030(6)	0,036(6)	0,030(7)	0,001(5)	0,001(5)	0,004(5)
C34	0,066(9)	0,052(7)	0,040(9)	-0,011(6)	0,037(8)	-0,018(6)
C35	0,063(8)	0,026(6)	0,051(7)	-0,011(6)	0,050(7)	-0,009(6)
C36	0,013(5)	0,053(7)	0,025(6)	-0,014(5)	-0,007(4)	-0,001(4)
C37	0,038(6)	0,045(7)	0,032(7)	0,002(6)	0,018(6)	-0,005(5)
C38	0,026(5)	0,046(7)	0,064(10)	0,018(6)	0,024(6)	0,020(4)
C39	0,024(5)	0,034(6)	0,029(7)	-0,005(5)	0,010(5)	0,004(5)
C40	0,039(6)	0,040(6)	0,031(7)	0,002(5)	0,018(6)	0,008(5)
C41	0,033(6)	0,034(6)	0,018(6)	0,010(5)	0,010(5)	0,001(5)
C42	0,020(5)	0,051(7)	0,034(7)	-0,004(6)	0,004(5)	0,001(4)
C43	0,031(6)	0,072(9)	0,022(6)	0,010(6)	0,005(5)	0,015(6)
C44	0,042(6)	0,013(4)	0,028(7)	-0,008(4)	0,020(6)	-0,003(4)
C45	0,023(5)	0,025(5)	0,005(5)	-0,004(4)	0,001(4)	0,009(4)
C46	0,027(6)	0,040(7)	0,031(8)	-0,016(6)	0,012(6)	0,001(5)
C47	0,034(6)	0,021(5)	0,014(6)	-0,003(4)	0,011(5)	0,001(4)
C48	0,026(6)	0,054(7)	0,028(7)	0,001(5)	0,006(5)	-0,005(5)
C49	0,018(4)	0,030(5)	0,006(5)	0,006(4)	-0,006(4)	0,009(4)
C50	0,031(6)	0,032(6)	0,016(6)	-0,006(4)	0,013(5)	0,005(4)
C51	0,030(5)	0,047(7)	0,014(5)	0,001(5)	0,004(5)	0,005(5)
C52	0,034(6)	0,066(9)	0,041(8)	-0,008(7)	0,015(5)	0,023(6)
C53	0,035(5)	0,028(5)	0,022(6)	0,000(4)	0,022(4)	0,010(4)
C54	0,040(7)	0,042(7)	0,029(8)	0,014(6)	0,006(6)	-0,013(6)

C55	0,013(4)	0,054(7)	0,019(5)	-0,009(5)	0,001(4)	0,000(4)
C56	0,042(7)	0,055(8)	0,023(6)	-0,003(6)	0,004(5)	-0,004(6)
C57	0,048(7)	0,042(6)	0,011(5)	0,006(4)	0,010(5)	-0,007(5)
C58	0,021(5)	0,060(8)	0,024(7)	0,002(5)	0,001(5)	0,015(5)
C59	0,051(7)	0,032(6)	0,034(7)	-0,005(5)	0,018(6)	-0,008(5)
C60	0,57(7)	0,059(12)	0,13(2)	-0,046(12)	-0,14(3)	0,11(2)
C61	0,031(6)	0,057(8)	0,036(8)	-0,007(6)	0,008(6)	0,004(5)
C62	0,033(6)	0,044(6)	0,020(6)	0,013(4)	0,008(4)	-0,002(4)
C63	0,019(5)	0,069(8)	0,030(7)	-0,006(6)	-0,002(5)	-0,016(5)
C64	0,023(5)	0,065(7)	0,011(5)	-0,015(5)	-0,008(4)	0,003(5)
C65	0,034(6)	0,021(5)	0,036(6)	-0,011(5)	0,023(5)	-0,014(5)
C66	0,017(3)	0,019(3)	0,040(5)	0,000(3)	0,020(3)	-0,011(3)

Fortsetzung von Tabelle 6.79

**Tabelle 6.80** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)\text{CF}_3\text{CO}_2]$  (**16**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,09594(8)	0,47504(4)	0,90263(4)	0,0367(3)
N1	0,2033(8)	0,3664(4)	1,0422(4)	0,0304(12)
N2	0,3125(8)	0,5413(3)	1,0514(4)	0,0275(11)
O1	-0,0807(7)	0,4852(3)	0,7281(4)	0,0317(10)
O2	0,0623(8)	0,6191(3)	0,7220(4)	0,0442(13)
F1	-0,3597(8)	0,6012(5)	0,5751(4)	0,084(2)
F2	-0,1236(1)	0,6381(4)	0,5044(4)	0,0759(18)
F3	-0,2163(9)	0,5038(3)	0,4984(4)	0,0621(15)
C1	0,5468(1)	0,5202(4)	1,2273(6)	0,0337(15)
H1	0,6121	0,4816	1,2843	0,035(1)
C2	0,4083(9)	0,4873(4)	1,1347(5)	0,0272(3)
C3	-0,1882(1)	0,5752(4)	0,5660(6)	0,0331(4)
C4	-0,0537(1)	0,5593(4)	0,6832(5)	0,0292(13)
C5	0,2489(2)	0,2131(5)	1,1017(7)	0,0408(7)
H5	0,2057	0,154	1,0935	0,052(1)
C6	0,4664(1)	0,3250(4)	1,1969(6)	0,0340(1)
H6	0,575	0,3416	1,2525	0,052(1)
C7	0,5858(1)	0,6114(5)	1,2334(6)	0,0357(1)
H7	0,6784	0,6347	1,2942	0,035(1)
C8	0,3532(1)	0,6303(4)	1,0585(6)	0,0337(1)
H8	0,2884	0,6678	1,0	0,035(1)
C9	0,3571(9)	0,3897(4)	1,1243(5)	0,0266(3)
C10	0,4084(2)	0,2357(5)	1,1837(6)	0,0417(7)
H10	0,4782	0,1916	1,2306	0,052(2)
C11	0,1529(1)	0,2795(5)	1,0313(6)	0,0377(6)
H11	0,0476	0,2633	0,9732	0,052(1)
C12	0,4856(1)	0,6675(5)	1,1479(6)	0,0395(6)
H12	0,5077	0,7291	1,1511	0,035(1)

**Tabelle 6.81** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)\text{CF}_3\text{CO}_2]$  (**16**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0377(4)	0,0433(4)	0,0258(3)	0,0025(2)	0,0001(2)	0,0058(2)
N1	0,032(3)	0,027(3)	0,030(3)	0,001(2)	0,004(2)	-0,001(2)
N2	0,031(3)	0,022(2)	0,029(3)	-0,002(2)	0,007(2)	0,003(2)
O1	0,039(3)	0,026(2)	0,027(2)	0,0021(17)	0,001(2)	-0,005(2)
O2	0,046(3)	0,027(2)	0,050(3)	0,002(2)	-0,010(2)	-0,007(2)
F1	0,052(3)	0,147(6)	0,047(3)	0,009(3)	-0,001(2)	0,051(4)
F2	0,110(5)	0,065(3)	0,043(3)	0,024(2)	-0,003(3)	-0,032(3)
F3	0,089(4)	0,042(2)	0,040(2)	-0,008(2)	-0,016(3)	0,002(3)
C1	0,039(4)	0,033(3)	0,029(3)	0,000(3)	0,007(3)	-0,002(3)
C2	0,027(3)	0,030(3)	0,027(3)	-0,001(2)	0,010(3)	0,003(3)
C3	0,039(4)	0,028(3)	0,033(3)	0,004(3)	0,008(3)	-0,001(3)
C4	0,030(3)	0,026(3)	0,031(3)	-0,001(3)	0,006(3)	0,004(3)
C5	0,051(5)	0,024(3)	0,052(4)	0,000(3)	0,019(4)	-0,003(3)
C6	0,034(4)	0,030(3)	0,037(4)	0,004(3)	0,005(3)	0,006(3)
C7	0,037(4)	0,038(4)	0,032(3)	-0,009(3)	0,006(3)	-0,006(3)
C8	0,039(4)	0,028(3)	0,037(3)	0,004(3)	0,015(3)	0,005(3)
C9	0,030(3)	0,028(3)	0,024(3)	0,003(2)	0,009(3)	0,003(3)
C10	0,051(5)	0,028(3)	0,046(4)	0,010(3)	0,012(4)	0,010(3)
C11	0,038(4)	0,033(3)	0,040(4)	-0,002(3)	0,005(3)	-0,004(3)
C12	0,050(4)	0,024(3)	0,047(4)	-0,004(3)	0,015(3)	-0,003(3)

**Tabelle 6.82** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  ( $10^{-20} \text{ m}^2$ ) von  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)_2]\text{ClO}_4$  (**17**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,019682(4)	-0,71532(6)	0,259255(4)	0,05037(1)
Ag2	0,493181(4)	-0,45215(6)	0,271712(6)	0,05166(1)
N1	-0,08158(5)	-0,7532(5)	0,20083(4)	0,0401(8)
N2	-0,00768(5)	-0,6337(5)	0,15645(4)	0,0435(8)
N3	0,06461(5)	-0,6668(5)	0,36374(1)	0,0412(8)
N4	0,12274(5)	-0,7772(5)	0,30074(5)	0,0409(8)
N5	0,39025(2)	-0,5060(5)	0,21814(6)	0,0418(8)
N6	0,45220(2)	-0,3779(5)	0,33494(6)	0,0450(8)
N7	0,55367(2)	-0,4274(5)	0,22943(5)	0,0383(7)
N8	0,59372(1)	-0,5525(5)	0,34630(5)	0,0417(8)
C1	0,15615(2)	-0,7254(5)	0,35980(7)	0,0387(9)
C2	0,0307(2)	-0,6103(7)	0,1347(2)	0,0514(1)
C3	-0,1692(2)	-0,6841(6)	0,1061(2)	0,0479(1)
C4	0,2180(2)	-0,7009(7)	0,3857(2)	0,0489(1)

C5	0,1506(2)	-0,8078(7)	0,2675(2)	0,0495(1)
C6	-0,10698(2)	-0,7057(6)	0,14134(2)	0,0386(9)
C7	-0,1180(2)	-0,7811(6)	0,2251(2)	0,0479(1)
C8	-0,2056(2)	-0,7132(7)	0,1321(2)	0,0528(1)
C9	-0,0438(3)	-0,6687(7)	0,0329(2)	0,0569(3)
C10	-0,0851(2)	-0,6918(7)	0,05368(2)	0,0495(1)
C11	-0,06532(2)	-0,6750(5)	0,11587(2)	0,0396(9)
C12	0,2460(2)	-0,7302(7)	0,3509(3)	0,0560(2)
C13	0,12399(2)	-0,6998(6)	0,39525(2)	0,0397(9)
C14	0,1218(3)	-0,6885(7)	0,4904(2)	0,0651(5)
C15	0,2123(2)	-0,7851(7)	0,2912(3)	0,0548(2)
C16	0,0339(2)	-0,6453(7)	0,3945(2)	0,0519(1)
C17	0,0147(3)	-0,6266(7)	0,0735(2)	0,0546(2)
C18	0,1541(2)	-0,7115(7)	0,45953(2)	0,0539(1)
C19	-0,1796(2)	-0,7603(7)	0,1931(2)	0,0540(1)
C20	0,0613(3)	-0,6539(7)	0,4580(2)	0,0607(1)
C21	0,61180(2)	-0,4795(5)	0,26198(2)	0,0361(8)
C22	0,63501(2)	-0,5283(5)	0,32763(3)	0,0365(8)
C23	0,5652(2)	-0,3939(6)	0,1403(2)	0,0491(1)
C24	0,69627(2)	-0,5478(6)	0,36764(4)	0,0425(9)
C25	0,6249(2)	-0,4460(6)	0,1732(2)	0,0481(1)
C26	0,7153(2)	-0,5917(6)	0,4289(2)	0,0482(1)
C27	0,3694(3)	-0,4340(8)	0,3535(3)	0,0647(4)
C28	0,6735(2)	-0,6132(7)	0,4479(2)	0,0501(1)
C29	0,6134(2)	-0,5936(7)	0,4054(2)	0,0492(1)
C30	0,6488(2)	-0,4893(6)	0,2349(2)	0,0422(9)
C31	0,5318(2)	-0,3849(7)	0,17045(2)	0,0466(1)
C32	0,4859(3)	-0,3352(7)	0,3942(2)	0,0582(3)
C33	0,2659(2)	-0,5263(8)	0,1561(3)	0,0710(6)
C34	0,3945(2)	-0,4270(6)	0,3144(2)	0,0430(9)
C35	0,35915(8)	-0,4742(6)	0,2478(2)	0,0432(9)
C36	0,3604(2)	-0,5478(6)	0,1581(2)	0,0519(1)
C37	0,4049(4)	-0,3913(9)	0,4144(3)	0,0764(9)
C38	0,2963(2)	-0,4824(7)	0,2173(3)	0,0594(3)
C39	0,2973(3)	-0,5577(7)	0,1265(3)	0,0665(6)
C40	0,4639(4)	-0,3399(8)	0,4353(3)	0,0737(7)
C11	0,36474(6)	-0,93216(2)	0,49483(5)	0,0672(4)
C12	0,14936(4)	-0,13873(2)	0,13365(5)	0,0509(3)
O1	0,20019(7)	-0,0910(9)	0,18894(1)	0,1041(1)
O2	0,1005(2)	-0,0216(1)	0,1165(3)	0,151(3)
O3	0,1301(3)	-0,3150(9)	0,1447(3)	0,142(3)
O4	0,16407(4)	-0,1697(6)	0,08595(1)	0,0643(1)
O5	0,3779(3)	-0,7597(8)	0,4763(2)	0,151(3)
O6	0,4145(2)	-1,0069(8)	0,5471(2)	0,132(2)
O7	0,3446(2)	-1,0600(6)	0,44683(9)	0,0881(3)
O8	0,3131(3)	-0,9082(9)	0,5061(3)	0,138(3)
H2	0,070(2)	-0,576(6)	0,162(2)	0,048(3)
H3	-0,181(2)	-0,640(7)	0,068(2)	0,053(3)
H4	0,236(3)	-0,671(8)	0,422(3)	0,064(6)
H5	0,124(2)	-0,848(6)	0,227(2)	0,047(2)
H7	-0,097(2)	-0,806(6)	0,269(2)	0,052(3)

H8	-0,246(2)	-0,684(6)	0,111(2)	0,043(1)
H9	-0,055(3)	-0,683(8)	-0,006(3)	0,084(3)
H10	-0,129(2)	-0,731(6)	0,025(2)	0,049(2)
H12	0,285(3)	-0,720(8)	0,365(3)	0,080(2)
H14	0,140(3)	-0,688(8)	0,533(3)	0,083(2)
H15	0,229(3)	-0,800(8)	0,268(3)	0,072(2)
H16	-0,011(2)	-0,612(6)	0,368(2)	0,046(1)
H17	0,044(2)	-0,606(7)	0,063(2)	0,060(4)
H18	0,200(2)	-0,753(6)	0,480(2)	0,049(2)
H19	-0,203(2)	-0,772(7)	0,214(2)	0,055(4)
H20	0,035(3)	-0,645(8)	0,475(3)	0,075(7)
H23	0,543(3)	-0,369(8)	0,095(3)	0,079(7)
H24	0,727(2)	-0,531(6)	0,355(2)	0,050(2)
H25	0,645(2)	-0,457(6)	0,150(2)	0,051(3)
H26	0,7601(3)	-0,615(5)	0,4571(2)	0,034(1)
H27	0,331(3)	-0,469(8)	0,340(3)	0,077(2)
H28	0,682(3)	-0,634(9)	0,486(3)	0,087(2)
H29	0,586(2)	-0,602(7)	0,419(2)	0,064(5)
H30	0,686(2)	-0,529(6)	0,257(2)	0,042(2)
H31	0,492(2)	-0,354(7)	0,149(2)	0,050(3)
H32	0,534(3)	-0,305(8)	0,410(3)	0,085(8)
H33	0,220(3)	-0,550(9)	0,136(3)	0,12(2)
H36	0,3857(2)	-0,565(5)	0,1385(8)	0,033(1)
H37	0,387(3)	-0,395(1)	0,438(3)	0,11(2)
H38	0,276(2)	-0,461(7)	0,236(2)	0,051(4)
H39	0,281(3)	-0,594(8)	0,088(3)	0,073(1)
H40	0,489(5)	-0,301(3)	0,478(5)	0,17(4)

Fortsetzung von Tabelle 6.82

**Tabelle 6.83** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $[\text{Ag}(\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8)_2]\text{ClO}_4$  (**17**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,03575(7)	0,0713(2)	0,03472(1)	0,00073(5)	0,00956(2)	0,00313(6)
Ag2	0,03130(6)	0,0657(2)	0,0576(2)	0,00051(7)	0,02107(5)	0,00249(5)
N1	0,0378(2)	0,044(2)	0,0332(5)	0,0001(4)	0,0125(4)	0,0050(4)
N2	0,0410(2)	0,048(2)	0,0340(6)	0,0017(5)	0,0121(5)	0,0053(6)
N3	0,0424(2)	0,042(2)	0,0385(7)	-0,0032(4)	0,0186(5)	-0,0056(5)
N4	0,0397(2)	0,0420(2)	0,0395(6)	0,0030(5)	0,0179(4)	0,0060(5)
N5	0,0373(3)	0,0390(2)	0,0459(9)	-0,0004(1)	0,0175(5)	-0,0016(5)
N6	0,0413(2)	0,044(2)	0,049(2)	-0,0005(6)	0,0207(6)	0,0044(6)
N7	0,0310(2)	0,0402(2)	0,0414(7)	-0,0012(4)	0,0156(4)	-0,0004(4)
N8	0,0321(2)	0,046(2)	0,0437(8)	-0,0008(5)	0,0158(5)	-0,0018(5)
C1	0,037(2)	0,030(2)	0,041(2)	0,0039(6)	0,0125(7)	-0,0002(7)
C2	0,052(3)	0,053(3)	0,049(2)	0,005(2)	0,024(2)	0,004(2)
C3	0,045(2)	0,040(2)	0,040(2)	-0,0045(2)	0,0058(2)	0,0029(2)
C4	0,036(2)	0,042(2)	0,057(3)	0,004(2)	0,013(2)	-0,003(2)

C5	0,051(3)	0,047(3)	0,052(3)	0,004(2)	0,025(2)	0,008(2)
C6	0,038(2)	0,035(2)	0,0345(1)	-0,0033(6)	0,0109(6)	0,0059(8)
C7	0,055(3)	0,045(2)	0,045(2)	-0,005(2)	0,024(2)	-0,001(2)
C8	0,038(2)	0,046(3)	0,064(3)	-0,012(2)	0,016(2)	0,000(2)
C9	0,078(4)	0,053(3)	0,037(2)	-0,003(2)	0,026(2)	-0,003(2)
C10	0,058(3)	0,047(3)	0,0335(9)	-0,001318)	0,015(2)	0,001(2)
C11	0,045(2)	0,035(2)	0,0306(8)	0,0011(5)	0,0118(6)	0,0061(7)
C12	0,036(2)	0,044(3)	0,083(3)	0,005(2)	0,024(2)	0,002(2)
C13	0,044(2)	0,029(2)	0,0368(9)	-0,0014(6)	0,0119(7)	-0,0074(8)
C14	0,097(5)	0,053(3)	0,045(3)	-0,003(2)	0,034(3)	-0,010(3)
C15	0,049(3)	0,048(3)	0,079(3)	0,009(3)	0,039(3)	0,009(2)
C16	0,063(3)	0,043(3)	0,063(3)	-0,007(2)	0,041(3)	-0,005(2)
C17	0,073(3)	0,052(3)	0,052(3)	0,003(2)	0,040(3)	0,001(3)
C18	0,062(3)	0,046(3)	0,036(2)	-0,0011(9)	0,010(2)	-0,007(2)
C19	0,048(3)	0,054(3)	0,066(3)	-0,016(2)	0,032(2)	-0,008(2)
C20	0,091(4)	0,048(3)	0,060(3)	-0,009(2)	0,050(3)	-0,013(3)
C21	0,0305(9)	0,032(2)	0,043(2)	-0,0039(6)	0,0153(6)	-0,0020(6)
C22	0,0288(8)	0,033(2)	0,043(2)	-0,0033(6)	0,0143(6)	-0,0010(6)
C23	0,057(3)	0,044(2)	0,040(2)	-0,0011(9)	0,018(2)	-0,007(2)
C24	0,031(2)	0,044(2)	0,050(2)	-0,0001(9)	0,0173(8)	0,0014(8)
C25	0,054(3)	0,043(2)	0,056(3)	-0,003(2)	0,034(2)	-0,011(2)
C26	0,035(2)	0,051(3)	0,046(2)	-0,0010(9)	0,0099(19)	0,0047(9)
C27	0,079(4)	0,054(3)	0,088(4)	0,013(3)	0,061(3)	0,003(3)
C28	0,049(3)	0,049(3)	0,041(2)	-0,003(2)	0,013(2)	0,000(2)
C29	0,043(2)	0,060(3)	0,047(2)	0,000(2)	0,024(2)	-0,001(2)
C30	0,035(2)	0,040(2)	0,051(2)	-0,0009(8)	0,0208(9)	-0,0031(8)
C31	0,042(2)	0,046(2)	0,041(2)	-0,0016(9)	0,0117(9)	0,000(2)
C32	0,068(3)	0,051(3)	0,047(2)	-0,005(2)	0,021(2)	0,008(2)
C33	0,040(3)	0,054(3)	0,094(4)	-0,001(3)	0,013(3)	-0,001(2)
C34	0,047(2)	0,031(2)	0,059(2)	0,0070(8)	0,031(2)	0,0058(8)
C35	0,036(2)	0,032(2)	0,062(3)	0,0053(9)	0,024(2)	0,0015(7)
C36	0,054(3)	0,040(2)	0,052(3)	0,000(2)	0,018(2)	-0,001(2)
C37	0,127(6)	0,057(3)	0,076(4)	0,016(3)	0,073(4)	0,018(4)
C38	0,038(2)	0,052(3)	0,086(4)	0,004(3)	0,028(3)	0,003(2)
C39	0,056(3)	0,046(3)	0,062(3)	-0,002(2)	-0,001(3)	-0,003(2)
C40	0,112(5)	0,055(3)	0,055(3)	0,008(3)	0,041(3)	0,019(3)
C11	0,0745(8)	0,0587(8)	0,0412(6)	0,0073(5)	0,0063(5)	-0,0104(6)
C12	0,0319(5)	0,0804(8)	0,0412(5)	-0,0012(5)	0,0183(4)	-0,0024(5)
O1	0,050(2)	0,191(5)	0,066(2)	-0,049(3)	0,0237(19)	-0,018(3)
O2	0,090(4)	0,253(8)	0,110(4)	0,031(4)	0,049(3)	0,104(5)
O3	0,199(7)	0,134(5)	0,150(5)	-0,025(4)	0,129(5)	-0,077(5)
O4	0,0434(7)	0,114(3)	0,0399(6)	-0,0043(7)	0,0233(4)	-0,0033(8)
O5	0,142(5)	0,103(4)	0,100(4)	0,051(3)	-0,029(3)	-0,065(3)
O6	0,077(3)	0,150(5)	0,083(3)	0,067(3)	-0,030(2)	-0,040(3)
O7	0,086(3)	0,087(3)	0,075(3)	-0,022(2)	0,025(2)	-0,004(2)
O8	0,184(6)	0,166(6)	0,102(4)	0,055(4)	0,100(4)	0,094(5)

Fortsetzung von Tabelle 6.83



**Tabelle 6.84** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  ${}^{\infty}[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_4]\text{NO}_3$  (**18**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,72719(4)	0,71570(3)	0,09965(4)	0,03198(6)
N1	0,6243(4)	0,5210(4)	0,1026(4)	0,0299(1)
H1	0,6805	0,486	0,1718	0,039(5)
N2	0,9397(4)	0,7436(3)	0,2763(4)	0,0294(2)
H2	1,0128	0,7444	0,2513	0,042(9)
N3	0,8699(4)	0,7338(4)	-0,0186(4)	0,0301(2)
H3	0,961	0,7224	0,0328	0,042(9)
N4	0,5642(4)	0,8818(3)	0,0525(4)	0,0275(1)
H4	0,4947	0,8598	0,0778	0,042(9)
N5	0,7612(4)	1,2834(5)	0,3254(4)	0,0357(1)
O1	0,6445(5)	1,3107(5)	0,3260(5)	0,0823(2)
O2	0,8089(5)	1,1784(4)	0,3460(5)	0,0691(6)
O3	0,8344(4)	1,3636(4)	0,3045(4)	0,0636(3)
C1	0,6184(6)	1,0008(4)	0,1073(5)	0,0357(4)
H1A	0,6948	1,0268	0,0842	0,036(5)
H1B	0,6575	0,9909	0,1918	0,036(5)
C2	0,9477(5)	0,8632(5)	0,3348(5)	0,0353(3)
H2A	0,9254	0,9286	0,2772	0,036(5)
H2B	1,0434	0,8763	0,3919	0,036(5)
C3	0,8718(6)	0,8518(5)	-0,0744(5)	0,0364(4)
H3A	0,8973	0,9157	-0,0151	0,036(5)
H3B	0,777	0,8695	-0,1309	0,036(5)
C4	0,4825(5)	0,5267(4)	0,1054(5)	0,0339(3)
H4A	0,4826	0,5845	0,1651	0,036(5)
H4B	0,4568	0,4466	0,1254	0,036(5)
C5	0,9744(6)	0,6442(5)	0,3641(5)	0,0368(4)
H5A	1,0708	0,6541	0,4208	0,046(6)
H5B	0,9677	0,5654	0,3258	0,046(6)
C6	0,6240(5)	0,4342(4)	0,0109(5)	0,0324(3)
H6A	0,6009	0,3525	0,0294	0,046(6)
H6B	0,7177	0,4315	0,0081	0,046(6)
C7	0,8442(5)	0,6339(5)	-0,1048(5)	0,0357(3)
H7A	0,7482	0,6409	-0,1632	0,046(6)
H7B	0,8521	0,5557	-0,0654	0,046(6)
C8	0,4940(6)	0,8999(5)	-0,0745(5)	0,0393(5)
H8A	0,4503	0,8234	-0,1106	0,046(6)
H8B	0,5649	0,9213	-0,1056	0,046(6)

**Tabelle 6.85** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  ${}_{\infty}^2[\text{Ag}(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_4]\text{NO}_3$  (**18**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0316(2)	0,0301(2)	0,0335(2)	0,0015(3)	0,01173(15)	0,0006(2)
N1	0,023(2)	0,032(3)	0,028(3)	0,003(2)	0,004(2)	-0,0013(8)
N2	0,018(2)	0,046(3)	0,025(3)	-0,0008(8)	0,0101(8)	-0,0003(6)
N3	0,030(2)	0,041(3)	0,022(3)	-0,002(2)	0,0122(8)	-0,0054(8)
N4	0,027(2)	0,023(2)	0,031(3)	0,0085(8)	0,009(2)	0,0044(7)
N5	0,033(2)	0,041(3)	0,033(3)	0,006(3)	0,0124(19)	-0,001(3)
O1	0,053(3)	0,107(4)	0,109(5)	0,017(3)	0,056(3)	0,017(3)
O2	0,064(3)	0,039(3)	0,090(4)	0,013(2)	0,013(3)	0,006(2)
O3	0,055(3)	0,053(3)	0,089(4)	0,025(3)	0,034(3)	0,000(2)
C1	0,037(3)	0,032(3)	0,030(4)	0,002(2)	0,004(3)	0,001(2)
C2	0,037(3)	0,040(3)	0,032(4)	-0,003(3)	0,016(3)	-0,009(3)
C3	0,047(4)	0,034(3)	0,032(4)	-0,007(3)	0,019(3)	-0,011(3)
C4	0,035(3)	0,032(3)	0,039(4)	-0,002(2)	0,019(3)	-0,006(2)
C5	0,040(3)	0,041(3)	0,032(4)	0,002(3)	0,018(3)	0,011(3)
C6	0,027(3)	0,023(3)	0,051(4)	-0,003(2)	0,019(3)	0,001(2)
C7	0,039(3)	0,031(3)	0,043(4)	-0,005(3)	0,023(3)	-0,006(2)
C8	0,048(4)	0,032(3)	0,030(4)	0,005(3)	0,006(3)	0,005(3)

**Tabelle 6.86** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  ( $10^{-20} \text{ m}^2$ ) von  ${}_{\infty}[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_2]\text{CF}_3\text{CO}_2(\text{H}_2\text{O})_3$  (**19**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,06651(2)	0,011790(3)	0,177859(8)	0,02285(8)
N1	0,1359(2)	-0,15581(5)	0,25448(1)	0,0238(4)
N2	-0,0867(2)	0,05572(5)	0,05541(9)	0,0218(3)
N3	0,1486(2)	0,17724(5)	0,26590(1)	0,0255(4)
O1	0,5295(2)	0,08694(3)	0,34117(8)	0,0290(3)
O2	0,4859(2)	-0,10840(3)	0,36049(9)	0,0334(4)
O3	0,4354(2)	0,02995(7)	0,17489(1)	0,0345(4)
O4	0,4269(2)	-0,32449(8)	0,43033(1)	0,0303(4)
O5	0,5070(3)	0,32210(7)	0,40208(3)	0,0409(4)
F1	0,7285(2)	0,10048(4)	0,48697(9)	0,0554(4)
F2	0,6667(2)	-0,07939(6)	0,50983(9)	0,0549(4)
F3	0,85205(19)	-0,04388(9)	0,43963(1)	0,0597(5)
C1	0,5551(3)	-0,00961(7)	0,37803(2)	0,0214(4)
C2	0,0141(3)	0,12725(9)	0,00888(1)	0,0244(4)
C3	0,1398(3)	-0,27081(2)	0,21277(1)	0,0286(5)
C4	0,0296(3)	-0,16962(9)	0,31369(1)	0,0274(4)
C5	0,1548(3)	0,29274(3)	0,22510(1)	0,0293(5)
C6	0,0450(3)	0,19227(2)	0,32583(1)	0,0293(5)
C7	-0,1603(3)	-0,05152(5)	0,00929(1)	0,0244(4)

C8	0,7013(3)	-0,00709(18)	0,45438(3)	0,0257(4)
H1	-0,221(3)	-0,096(2)	0,0387(4)	0,028(6)
H2	-0,235(3)	-0,025(2)	-0,0407(5)	0,026(6)
H3	0,476(4)	0,038(3)	0,219(2)	0,045(9)
H4	0,447(4)	-0,036(3)	0,163(2)	0,051(1)
H5	0,439(4)	-0,258(3)	0,4180(1)	0,042(8)
H6	0,459(5)	-0,357(3)	0,407(2)	0,050(2)
H7	0,531(5)	0,323(3)	0,442(2)	0,052(1)
H8	0,517(4)	0,256(3)	0,3880(7)	0,045(9)
H9	0,222(4)	-0,140(3)	0,2771(7)	0,039(8)
H10	-0,174(3)	0,098(2)	0,0639(4)	0,028(6)
H11	0,244(4)	0,156(2)	0,2878(6)	0,039(8)
H12	0,104(3)	0,253(2)	0,3643(5)	0,034(6)
H13	0,045(4)	0,121(3)	0,3526(7)	0,046(8)
H14	0,228(4)	0,282(2)	0,1865(6)	0,037(7)
H15	0,205(3)	0,350(2)	0,2621(6)	0,040(7)
H16	0,032(4)	-0,097(3)	0,3420(7)	0,046(8)
H17	0,084(3)	-0,229(2)	0,3521(4)	0,023(6)
H18	0,208(3)	-0,261(2)	0,1727(6)	0,037(7)
H19	0,192(3)	-0,333(2)	0,2498(5)	0,034(6)
H20	-0,064(3)	0,154(2)	-0,0397(5)	0,029(6)
H21	0,060(3)	0,197(2)	0,0391(5)	0,035(7)

Fortsetzung von Tabelle 6.86

**Tabelle 6.87** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})_2]\text{CF}_3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**19**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0299(1)	0,0222(1)	0,0168(1)	0,0009(5)	0,0059(7)	0,00044(6)
N1	0,0213(9)	0,0241(9)	0,0247(9)	0,0045(7)	0,0024(8)	-0,0037(7)
N2	0,0259(9)	0,0235(8)	0,0169(8)	0,0005(6)	0,0070(7)	0,0041(7)
N3	0,0226(9)	0,0246(9)	0,0267(9)	-0,0051(7)	-0,0001(8)	0,0059(7)
O1	0,0348(8)	0,0266(7)	0,0240(7)	0,0037(6)	0,0032(6)	-0,0031(6)
O2	0,0368(9)	0,0282(8)	0,0310(8)	0,0019(6)	-0,0014(7)	-0,0075(6)
O3	0,0454(1)	0,0350(1)	0,0215(9)	-0,0012(7)	0,0042(7)	0,0012(8)
O4	0,0352(9)	0,0240(9)	0,0341(9)	0,0025(7)	0,0124(7)	0,0015(7)
O5	0,0595(2)	0,0295(1)	0,0335(1)	0,0014(8)	0,0100(9)	0,0018(8)
F1	0,0618(1)	0,0460(9)	0,0449(9)	-0,0197(7)	-0,0169(8)	0,0058(7)
F2	0,0554(9)	0,0703(1)	0,0329(8)	0,0197(7)	-0,0035(7)	-0,0065(8)
F3	0,0228(7)	0,1091(1)	0,0451(9)	-0,0256(9)	0,0034(6)	0,0128(8)
C1	0,0196(9)	0,0277(1)	0,0184(1)	-0,0022(8)	0,0073(8)	-0,0004(7)
C2	0,0363(2)	0,0198(9)	0,0174(1)	0,0002(8)	0,0066(9)	-0,0033(8)
C3	0,0324(1)	0,0249(1)	0,0332(1)	0,0072(9)	0,0173(1)	0,0079(9)
C4	0,0438(3)	0,0207(1)	0,0195(1)	-0,0006(8)	0,0104(9)	-0,0028(9)
C5	0,0287(1)	0,0253(1)	0,0382(2)	-0,0076(9)	0,0169(10)	-0,0062(8)
C6	0,0489(3)	0,0202(1)	0,0187(1)	-0,0015(8)	0,0074(9)	0,0024(9)
C7	0,0227(9)	0,0320(1)	0,0178(1)	0,0020(8)	0,0032(8)	-0,0069(8)
C8	0,0224(1)	0,0313(1)	0,0233(1)	-0,0028(8)	0,0048(9)	0,0021(8)

**Tabelle 6.88** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  $\infty\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})]\text{BF}_4\}$  (**20**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,72608(8)	-0,07228(1)	-0,02477(6)	0,0439(5)
N1	0,8352(1)	0,0431(2)	-0,0840(7)	0,0339(2)
N2	0,6208(8)	-0,1599(1)	0,0415(6)	0,0341(2)
C1	0,4538(1)	-0,2215(3)	-0,0432(7)	0,0345(2)
H1A	0,4168	-0,2783	-0,0084	0,044(1)
H1B	0,4412	-0,3375	-0,0897	0,044(3)
C2	0,9502(1)	0,2247(3)	-0,0141(7)	0,034(2)
H2A	0,9	0,343	-0,0069	0,044(3)
H2B	0,9866	0,2862	-0,0485	0,044(3)
C3	0,9137(1)	-0,1360(4)	-0,0968(7)	0,0331(2)
H3A	0,8401	-0,255	-0,1425	0,044(2)
H3B	0,9495	-0,0753	-0,1317	0,044(3)
C4	0,6408(1)	0,0204(7)	0,1114(7)	0,037(2)
H4A	0,7505	0,0606	0,1662	0,044(3)
H4B	0,6072	-0,0314	0,1491	0,044(3)
B1	$\frac{1}{2}$	-0,524(3)	$-\frac{1}{4}$	0,039(4)
B2	0	-0,538(3)	$-\frac{1}{4}$	0,042(4)
F1	0,401(2)	-0,611(3)	-0,2385(4)	0,193(9)
F2	0,3749(2)	-0,521(3)	-0,3704(3)	0,176(7)
F3	$\frac{1}{2}$	-0,294(2)	$-\frac{1}{4}$	0,123(5)
F4	0,1057(2)	-0,441(3)	-0,1560(4)	0,160(7)
F5	-0,077(3)	-0,641(4)	-0,2350(3)	0,306(7)
H1	0,682(1)	-0,308(6)	0,093(8)	0,05(3)
H2	0,768(1)	0,091(1)	-0,142(8)	0,01(2)

**Tabelle 6.89** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}(10^{-10} \text{ m}^2)$  von  $\infty\{[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_4\text{N}_2\text{H}_{10})]\text{BF}_4\}$  (**20**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0347(7)	0,0505(7)	0,0590(7)	-0,0076(3)	0,0365(6)	-0,0051(3)
N1	0,022(4)	0,042(4)	0,027(4)	0,002(3)	0,012(4)	0,003(3)
N2	0,031(4)	0,030(4)	0,045(4)	0,005(3)	0,026(4)	0,003(3)
C1	0,033(5)	0,031(4)	0,046(5)	-0,007(4)	0,029(4)	-0,009(3)
C2	0,040(5)	0,027(4)	0,046(5)	-0,005(4)	0,033(4)	-0,003(3)
C3	0,035(5)	0,035(4)	0,042(5)	-0,010(4)	0,031(4)	-0,009(4)
C4	0,028(5)	0,054(5)	0,026(5)	0,000(4)	0,016(4)	-0,008(4)
B1	0,027(8)	0,034(7)	0,059(10)	0	0,031(8)	0
B2	0,040(1)	0,058(1)	0,044(9)	0	0,035(9)	0
F1	0,26(2)	0,188(3)	0,161(13)	-0,060(1)	0,154(5)	-0,140(4)
F2	0,118(12)	0,197(2)	0,123(11)	0,003(1)	0,042(1)	-0,052(1)
F3	0,143(13)	0,061(7)	0,133(12)	0	0,078(1)	0

F4	0,096(9)	0,199(5)	0,154(2)	-0,098(1)	0,070(9)	-0,077(9)
F5	0,33(3)	0,41(3)	0,115(1)	-0,069(5)	0,122(5)	-0,30(3)

Fortsetzung von Tabelle 6.89

**Tabelle 6.90** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  $\infty [\text{Ag}(\mu_2\text{-Cl})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$  (**21**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	-0,17958(3)	0,38097(1)	0,26279(4)	0,0464(2)
Cl1	-0,24570(8)	0,0684(3)	0,16983(1)	0,0380(5)
O1	-0,0473(2)	-0,0868(9)	0,3799(3)	0,0460(1)
O2	-0,0996(2)	0,4605(8)	0,0672(3)	0,0428(1)
N1	-0,1100(3)	0,2820(1)	0,3978(4)	0,0364(2)
N2	-0,1733(3)	0,6124(1)	0,1574(3)	0,0369(3)
C1	-0,1559(3)	0,3594(4)	0,0595(4)	0,0419(8)
H1A	-0,1478	0,2478	0,102	0,08(2)
H1B	-0,1738	0,2947	0,0034	0,08(2)
C2	-0,1154(4)	0,7150(5)	0,1639(6)	0,049(2)
C3	-0,1095(4)	-0,0944(6)	0,3736(6)	0,046(2)
C4	-0,0728(3)	0,5587(4)	0,1489(5)	0,043(2)
C5	-0,0448(4)	0,2897(5)	0,4100(6)	0,043(2)
C6	-0,1235(5)	0,0749(1)	0,4263(6)	0,049(2)
C7	-0,0329(4)	0,1167(1)	0,3561(6)	0,0466(2)
C8	-0,2003(4)	0,5134(5)	0,0715(5)	0,043(2)
H3	-0,097(3)	0,779(1)	0,212(4)	0,028(2)
H4	-0,128(4)	0,842(7)	0,118(5)	0,08(3)
H5	-0,138(3)	-0,072(2)	0,324(4)	0,04(2)
H6	-0,115(3)	-0,232(1)	0,394(4)	0,021(2)
H7	-0,058(3)	0,427(3)	0,200(5)	0,05(2)
H8	-0,035(3)	0,603(2)	0,148(4)	0,039(2)
H9	-0,027(3)	0,264(1)	0,467(5)	0,04(2)
H10	-0,038(3)	0,426(2)	0,390(4)	0,03(2)
H11	-0,173(4)	0,072(3)	0,419(5)	0,06(2)
H12	-0,102(4)	0,068(3)	0,483(5)	0,06(3)
H13	-0,057(3)	0,132(5)	0,297(5)	0,06(2)
H14	0,009(3)	0,108(3)	0,368(4)	0,05(2)
H15	-0,241(3)	0,448(9)	0,069(3)	0,014(5)
H16	-0,213(3)	0,620(4)	0,033(5)	0,06(2)
H17	-0,115(3)	0,357(3)	0,426(4)	0,024(2)
H18	-0,196(3)	0,729(2)	0,162(4)	0,04(2)

**Tabelle 6.91** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $\infty [\text{Ag}(\mu_2\text{-Cl})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$  (21)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0527(3)	0,0497(4)	0,0395(3)	-0,0014(4)	0,0201(2)	0,0022(4)
Cl1	0,0405(1)	0,0359(3)	0,0401(1)	-0,0005(8)	0,0179(8)	-0,0046(8)
O1	0,053(3)	0,035(4)	0,048(3)	0,002(3)	0,018(2)	0,010(3)
O2	0,046(3)	0,048(4)	0,044(3)	-0,006(2)	0,028(3)	0,000(2)
N1	0,056(4)	0,026(4)	0,035(4)	-0,009(3)	0,026(3)	0,002(3)
N2	0,046(3)	0,030(4)	0,047(3)	-0,003(3)	0,032(3)	0,005(3)
C1	0,051(4)	0,040(5)	0,036(4)	-0,008(4)	0,017(3)	0,002(4)
C2	0,064(6)	0,040(6)	0,052(6)	-0,016(4)	0,032(5)	-0,013(4)
C3	0,056(5)	0,032(6)	0,054(5)	0,003(4)	0,024(5)	-0,004(4)
C4	0,032(4)	0,065(7)	0,039(4)	-0,007(4)	0,020(3)	-0,008(4)
C5	0,038(5)	0,038(6)	0,042(5)	0,002(4)	0,001(4)	-0,003(4)
C6	0,075(6)	0,036(6)	0,054(5)	0,001(4)	0,046(5)	-0,004(4)
C7	0,029(4)	0,052(6)	0,063(5)	0,003(5)	0,022(4)	-0,001(5)
C8	0,040(5)	0,058(6)	0,027(4)	0,006(4)	0,009(3)	0,012(4)

**Tabelle 6.92** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  ( $10^{-20} \text{ m}^2$ ) von  $\infty [\text{Ag}(\mu_2\text{-Br})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$  (22)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,17577(3)	-0,37063(1)	0,23383(3)	0,0502(2)
Br1	0,24518(3)	-0,06369(1)	0,33165(4)	0,0397(2)
O1	0,0982(2)	-0,4650(8)	0,4330(3)	0,0458(2)
O2	0,0456(2)	0,0859(8)	0,1173(3)	0,0513(3)
N1	0,1091(2)	-0,258(6)	0,0992(3)	0,049(3)
H1	0,1148	-0,3509	0,0619	0,6(3)
N2	0,1685(2)	-0,6027(9)	0,3365(3)	0,0408(4)
H2	0,193	-0,7101	0,3345	0,059(9)
C1	0,1537(3)	-0,3662(2)	0,4389(4)	0,0434(6)
H1A	0,1723	-0,3062	0,4949	0,054(7)
H1B	0,1457	-0,2549	0,3976	0,054(7)
C2	0,0707(3)	-0,5535(4)	0,3520(5)	0,053(2)
H2A	0,0596	-0,4434	0,31	0,054(7)
H2B	0,034	-0,624	0,3499	0,054(7)
C3	0,1106(3)	-0,7040(9)	0,3296(5)	0,049(4)
H3A	0,1184	-0,8225	0,3674	0,054(7)
H3B	0,0906	-0,7535	0,2721	0,054(7)
C4	0,0436(3)	-0,284(6)	0,0897(5)	0,048(8)
H4A	0,0176	-0,2697	0,0309	0,054(7)
H4B	0,0368	-0,4194	0,1101	0,054(7)
C5	0,1074(3)	0,0961(2)	0,1240(5)	0,0485(9)

H5A	0,1332	0,0804	0,1829	0,063(8)
H5B	0,1155	0,2309	0,1046	0,063(8)
C6	0,1961(3)	-0,5205(2)	0,4230(4)	0,0426(6)
H6A	0,2343	-0,4539	0,4293	0,063(8)
H6B	0,2039	-0,633	0,4637	0,063(8)
C7	0,1218(4)	-0,0706(5)	0,0721(5)	0,0485(9)
H7A	0,0979	-0,0514	0,0126	0,063(8)
H7B	0,1642	-0,0641	0,0786	0,063(8)
C8	0,0320(3)	-0,1153(4)	0,1425(5)	0,054(2)
H8A	-0,0101	-0,1194	0,1377	0,063(8)
H8B	0,0566	-0,1387	0,2015	0,063(8)

Fortsetzung von Tabelle 6.92

**Tabelle 6.93** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $\infty [\text{Ag}(\mu_2\text{-Br})(\text{C}_4\text{NOH}_9)]$  (22)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0498(4)	0,0578(4)	0,0414(3)	-0,0017(3)	0,0150(2)	0,0038(3)
Br1	0,0363(4)	0,0416(5)	0,0417(4)	-0,0001(3)	0,0143(3)	-0,0050(3)
O1	0,047(3)	0,059(4)	0,040(2)	-0,004(2)	0,025(2)	0,011(2)
O2	0,046(3)	0,050(4)	0,055(3)	0,002(2)	0,014(2)	0,011(2)
N1	0,038(2)	0,074(7)	0,033(2)	0,021(12)	0,009(2)	-0,012(2)
N2	0,043(3)	0,041(4)	0,047(3)	0,001(2)	0,027(3)	0,003(3)
C1	0,045(4)	0,049(4)	0,037(3)	-0,011(3)	0,016(3)	-0,005(3)
C2	0,040(4)	0,070(7)	0,050(4)	-0,002(4)	0,019(3)	-0,004(4)
C3	0,065(4)	0,041(4)	0,054(4)	-0,011(4)	0,036(3)	-0,014(4)
C4	0,033(3)	0,04(3)	0,056(3)	-0,005(5)	0,001(3)	0,001(4)
C5	0,049(4)	0,045(6)	0,050(4)	0,004(3)	0,015(3)	-0,001(3)
C6	0,036(3)	0,053(5)	0,037(3)	0,013(3)	0,011(3)	0,005(3)
C7	0,066(5)	0,039(5)	0,051(5)	0,012(4)	0,035(4)	0,001(4)
C8	0,044(4)	0,065(6)	0,064(5)	0,006(4)	0,031(4)	0,007(4)

**Tabelle 6.95** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  $\infty\{[\text{Ag}_2(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\mu_2\text{-NO}_3)]\}$  (**23**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,72719(4)	0,71570(3)	0,09965(4)	0,03198(6)
N1	0,6243(4)	0,5210(4)	0,1026(4)	0,0299(1)
H1	0,6805	0,486	0,1718	0,039(5)
N2	0,9397(4)	0,7436(3)	0,2763(4)	0,0294(2)
H2	1,0128	0,7444	0,2513	0,042(9)
N3	0,8699(4)	0,7338(4)	-0,0186(4)	0,0301(1)
H3	0,961	0,7224	0,0328	0,042(9)
N4	0,5642(4)	0,8818(3)	0,0525(4)	0,0275(1)
H4	0,4947	0,8598	0,0778	0,042(9)
N5	0,7612(4)	1,2834(5)	0,3254(4)	0,0357(1)
O1	0,6445(5)	1,3107(5)	0,3260(5)	0,0823(7)
O2	0,8089(5)	1,1784(4)	0,3460(5)	0,0691(6)
O3	0,8344(4)	1,3636(4)	0,3045(4)	0,0636(3)
C1	0,6184(6)	1,0008(4)	0,1073(5)	0,0357(4)
H1A	0,6948	1,0268	0,0842	0,036(5)
H1B	0,6575	0,9909	0,1918	0,036(5)
C2	0,9477(5)	0,8632(5)	0,3348(5)	0,0353(13)
H2A	0,9254	0,9286	0,2772	0,036(5)
H2B	10,434	0,8763	0,3919	0,036(5)
C3	0,8718(6)	0,8518(5)	-0,0744(5)	0,0364(1)
H3A	0,8973	0,9157	-0,0151	0,036(5)
H3B	0,777	0,8695	-0,1309	0,036(5)
C4	0,4825(5)	0,5267(4)	0,1054(5)	0,0339(1)
H4A	0,4826	0,5845	0,1651	0,036(5)
H4B	0,4568	0,4466	0,1254	0,036(5)
C5	0,9744(6)	0,6442(5)	0,3641(5)	0,0368(4)
H5A	1,0708	0,6541	0,4208	0,046(6)
H5B	0,9677	0,5654	0,3258	0,046(6)
C6	0,6240(5)	0,4342(4)	0,0109(5)	0,0324(13)
H6A	0,6009	0,3525	0,0294	0,046(6)
H6B	0,7177	0,4315	0,0081	0,046(6)
C7	0,8442(5)	0,6339(5)	-0,1048(5)	0,0357(3)
H7A	0,7482	0,6409	-0,1632	0,046(6)
H7B	0,8521	0,5557	-0,0654	0,046(6)
C8	0,4940(6)	0,8999(5)	-0,0745(5)	0,0393(5)
H8A	0,4503	0,8234	-0,1106	0,046(6)
H8B	0,5649	0,9213	-0,1056	0,046(6)



**Tabelle 6.96** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $\infty\{[\text{Ag}_2(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2(\mu_2\text{-NO}_3)]\}$  (**23**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0316(2)	0,034(2)	0,0335(2)	0,0015(3)	0,01173(5)	0,0006(2)
N1	0,023(2)	0,032(3)	0,028(3)	0,003(2)	0,004(2)	-0,0013(2)
N2	0,018(2)	0,046(3)	0,025(3)	-0,0008(8)	0,0101(8)	-0,0003(2)
N3	0,030(2)	0,041(3)	0,022(3)	-0,002(2)	0,0122(8)	-0,0054(2)
N4	0,027(2)	0,023(2)	0,031(3)	0,0085(8)	0,009(2)	0,0044(7)
N5	0,033(2)	0,041(3)	0,033(3)	0,006(3)	0,0124(19)	-0,001(3)
O1	0,053(3)	0,107(4)	0,109(5)	0,017(3)	0,056(3)	0,017(3)
O2	0,064(3)	0,039(3)	0,090(4)	0,013(2)	0,013(3)	0,006(2)
O3	0,055(3)	0,053(3)	0,089(4)	0,025(3)	0,034(3)	0,011(2)
C1	0,037(3)	0,032(3)	0,030(4)	0,015(2)	0,004(3)	0,001(2)
C2	0,037(3)	0,042(3)	0,032(4)	-0,003(3)	0,016(3)	-0,009(3)
C3	0,047(4)	0,034(3)	0,032(4)	-0,007(3)	0,019(3)	-0,011(3)
C4	0,035(3)	0,032(3)	0,039(4)	-0,002(2)	0,019(3)	-0,006(2)
C5	0,040(3)	0,041(3)	0,032(4)	0,002(3)	0,018(3)	0,011(3)
C6	0,027(3)	0,023(3)	0,051(4)	-0,003(2)	0,019(3)	0,001(2)
C7	0,039(3)	0,031(3)	0,043(4)	-0,005(3)	0,023(3)	-0,006(2)
C8	0,048(4)	0,032(3)	0,030(4)	0,000(3)	0,006(3)	0,005(3)

**Tabelle 6.97** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  ( $10^{-20} \text{ m}^2$ ) von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{CF}_3\text{CO}_2)$  (**24**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,06651(2)	0,011790(3)	0,177859(8)	0,02285(8)
N1	0,1359(2)	-0,15581(5)	0,25448(1)	0,0238(4)
N2	-0,0867(2)	0,05572(2)	0,05541(9)	0,0218(3)
N3	0,1486(2)	0,17724(2)	0,26590(1)	0,0255(4)
O1	0,5295(2)	0,08694(2)	0,34117(8)	0,0290(3)
O2	0,4859(2)	-0,10840(3)	0,36049(9)	0,0334(4)
O3	0,4354(2)	0,02995(2)	0,17489(1)	0,0345(4)
O4	0,4269(2)	-0,32449(8)	0,43033(1)	0,0303(4)
O5	0,5070(3)	0,32210(7)	0,40208(3)	0,0409(4)
F1	0,7285(2)	0,10048(4)	0,48697(9)	0,0554(4)
F2	0,6667(2)	-0,07939(6)	0,50983(9)	0,0549(4)
F3	0,85205(2)	-0,04388(2)	0,43963(1)	0,0597(5)
C1	0,5551(3)	-0,00961(2)	0,37803(2)	0,0214(4)
C2	0,0141(3)	0,12725(2)	0,00888(2)	0,0244(4)
C3	0,1398(3)	-0,27081(2)	0,21277(4)	0,0286(5)
C4	0,0296(3)	-0,16962(2)	0,31369(2)	0,0274(4)
C5	0,1548(3)	0,29274(2)	0,22510(4)	0,0293(5)
C6	0,0450(3)	0,19227(4)	0,32583(2)	0,0293(5)
C7	-0,1603(3)	-0,05152(5)	0,00929(2)	0,0244(4)

C8	0,7013(3)	-0,00709(18)	0,45438(3)	0,0257(4)
H1	-0,221(3)	-0,096(2)	0,0387(4)	0,028(6)
H2	-0,235(3)	-0,025(2)	-0,0407(5)	0,026(6)
H3	0,476(4)	0,038(3)	0,219(2)	0,045(9)
H4	0,447(4)	-0,036(3)	0,163(2)	0,051(1)
H5	0,439(4)	-0,258(3)	0,4180(7)	0,042(8)
H6	0,459(5)	-0,357(3)	0,407(2)	0,050(2)
H7	0,531(5)	0,323(3)	0,442(2)	0,052(1)
H8	0,517(4)	0,256(3)	0,3880(7)	0,045(9)
H9	0,222(4)	-0,140(3)	0,2771(7)	0,039(8)
H10	-0,174(3)	0,098(2)	0,0639(4)	0,028(6)
H11	0,244(4)	0,156(2)	0,2878(6)	0,039(8)
H12	0,100(3)	0,253(2)	0,3643(5)	0,034(6)
H13	0,045(4)	0,121(3)	0,3526(7)	0,046(8)
H14	0,228(4)	0,282(2)	0,1865(6)	0,037(7)
H15	0,205(3)	0,350(2)	0,2621(6)	0,040(7)
H16	0,032(4)	-0,097(3)	0,3420(7)	0,046(8)
H17	0,084(3)	-0,229(2)	0,3521(4)	0,023(6)
H18	0,208(3)	-0,261(2)	0,1727(6)	0,037(7)
H19	0,192(3)	-0,333(2)	0,2498(5)	0,034(6)
H20	-0,064(3)	0,154(2)	-0,0397(5)	0,029(6)
H21	0,060(3)	0,197(2)	0,0391(5)	0,035(7)

Fortsetzung von Tabelle 6.97

**Tabelle 6.98** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_3](\text{CF}_3\text{CO}_2)$  (**24**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,02993(1)	0,02210(1)	0,01685(1)	0,00090(5)	0,00590(7)	0,00044(6)
N1	0,0213(9)	0,0241(9)	0,0247(9)	0,0045(7)	0,0024(8)	-0,0037(7)
N2	0,0259(9)	0,0235(8)	0,0169(8)	0,0005(6)	0,0070(7)	0,0041(7)
N3	0,0226(9)	0,0246(9)	0,0267(9)	-0,0051(7)	-0,0001(8)	0,0059(7)
O1	0,0348(8)	0,0266(7)	0,0240(7)	0,0037(6)	0,0032(6)	-0,0031(6)
O2	0,0368(9)	0,0282(8)	0,0310(8)	0,0019(6)	-0,0014(7)	-0,0075(6)
O3	0,0454(1)	0,0350(10)	0,0215(9)	-0,0012(7)	0,0042(7)	0,0012(8)
O4	0,0352(9)	0,0240(9)	0,0341(9)	0,0020(7)	0,0124(7)	0,0000(7)
O5	0,0595(2)	0,0295(1)	0,0335(1)	0,0000(8)	0,0100(9)	0,0018(8)
F1	0,0618(1)	0,0460(9)	0,0449(9)	-0,0197(7)	-0,0169(8)	0,0058(7)
F2	0,0554(9)	0,0703(1)	0,0329(8)	0,0197(7)	-0,0035(7)	-0,0065(8)
F3	0,0228(7)	0,1091(4)	0,0451(9)	-0,0256(9)	0,0034(6)	0,0128(8)
C1	0,0196(9)	0,0277(1)	0,0184(1)	-0,0022(8)	0,0073(8)	-0,0004(7)
C2	0,0363(2)	0,0198(9)	0,0174(1)	0,0002(8)	0,0066(9)	-0,0033(8)
C3	0,0324(1)	0,0249(1)	0,0332(1)	0,0072(9)	0,0173(10)	0,0079(9)
C4	0,0438(3)	0,0207(1)	0,0195(1)	-0,0006(8)	0,0104(9)	-0,0028(9)
C5	0,0287(1)	0,0253(1)	0,0382(2)	-0,0076(9)	0,0169(10)	-0,0062(8)
C6	0,0489(13)	0,0202(1)	0,0187(1)	-0,0015(8)	0,0074(9)	0,0024(9)

C7	0,0227(9)	0,0320(1)	0,0178(1)	0,0020(8)	0,0032(8)	-0,0069(8)
C8	0,0224(1)	0,0313(1)	0,0233(1)	-0,0028(8)	0,0048(9)	0,0021(8)

Fortsetzung von Tabelle 6.98

**Tabelle 6.99** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{ClO}_4$  (**25**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0	½	½	0,0454(5)
Ag2	1	0	0	0,0472(5)
Cl1	-0,0378(5)	0,2991(4)	0,76407(2)	0,0513(7)
O1	-0,3027(3)	0,2816(1)	0,7597(6)	0,085(2)
O2	0,0290(4)	0,2996(9)	0,8646(4)	0,077(2)
O3	0,0964(6)	0,1595(1)	0,7186(6)	0,062(2)
O4	0,0210(4)	0,4561(9)	0,7125(5)	0,077(2)
N1	0,3445(4)	0,3351(9)	0,4736(5)	0,0405(6)
N2	0,5338(4)	0,0652(3)	0,1460(5)	0,065(2)
H2	0,5881	-0,0236	0,1822	0,15(4)
N3	0,6593(4)	0,1287(9)	0,0627(5)	0,0448(7)
N4	0,4682(3)	0,2443(9)	0,5478(6)	0,0534(7)
H4	0,4117	0,2372	0,6089	0,15(4)
C1	0,3153(7)	0,1597(5)	0,1633(7)	0,070(3)
H1	0,1972	0,1402	0,2152	0,079(2)
C2	0,5148(8)	0,2618(1)	0,0269(9)	0,064(2)
H2	0,5491	0,3276	-0,0313	0,079(2)
C3	0,297(2)	0,2882(4)	0,0923(1)	0,060(3)
H3	0,1675	0,3767	0,0869	0,079(2)
C4	0,709(2)	0,2100(3)	0,4131(9)	0,050(2)
H4	0,8405	0,1747	0,3681	0,052(4)
C5	0,4913(7)	0,3177(2)	0,3937(6)	0,052(2)
H5	0,4557	0,3702	0,3316	0,052(4)
C6	0,6865(6)	0,1677(1)	0,5147(7)	0,059(2)
H6	0,8021	0,0988	0,5523	0,052(4)

**Tabelle 6.100** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{ClO}_4$  (**25**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0217(6)	0,0511(7)	0,0627(7)	-0,0094(5)	0,0056(4)	0,0017(4)
Ag2	0,0236(6)	0,0557(7)	0,0618(7)	-0,0139(5)	0,0058(4)	0,0021(4)
Cl1	0,0495(2)	0,0592(3)	0,0433(1)	0,0094(9)	0,0036(9)	0,0003(1)
O1	0,057(4)	0,108(6)	0,088(5)	0,008(4)	0,000(4)	0,003(4)
O2	0,105(6)	0,084(5)	0,038(3)	0,007(3)	0,000(3)	0,019(4)
O3	0,061(5)	0,062(4)	0,062(4)	0,000(3)	0,007(3)	-0,003(4)
O4	0,096(5)	0,076(4)	0,055(4)	0,022(3)	0,007(3)	-0,002(4)
N1	0,033(4)	0,039(3)	0,049(4)	-0,006(3)	-0,002(3)	-0,001(3)
N2	0,053(4)	0,098(6)	0,043(4)	-0,003(4)	0,006(3)	0,003(4)
N3	0,033(4)	0,050(4)	0,052(4)	-0,013(3)	0,000(3)	-0,005(3)
N4	0,046(4)	0,047(4)	0,067(5)	0,001(3)	-0,003(4)	0,000(3)
C1	0,044(5)	0,107(8)	0,062(5)	-0,033(5)	0,003(4)	-0,005(5)
C2	0,053(5)	0,040(4)	0,096(8)	0,002(5)	0,003(5)	0,001(4)
C3	0,034(6)	0,044(5)	0,101(8)	-0,033(5)	0,003(6)	0,013(4)
C4	0,033(5)	0,045(5)	0,072(6)	-0,025(4)	0,011(5)	0,006(4)
C5	0,051(5)	0,065(5)	0,042(4)	-0,014(4)	0,001(4)	-0,001(4)
C6	0,048(5)	0,056(5)	0,072(6)	-0,008(4)	-0,002(4)	0,004(4)

**Tabelle 6.101** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  ( $10^{-20} \text{ m}^2$ ) von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{BF}_4$  (**26**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,04508(6)
Ag2	1	0	1	0,04481(6)
B1	0,9447(6)	0,3879(4)	0,8004(2)	0,0368(6)
F1	0,9800(4)	0,4084(3)	0,90641(3)	0,0512(5)
F2	0,6905(4)	0,3704(3)	0,78479(7)	0,0555(5)
F3	1,0803(4)	0,2438(3)	0,77901(7)	0,0600(5)
F4	1,0266(6)	0,5275(3)	0,73339(7)	0,0746(7)
N1	1,3252(5)	0,3300(3)	0,50691(8)	0,0400(5)
N2	0,7145(4)	-0,1041(3)	0,91735(1)	0,0364(5)
N3	1,4490(5)	0,2677(4)	0,59733(8)	0,0447(6)
N4	0,6755(6)	-0,2708(3)	0,9251(2)	0,0429(6)
C1	0,5242(6)	-0,0274(4)	0,8589(2)	0,0398(6)
C2	0,3640(6)	-0,1445(5)	0,8295(2)	0,0428(6)
C3	1,4697(6)	0,2834(4)	0,4280(2)	0,0449(7)
C4	1,6655(6)	0,1844(4)	0,5766(2)	0,0469(7)

C5	1,6871(7)	0,1905(5)	0,4693(3)	0,0476(7)
C6	0,4683(6)	-0,3001(5)	0,8733(3)	0,0454(7)
H1	0,192(8)	-0,129(5)	0,786(3)	0,056(1)
H2	0,414(7)	-0,390(5)	0,873(3)	0,045(1)
H3	0,773(1)	-0,337(7)	0,964(4)	0,058(5)
H4	0,505(9)	0,093(6)	0,846(3)	0,059(1)
H5	1,428(1)	0,320(7)	0,358(4)	0,064(4)
H6	1,813(9)	0,150(6)	0,431(4)	0,049(2)
H7	1,369(8)	0,281(6)	0,663(3)	0,054(1)
H8	1,773(1)	0,133(6)	0,629(4)	0,072(3)

Fortsetzung von Tabelle 6.101

**Tabelle 6.102** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{BF}_4$  (**26**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0346(2)	0,0517(2)	0,0473(2)	-0,00310(4)	-0,00353(3)	0,00240(5)
Ag2	0,0403(2)	0,0548(2)	0,0397(2)	-0,00555(4)	-0,00890(3)	-0,00758(5)
B1	0,0391(5)	0,0406(5)	0,0295(1)	-0,0011(1)	-0,0060(1)	-0,0002(2)
F1	0,0609(1)	0,0606(1)	0,0323(7)	-0,0087(7)	-0,0164(7)	0,0090(9)
F2	0,0415(1)	0,0620(2)	0,0671(1)	-0,0228(1)	-0,0161(9)	0,0048(9)
F3	0,0578(1)	0,0656(3)	0,0583(1)	-0,0201(9)	-0,0093(1)	0,0229(1)
F4	0,1061(9)	0,0655(4)	0,0477(1)	0,0145(9)	-0,0057(1)	-0,0324(4)
N1	0,0364(1)	0,0492(3)	0,0340(1)	-0,0049(9)	-0,0062(9)	0,0015(1)
N2	0,0338(1)	0,0384(1)	0,0370(1)	-0,0047(8)	-0,0060(8)	-0,0015(9)
N3	0,0424(2)	0,0585(5)	0,0307(1)	-0,0003(1)	-0,0018(9)	0,0029(1)
N4	0,0435(4)	0,0382(2)	0,0457(1)	-0,0039(1)	-0,0052(1)	0,0052(1)
C1	0,0407(4)	0,0437(5)	0,0332(1)	-0,0013(1)	-0,0064(1)	0,0050(1)
C2	0,0366(4)	0,0573(8)	0,0356(2)	-0,0100(2)	-0,0059(1)	0,0002(1)
C3	0,0456(6)	0,0528(7)	0,0367(3)	-0,0080(2)	-0,0061(1)	0,0021(1)
C4	0,0416(5)	0,0522(7)	0,0450(2)	-0,0022(2)	-0,0087(2)	0,0061(1)
C5	0,0420(6)	0,0533(2)	0,0482(6)	-0,0128(4)	-0,0020(3)	0,0070(1)
C6	0,0444(6)	0,0468(2)	0,0471(5)	-0,0123(3)	-0,0012(2)	-0,0082(4)

**Tabelle 6.103** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2][\text{PF}_6](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)$  (27)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Ag1	0,76785(6)	1,22887(6)	0,00087(3)	0,0633(2)
Ag2	0,75666(7)	1,21815(7)	0,48057(4)	0,0748(2)
N1	0,6803(7)	1,0680(6)	0,5524(3)	0,0599(3)
N2	0,8395(6)	1,3764(6)	0,4144(3)	0,0549(2)
N3	0,5584(7)	0,8860(7)	-0,1190(4)	0,0659(4)
H3	0,6283	0,8605	-0,11	0,093(5)
N4	0,5759(6)	1,0314(6)	-0,0885(3)	0,0539(2)
N5	0,8152(9)	0,9078(1)	0,3664(5)	0,085(2)
H5	0,7758	0,8884	0,4109	0,07(2)
N6	0,7543(8)	0,8307(8)	0,2796(5)	0,0746(6)
N7	0,9504(6)	1,4388(6)	0,0870(3)	0,0510(1)
N8	0,9571(8)	1,5766(7)	0,1229(4)	0,0706(6)
H8	0,8796	1,5942	0,1212	0,093(5)
N9	0,6189(11)	1,0799(9)	0,6254(4)	0,095(2)
H9	0,6069	1,1577	0,6566	0,093(5)
N10	0,9506(8)	1,4022(9)	0,3675(4)	0,0725(6)
H10	1,0018	1,3511	0,3558	0,093(5)
C1	1,1864(7)	1,6098(9)	0,1493(4)	0,0610(6)
H1	1,2909	1,6528	0,1684	0,117(6)
C2	0,9722(9)	1,5211(1)	0,3406(5)	0,075(2)
H2	1,0425	1,5610	0,3069	0,117(6)
C3	0,3410(9)	0,8709(1)	-0,1631(5)	0,075(2)
H3A	0,2403	0,8339	-0,1894	0,117(6)
C4	0,5767(1)	0,9462(1)	0,6439(5)	0,078(2)
H4	0,5333	0,9249	0,6918	0,117(6)
C5	1,1013(8)	1,6865(8)	0,1628(4)	0,0604(5)
H5	1,1342	1,7907	0,1926	0,117(6)
C6	0,6129(1)	0,8540(9)	0,5767(6)	0,079(2)
H6	0,598	0,756	0,5696	0,095(3)
C7	0,8489(1)	0,8934(1)	0,2294(6)	0,077(2)
H7	0,8316	0,8603	0,167	0,095(3)
C8	0,7914(8)	1,4795(9)	0,4178(5)	0,0636(7)
H8A	0,7141	1,4885	0,4471	0,095(1)
C9	0,8689(1)	1,5690(1)	0,3734(6)	0,080(2)
H9A	0,8548	1,6485	0,3664	0,095(3)
C10	0,4414(8)	1,0177(9)	-0,1153(5)	0,0630(6)
H10A	0,4185	1,0995	-0,1028	0,095(3)
C11	0,9489(1)	1,0209(1)	0,3706(6)	0,086(2)
H11	1,0155	1,0943	0,4237	0,088(2)
C12	0,9750(1)	1,0146(1)	0,2869(7)	0,087(2)
H12	1,0610	1,0795	0,2719	0,088(2)
C13	0,4187(9)	0,7889(9)	-0,1646(5)	0,076(2)
H13	0,3806	0,6836	-0,1925	0,088(2)
C14	0,6728(8)	0,9288(7)	0,5232(4)	0,0538(4)
H14	0,7057	0,8894	0,4716	0,088(2)

C15	1,0954(6)	1,4647(7)	0,1048(4)	0,0451(2)
H15	1,1271	1,3889	0,0876	0,088(2)
P1	½	3/2	0	0,0561(5)
P2	1	1	0	0,0521(5)
P3	0,6145(2)	1,5226(2)	0,66827(2)	0,0601(4)
F1	0,7162(1)	1,6030(4)	0,6086(7)	0,178(4)
F2	0,8582(1)	0,9867(5)	0,0355(9)	0,209(6)
F3	0,9985(1)	0,8826(1)	0,0410(6)	0,156(4)
F4	0,7562(1)	1,5861(3)	0,7360(6)	0,192(4)
F5	0,5811(3)	1,6578(1)	0,7012(7)	0,185(4)
F6	0,4727(1)	1,4513(6)	0,5962(7)	0,235(6)
F7	1,079(2)	1,1282(4)	0,0845(7)	0,307(1)
F8	0,6508(2)	1,3905(1)	0,6207(9)	0,210(5)
F9	0,5681(2)	1,4095(1)	0,0310(7)	0,182(4)
F10	0,5367(1)	1,6218(9)	0,0970(5)	0,149(3)
F11	0,5225(3)	1,445(2)	0,7238(1)	0,261(7)
F12	0,3448(1)	1,4013(1)	0,0177(6)	0,147(3)

Fortsetzung von Tabelle 6.103

**Tabelle 6.104** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_2][\text{PF}_6](\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)$  (**27**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0507(3)	0,0537(3)	0,0668(3)	0,0160(2)	0,0041(2)	0,0117(3)
Ag2	0,0815(4)	0,0677(4)	0,0788(4)	0,0479(3)	0,0171(3)	0,0216(3)
N1	0,070(4)	0,050(3)	0,054(3)	0,027(2)	0,007(2)	0,017(3)
N2	0,053(3)	0,057(3)	0,059(3)	0,032(2)	0,014(2)	0,021(3)
N3	0,061(3)	0,056(3)	0,079(4)	0,019(3)	0,023(3)	0,029(3)
N4	0,050(3)	0,048(3)	0,056(3)	0,014(2)	0,007(2)	0,019(3)
N5	0,090(5)	0,098(6)	0,078(4)	0,039(4)	0,033(4)	0,045(5)
N6	0,073(4)	0,080(4)	0,084(4)	0,036(3)	0,028(3)	0,041(4)
N7	0,046(3)	0,049(3)	0,055(3)	0,018(2)	0,008(2)	0,020(3)
N8	0,077(4)	0,069(4)	0,072(4)	0,027(3)	0,015(3)	0,038(4)
N9	0,141(7)	0,068(4)	0,054(3)	0,016(3)	0,012(4)	0,033(5)
N10	0,069(4)	0,087(5)	0,072(4)	0,040(3)	0,019(3)	0,036(4)
C1	0,044(3)	0,074(5)	0,059(3)	0,028(3)	0,006(3)	0,018(3)
C2	0,072(5)	0,085(5)	0,064(4)	0,045(4)	0,017(3)	0,019(5)
C3	0,054(4)	0,078(5)	0,056(4)	0,008(3)	0,002(3)	0,010(4)
C4	0,104(6)	0,081(5)	0,054(4)	0,041(4)	0,018(4)	0,035(5)
C5	0,064(4)	0,051(4)	0,056(3)	0,014(3)	0,003(3)	0,023(3)
C6	0,102(6)	0,056(4)	0,084(5)	0,041(4)	0,011(4)	0,031(5)
C7	0,082(6)	0,080(6)	0,083(5)	0,037(4)	0,032(4)	0,042(5)
C8	0,056(4)	0,070(4)	0,084(4)	0,042(4)	0,024(3)	0,034(4)
C9	0,082(6)	0,074(5)	0,098(6)	0,050(4)	0,004(4)	0,033(5)
C10	0,053(4)	0,066(4)	0,064(4)	0,021(3)	0,007(3)	0,024(4)
C11	0,077(6)	0,084(6)	0,086(6)	0,021(5)	0,015(4)	0,036(5)

C12	0,080(6)	0,073(6)	0,111(7)	0,041(5)	0,044(5)	0,031(5)
C13	0,074(5)	0,053(4)	0,065(4)	0,003(3)	0,025(3)	0,008(4)
C14	0,066(4)	0,049(3)	0,055(3)	0,028(3)	0,017(3)	0,027(3)
C15	0,033(3)	0,047(3)	0,055(3)	0,020(2)	0,005(2)	0,017(3)
P1	0,0391(1)	0,0470(2)	0,0802(5)	0,0203(1)	0,0112(9)	0,0197(1)
P2	0,0471(1)	0,0491(2)	0,0708(3)	0,0229(1)	0,0182(9)	0,0301(1)
P3	0,0675(1)	0,0612(1)	0,0657(1)	0,0279(8)	0,0168(8)	0,0379(9)
F1	0,195(8)	0,274(2)	0,215(9)	0,184(9)	0,134(7)	0,165(9)
F2	0,174(8)	0,325(4)	0,357(4)	0,272(13)	0,194(9)	0,202(1)
F3	0,198(8)	0,208(9)	0,223(8)	0,167(8)	0,135(7)	0,164(8)
F4	0,147(7)	0,224(1)	0,143(7)	0,059(7)	-0,048(5)	0,039(7)
F5	0,279(12)	0,161(8)	0,221(9)	0,092(7)	0,145(9)	0,172(9)
F6	0,142(7)	0,326(5)	0,178(8)	-0,019(9)	-0,058(6)	0,139(9)
F7	0,42(2)	0,154(9)	0,110(7)	0,015(6)	-0,015(9)	-0,042(2)
F8	0,192(9)	0,112(6)	0,324(4)	0,023(7)	0,044(9)	0,109(7)
F9	0,216(9)	0,160(8)	0,221(9)	0,072(7)	-0,014(7)	0,133(8)
F10	0,181(7)	0,111(5)	0,095(4)	0,003(4)	0,014(4)	0,038(5)
F11	0,188(10)	0,355(7)	0,326(5)	0,287(5)	0,127(1)	0,077(2)

Fortsetzung von Tabelle 6.104

**Tabelle 6.105** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  $[\text{Ag}_2\{(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_4\}_2](\text{SO}_4)$  (**28**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	-0,19985(8)	-0,05991(8)	0,19911(8)	0,0911(5)
Ag2	0,19957(1)	-0,48020(1)	-0,35202(1)	0,1026(5)
S1	0,3449(2)	-0,3132(2)	0,1639(3)	0,0591(6)
O1	0,2083(8)	-0,2521(9)	0,1481(9)	0,090(2)
O2	0,3698(9)	-0,3885(8)	0,0353(8)	0,091(2)
O3	0,4565(8)	-0,2066(1)	0,1866(1)	0,116(3)
O4	0,3429(1)	-0,4067(1)	0,2759(1)	0,095(3)
N1	0,1391(8)	-0,0058(9)	0,2839(1)	0,070(2)
H1	0,1594	-0,0836	0,2449	0,10(2)
N2	0,0137(8)	0,0522(9)	0,2700(1)	0,075(2)
N3	0,4096(1)	-0,5751(1)	-0,4089(1)	0,082(3)
N4	0,5065(1)	-0,9207(1)	0,1311(1)	0,082(3)
H4	0,4733	-10024	0,1498	0,10(2)
N5	-0,3135(1)	-0,3054(1)	-0,0070(2)	0,076(3)
H5	-0,3946	-0,3016	0,0271	0,11(2)
N6	0,4610(9)	-0,5901(1)	-0,5338(1)	0,076(2)
H6	0,439	-0,5391	-0,6005	0,09(2)
N7	0,0513(1)	-0,4357(1)	-0,6457(1)	0,079(2)
H7	0,1349	-0,4207	-0,6725	0,09(2)
N8	0,2283(1)	-0,2514(9)	-0,2814(1)	0,086(3)
N9	-0,2040(8)	-0,2197(9)	0,0273(1)	0,072(2)
N10	-0,2757(1)	-0,0998(1)	0,4151(1)	0,082(3)



N11	0,1492(1)	-0,5985(1)	-0,0539(2)	0,085(3)
H11	0,2055	-0,532	-0,0193	0,09(2)
N12	-0,3982(1)	-0,1719(1)	0,4403(2)	0,085(3)
H12	-0,4595	-0,2029	0,3779	0,10(2)
N13	0,1215(1)	-0,6246(1)	-0,1869(2)	0,086(3)
N14	0,2993(7)	-0,2004(2)	-0,1734(3)	0,108(4)
H14	0,3301	- $\frac{1}{4}$	-0,1087	0,09(2)
N15	0,6427(1)	-0,8865(9)	0,1249(1)	0,079(2)
N16	0,0249(1)	-0,4736(1)	-0,5223(1)	0,090(3)
C1	-0,0633(4)	-0,4236(4)	-0,7225(6)	0,093(4)
H1A	-0,0678	-0,4007	-0,8129	0,18(3)
C2	0,6472(4)	-0,7538(2)	0,0931(5)	0,094(4)
H2	0,7305	-0,7017	0,0819	0,13(3)
C3	0,4267(4)	-0,8119(5)	0,1045(15)	0,099(4)
H3	0,3289	-0,8111	0,1037	0,13(3)
C4	0,5502(2)	-0,6940(3)	-0,5404(5)	0,088(3)
H4A	0,5957	-0,7242	-0,6162	0,11(2)
C5	-0,2062(7)	-0,0739(5)	0,5345(6)	0,104(4)
H5	-0,1171	-0,03	0,5493	0,16(4)
C6	-0,003(3)	-0,776(2)	-0,068(3)	0,117(5)
H6	-0,0658	-0,8483	-0,0484	0,11(2)
C7	0,0266(3)	0,1703(2)	0,3490(3)	0,083(3)
H7	-0,0445	0,2322	0,3609	0,11(3)
C8	-0,1012(1)	-0,2618(7)	-0,0478(4)	0,094(4)
H8	-0,0098	-0,2195	-0,0448	0,17(4)
C9	0,1562(4)	0,1856(4)	0,4079(4)	0,093(4)
H9	0,1912	0,259	0,4665	0,11(3)
C10	0,2273(3)	0,0735(5)	0,3659(5)	0,095(4)
H10	0,3203	0,0558	0,3902	0,11(3)
C11	0,4704(6)	-0,6733(2)	-0,3382(2)	0,105(5)
H11	0,4542	-0,6903	-0,2485	0,11(2)
C12	-0,1767(4)	-0,4514(5)	-0,644(2)	0,109(5)
H12A	-0,2723	-0,449	-0,669	0,18(3)
C13	0,1993(2)	-0,1431(5)	-0,3535(7)	0,117(5)
H13	0,1523	-0,1482	-0,4386	0,18(3)
C14	0,5182(5)	-0,7020(3)	0,0787(4)	0,091(4)
H14	0,4961	-0,6119	0,0563	0,13(3)
C15	0,5612(6)	-0,7467(7)	-0,4158(2)	0,108(5)
H15	0,618	-0,8177	-0,3879	0,11(2)
C16	0,0767(16)	-0,6910(9)	0,0181(2)	0,106(5)
H16	0,0814	-0,695	0,1119	0,11(2)
C17	-0,293(2)	-0,125(2)	0,6348(2)	0,124(6)
H17	-0,2734	-0,118	0,7279	0,16(4)
C18	-0,412(2)	-0,189(2)	0,569(2)	0,119(5)
H18	-0,4874	-0,2342	0,6081	0,16(4)
C19	-0,145(2)	-0,375(2)	-0,1289(7)	0,125(6)
H19	-0,0924	-0,4244	-0,1895	0,17(4)
C20	0,248(3)	-0,0213(1)	-0,285(2)	0,165(9)
H20	0,2348	0,0697	-0,3108	0,18(3)
C21	0,0291(6)	-0,7318(5)	-0,1905(2)	0,108(4)
H21	-0,0108	-0,7736	-0,2709	0,111(2)

C22	-0,281(2)	-0,3991(6)	-0,1026(7)	0,117(5)
H22	-0,3415	-0,4691	-0,1438	0,17(4)
C23	0,319(4)	-0,059(2)	-0,175(2)	0,229(6)
H23	0,3712	-0,0012	-0,1117	0,18(3)
C24	-0,1146(2)	-0,4832(2)	-0,5221(2)	0,106(5)
H24	-0,1643	-0,5085	-0,4479	0,18(3)

Fortsetzung von Tabelle 6.105

**Tabelle 6.106** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $[\text{Ag}_2\{(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4)_4\}_2](\text{SO}_4)$  (**28**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0822(7)	0,0932(8)	0,0957(9)	-0,0138(6)	-0,0039(5)	0,0079(5)
Ag2	0,1412(1)	0,0876(7)	0,0781(9)	-0,0019(5)	0,0169(6)	-0,0108(6)
S1	0,0582(3)	0,0563(3)	0,0638(8)	0,0125(1)	0,0049(1)	0,0033(1)
O1	0,086(5)	0,096(5)	0,090(6)	0,010(4)	-0,001(4)	0,030(4)
O2	0,121(6)	0,082(5)	0,074(6)	0,004(4)	0,020(4)	0,029(4)
O3	0,078(5)	0,119(7)	0,146(9)	0,023(6)	-0,023(5)	-0,050(5)
O4	0,115(7)	0,095(6)	0,081(7)	0,052(5)	0,025(5)	0,024(5)
N1	0,063(5)	0,074(5)	0,072(7)	0,001(4)	0,010(4)	-0,003(4)
N2	0,066(5)	0,071(5)	0,089(7)	-0,003(5)	0,011(4)	0,006(4)
N3	0,093(6)	0,081(6)	0,068(7)	0,002(5)	-0,004(5)	-0,014(5)
N4	0,079(6)	0,076(6)	0,085(8)	0,015(5)	-0,003(5)	0,004(5)
N5	0,085(6)	0,070(6)	0,074(8)	0,000(5)	0,007(5)	-0,007(5)
N6	0,077(6)	0,084(6)	0,067(7)	0,011(5)	0,006(4)	-0,010(5)
N7	0,072(6)	0,086(6)	0,081(8)	0,017(5)	0,016(5)	0,002(4)
N8	0,112(7)	0,066(5)	0,079(8)	0,012(5)	-0,005(5)	0,002(5)
N9	0,063(5)	0,083(6)	0,071(6)	0,001(4)	0,006(4)	0,015(4)
N10	0,081(6)	0,091(6)	0,075(7)	0,004(5)	-0,011(5)	0,016(5)
N11	0,094(7)	0,085(7)	0,079(8)	0,009(5)	0,018(5)	0,013(5)
N12	0,073(6)	0,090(6)	0,091(8)	0,015(5)	-0,002(5)	-0,001(5)
N13	0,099(7)	0,081(6)	0,080(8)	0,001(5)	0,021(5)	-0,004(5)
N14	0,193(13)	0,066(7)	0,065(9)	0,012(6)	-0,006(8)	0,001(7)
N15	0,078(6)	0,066(5)	0,093(8)	0,006(5)	0,010(5)	0,010(4)
N16	0,095(7)	0,106(7)	0,067(8)	-0,011(5)	0,023(5)	-0,017(5)
C1	0,092(9)	0,095(8)	0,097(1)	0,029(7)	0,011(7)	0,018(7)
C2	0,096(9)	0,063(7)	0,127(2)	0,024(6)	0,024(7)	0,009(6)
C3	0,087(8)	0,100(9)	0,109(2)	0,006(8)	-0,007(7)	0,029(8)
C4	0,073(7)	0,083(8)	0,107(1)	0,006(7)	0,008(6)	-0,006(6)
C5	0,123(11)	0,094(9)	0,091(2)	0,005(7)	-0,028(9)	0,020(8)
C6	0,123(10)	0,091(8)	0,141(6)	0,012(1)	0,055(1)	-0,009(8)
C7	0,091(8)	0,062(6)	0,095(1)	-0,004(6)	0,017(7)	-0,007(5)
C8	0,080(7)	0,133(1)	0,074(9)	0,010(8)	0,018(6)	0,031(7)
C9	0,093(8)	0,088(8)	0,094(1)	-0,002(7)	0,007(7)	-0,029(7)
C10	0,081(8)	0,104(9)	0,098(1)	0,012(7)	-0,006(7)	-0,006(7)

C11	0,099(1)	0,120(2)	0,091(1)	0,038(1)	-0,019(9)	-0,028(9)
C12	0,072(8)	0,102(1)	0,156(2)	0,005(9)	0,023(9)	0,009(7)
C13	0,162(3)	0,088(9)	0,102(2)	0,022(8)	-0,033(9)	0,023(8)
C14	0,107(9)	0,073(7)	0,096(3)	0,015(6)	0,013(7)	0,029(7)
C15	0,097(9)	0,108(1)	0,121(4)	0,042(9)	-0,010(9)	0,006(8)
C16	0,106(2)	0,121(2)	0,101(3)	0,056(1)	0,041(9)	0,032(9)
C17	0,185(2)	0,117(2)	0,072(3)	0,028(9)	0,004(1)	0,021(2)
C18	0,139(4)	0,134(4)	0,087(3)	0,034(1)	0,016(1)	-0,010(1)
C19	0,164(6)	0,138(4)	0,079(2)	-0,003(2)	0,026(1)	0,062(2)
C20	0,32(3)	0,073(1)	0,105(6)	0,010(9)	0,008(5)	0,035(3)
C21	0,116(1)	0,094(1)	0,112(4)	-0,007(9)	0,019(9)	-0,011(8)
C22	0,169(6)	0,089(9)	0,090(2)	-0,002(8)	0,001(1)	-0,012(1)
C23	0,50(5)	0,084(12)	0,094(2)	0,004(1)	-0,06(2)	-0,006(5)
C24	0,086(9)	0,128(12)	0,104(4)	-0,028(9)	0,032(9)	-0,011(8)

Fortsetzung von Tabelle 6.106

**Tabelle 6.107** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  $[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-NO}_3)]$  (**29**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	0,96423(3)	0,66824(7)	0,86555(2)	0,0542(2)
Cl1	0,82962(9)	-0,1246(2)	1,05334(9)	0,0541(3)
N1	0,9067(3)	0,2294(7)	0,9836(3)	0,0415(8)
N2	0,7342(3)	0,1940(6)	0,9255(2)	0,0351(7)
N3	0,7618(3)	0,3786(6)	0,8835(3)	0,0437(9)
N4	0,8646(3)	0,3960(7)	0,9192(3)	0,0441(8)
N5	1,1514(3)	0,4988(6)	0,7798(3)	0,0480(9)
O1	1,1996(4)	0,6166(9)	0,8496(4)	0,0934(5)
O2	1,1979(3)	0,4111(8)	0,7255(3)	0,0756(1)
O3	1,0538(3)	0,4557(8)	0,7636(3)	0,0708(1)
C1	0,6242(3)	0,1233(7)	0,9023(3)	0,0347(8)
C2	0,8240(3)	0,1051(7)	0,9852(3)	0,0370(9)
C3	0,5510(4)	0,2755(9)	0,9170(3)	0,0429(1)
C4	0,4429(4)	0,2150(9)	0,8901(3)	0,0505(1)
C5	0,5954(3)	-0,0851(8)	0,8641(3)	0,0398(9)
C6	0,4123(4)	0,0071(9)	0,8517(3)	0,0502(1)
C7	0,4869(4)	-0,1413(9)	0,8394(3)	0,0477(1)
H1	0,575(4)	0,409(9)	0,938(3)	0,036(2)
H2	0,383(5)	0,327(8)	0,896(4)	0,053(4)
H3	0,647(3)	-0,177(7)	0,854(3)	0,023(9)
H4	0,335(4)	-0,032(9)	0,827(4)	0,054(3)
H5	0,465(4)	-0,261(1)	0,817(4)	0,043(3)

**Tabelle 6.108** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-NO}_3)]$  (**29**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0371(3)	0,0692(3)	0,0527(3)	0,01404(2)	0,00721(2)	-0,00573(4)
Cl1	0,0482(6)	0,0503(8)	0,0614(7)	0,0191(5)	0,0121(5)	0,0063(5)
N1	0,0313(2)	0,048(2)	0,0442(7)	0,0006(2)	0,0089(2)	-0,0015(5)
N2	0,0307(2)	0,038(2)	0,0354(6)	0,0013(2)	0,0074(3)	-0,0029(3)
N3	0,0373(1)	0,044(2)	0,0468(9)	0,0094(5)	0,0070(5)	-0,0070(5)
N4	0,0358(4)	0,046(2)	0,0472(9)	0,0065(5)	0,0061(4)	-0,0075(5)
N5	0,056(2)	0,047(2)	0,0446(9)	-0,0017(6)	0,0198(2)	-0,0021(7)
O1	0,101(3)	0,099(4)	0,081(3)	-0,043(3)	0,028(3)	-0,032(3)
O2	0,073(3)	0,097(3)	0,067(2)	-0,014(2)	0,035(2)	0,009(2)
O3	0,057(2)	0,074(3)	0,085(3)	-0,011(2)	0,0262(2)	-0,0030(9)
C1	0,0284(2)	0,043(2)	0,0314(3)	0,0014(5)	0,0058(4)	-0,0027(5)
C2	0,0323(2)	0,041(3)	0,0368(2)	0,0005(6)	0,0082(5)	0,0003(6)
C3	0,042(2)	0,045(3)	0,041(2)	-0,0037(3)	0,0092(7)	0,0015(3)
C4	0,033(2)	0,072(4)	0,047(2)	-0,001(2)	0,0112(7)	0,004(2)
C5	0,035(2)	0,046(3)	0,0377(2)	-0,0016(2)	0,0091(6)	-0,0012(3)
C6	0,034(2)	0,074(4)	0,041(2)	0,002(2)	0,0069(7)	-0,011(2)
C7	0,051(3)	0,050(3)	0,039(2)	-0,0030(2)	0,0066(4)	-0,017(2)

**Tabelle 6.109** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{\text{eq}}$  ( $10^{-20} \text{ m}^2$ ) von  $[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{BF}_4$  (**30**)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ag1	-0,012722(2)	-0,92044(2)	0,160008(2)	0,02479(1)
Cl1	0,22988(4)	-0,95482(9)	0,16948(7)	0,03420(3)
O1	-0,02243(4)	-0,8084(3)	-0,05884(2)	0,0316(4)
N1	0,22237(4)	-0,5324(3)	0,3476(2)	0,0243(4)
N2	0,11807(3)	-0,7343(3)	0,23795(2)	0,0215(3)
N3	0,26929(1)	-0,6569(2)	0,30666(2)	0,0204(3)
N4	0,13191(1)	-0,5804(2)	0,3057(2)	0,0228(4)
C1	0,37281(2)	-0,6556(3)	0,3395(2)	0,0206(4)
C2	0,52940(2)	-0,7467(3)	0,4760(3)	0,0295(5)
C3	0,42983(3)	-0,7473(3)	0,4448(2)	0,0274(5)
C4	0,56971(3)	-0,6560(3)	0,4026(3)	0,0277(5)
C5	0,41078(4)	-0,5635(3)	0,2645(2)	0,0262(5)
C6	0,20443(4)	-0,7776(3)	0,2401(2)	0,0213(4)
C7	0,51086(2)	-0,5649(4)	0,2967(3)	0,0306(5)
F1	0,12499(2)	-0,1310(3)	0,3634(2)	0,0570(6)
F2	0,20591(1)	-0,1797(3)	0,5715(2)	0,0531(6)
F3	0,1251(3)	0,0696(4)	0,5019(3)	0,1136(6)

F4	0,26039(2)	0,0202(5)	0,4698(2)	0,0902(2)
B1	0,1802(2)	-0,0558(4)	0,4760(3)	0,0283(6)
H1	0,573(3)	-0,810(5)	0,558(4)	0,043(1)
H2	0,398(3)	-0,804(5)	0,487(4)	0,041(1)
H3	0,638(3)	-0,659(5)	0,426(3)	0,039(9)
H4	0,374(3)	-0,506(5)	0,199(4)	0,041(1)
H5	0,534(3)	-0,502(6)	0,249(4)	0,051(1)

Fortsetzung von Tabelle 6.109

**Tabelle 6.110** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij}$  ( $10^{-10} \text{ m}^2$ ) von  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{BF}_4$  (**30**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,01951(2)	0,02276(3)	0,03315(3)	-0,00194(6)	0,01097(8)	-0,00466(5)
Cl1	0,0239(3)	0,0327(3)	0,0481(4)	-0,0203(3)	0,0158(3)	-0,0032(2)
O1	0,0318(9)	0,0283(8)	0,0350(9)	-0,0037(7)	0,0128(8)	0,0001(7)
N1	0,0182(8)	0,0220(8)	0,0335(1)	-0,0055(8)	0,0104(7)	-0,0002(7)
N2	0,0184(8)	0,0214(8)	0,0254(8)	-0,0028(7)	0,0089(7)	-0,0003(6)
N3	0,0150(7)	0,0197(8)	0,0270(8)	-0,0040(7)	0,0082(7)	-0,0002(6)
N4	0,0180(9)	0,0212(9)	0,0301(9)	-0,0040(7)	0,0098(8)	-0,0009(6)
C1	0,0138(8)	0,0211(9)	0,0264(1)	-0,0046(8)	0,0071(7)	-0,0020(7)
C2	0,0196(2)	0,0292(1)	0,0355(2)	0,0042(1)	0,0054(9)	0,0029(8)
C3	0,0202(1)	0,0293(1)	0,0323(1)	0,0040(9)	0,0095(9)	-0,0009(8)
C4	0,0152(9)	0,0284(1)	0,0384(2)	-0,0043(1)	0,0086(9)	-0,0019(8)
C5	0,0198(1)	0,0311(2)	0,0270(1)	0,0021(9)	0,0079(9)	-0,0021(8)
C6	0,0182(9)	0,0213(9)	0,0247(9)	-0,0032(8)	0,0084(8)	-0,0007(7)
C7	0,0206(1)	0,0389(4)	0,0343(3)	0,0023(1)	0,0124(1)	-0,0052(9)
F1	0,0671(4)	0,0500(1)	0,0457(1)	-0,0070(9)	0,0115(1)	-0,0287(1)
F2	0,0356(9)	0,0548(2)	0,0599(2)	0,0342(1)	0,0071(8)	-0,0033(8)
F3	0,169(4)	0,097(2)	0,078(2)	0,0128(7)	0,049(2)	0,100(3)
F4	0,0533(4)	0,134(3)	0,0575(4)	0,0467(6)	-0,0088(1)	-0,0567(6)
B1	0,0257(3)	0,0231(1)	0,0330(3)	0,0042(1)	0,0074(1)	-0,0009(9)

**Tabelle 6.111** Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturfaktoren  $U_{eq}(10^{-20} \text{ m}^2)$  von  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$  (**31**)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Ag1	-0,01233(3)	-0,41465(5)	0,16390(4)	0,0309(2)
Cl1	0,22979(9)	-0,45254(1)	0,16825(4)	0,0388(4)
Cl2	-0,17982(4)	-0,05810(6)	0,02623(3)	0,0346(3)
O1	0,0163(3)	-0,6862(7)	0,0623(5)	0,0572(13)
O2	-0,1991(4)	-0,1759(8)	-0,0733(6)	0,079(2)
O3	-0,1137(5)	-0,1222(8)	0,1379(6)	0,088(2)
O4	-0,1487(1)	0,0974(3)	-0,0002(1)	0,206(2)
O5	-0,2644(5)	-0,0150(6)	0,0421(8)	0,159(5)
N1	0,1182(3)	-0,2294(5)	0,2348(4)	0,0251(9)
N2	0,2691(3)	-0,1573(5)	0,3049(4)	0,0239(8)
N3	0,2220(3)	-0,0316(5)	0,3450(4)	0,0272(9)
N4	0,1326(3)	-0,0764(5)	0,3020(4)	0,0267(9)
C1	0,4280(4)	-0,2466(7)	0,4422(5)	0,0325(1)
C2	0,5265(4)	-0,2439(7)	0,4729(5)	0,0339(2)
C3	0,3722(3)	-0,1552(6)	0,3379(5)	0,0255(2)
C4	0,2047(3)	-0,2746(6)	0,2384(5)	0,0255(1)
C5	0,4112(4)	-0,0633(7)	0,2658(5)	0,0317(1)
C6	0,5672(4)	-0,1542(7)	0,4020(6)	0,0331(2)
C7	0,5107(4)	-0,0641(8)	0,2983(6)	0,0369(3)
H1	0,400(5)	-0,307(9)	0,491(6)	0,052(2)
H2	0,565(5)	-0,304(9)	0,543(6)	0,042(2)
H3	0,373(5)	-0,005(8)	0,200(6)	0,036(2)
H4	0,626(6)	-0,157(1)	0,421(7)	0,06(2)
H5	0,532(5)	0,002(9)	0,252(6)	0,045(2)

**Tabelle 6.112** Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren  $U_{ij} (10^{-10} \text{ m}^2)$  von  $\infty[\text{Ag}(\mu_2\text{-C}_7\text{N}_4\text{ClH}_5)(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$  (**31**)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag1	0,0221(3)	0,0296(3)	0,0421(3)	-0,00154(6)	0,01278(9)	-0,00663(4)
Cl1	0,0265(7)	0,0384(7)	0,0539(9)	-0,0207(6)	0,0175(6)	-0,0028(5)
Cl2	0,0306(7)	0,0286(6)	0,0384(7)	-0,0056(5)	0,0048(6)	-0,0001(5)
O1	0,041(2)	0,059(3)	0,073(3)	-0,027(2)	0,021(2)	-0,004(2)
O2	0,045(3)	0,091(4)	0,085(4)	-0,061(3)	0,004(3)	0,008(3)
O3	0,094(5)	0,073(4)	0,069(4)	-0,010(3)	-0,003(3)	0,044(3)
O4	0,344(17)	0,156(8)	0,070(5)	-0,009(5)	0,040(7)	-0,185(1)
O5	0,068(5)	0,264(11)	0,107(6)	-0,109(7)	-0,014(4)	0,078(6)

---

N1	0,0197(2)	0,025(2)	0,032(2)	-0,0043(7)	0,0110(2)	-0,0020(6)
N2	0,019(2)	0,024(2)	0,031(2)	-0,0029(6)	0,0114(2)	-0,0013(5)
N3	0,021(2)	0,025(2)	0,039(2)	-0,0061(7)	0,0144(2)	0,0009(6)
N4	0,021(2)	0,025(2)	0,037(2)	-0,0040(7)	0,0137(2)	0,0006(6)
C1	0,027(3)	0,031(3)	0,041(3)	0,004(2)	0,016(2)	0,001(2)
C2	0,026(3)	0,035(3)	0,038(3)	0,005(2)	0,008(2)	0,004(2)
C3	0,018(2)	0,026(2)	0,034(3)	-0,006(2)	0,011(2)	-0,0010(8)
C4	0,023(2)	0,025(2)	0,029(3)	-0,0019(9)	0,010(2)	-0,0005(4)
C5	0,023(3)	0,037(3)	0,034(3)	0,006(2)	0,009(2)	-0,001(2)
C6	0,018(2)	0,032(3)	0,049(3)	-0,007(2)	0,012(2)	-0,002(2)
C7	0,022(3)	0,044(3)	0,047(3)	0,003(3)	0,017(3)	-0,008(2)

---

Fortsetzung von Tabelle 6.112