# Synthese, Schwingungsspektren und Kristallstrukturen der Nitratoargentate (Ph<sub>4</sub>P)[Ag(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]·CH<sub>3</sub>CN und (Ph<sub>4</sub>P)[Ag<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

## Synthesis, Vibrational Spectra, and Crystal Structures of the Nitrato Argentates (Ph<sub>4</sub>P)[Ag(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]·CH<sub>3</sub>CN and (Ph<sub>4</sub>P)[Ag<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

## Bernhard Neumüller, Frank Weller, Fritiof Schmock und Kurt Dehnicke\*

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 2005.

Professor Ulrich Müller zum 65. Geburtstag gewidmet

Abstract. Tetraphenylphosphonium bromide reacts in acetonitril suspension with excess silver nitrate to give  $(Ph_4P)[Ag(NO_3)_2(CH_3CN)] \cdot CH_3CN$  (1), whereas  $(Ph_4P)[Ag_2 (NO_3)_3$  (2) is obtained in a long-time reaction from  $(Ph_4P)Br$  and excess AgNO<sub>3</sub> in dichloromethane suspension. Both complexes were characterized by vibrational spectroscopy (IR, Raman) and by single crystal structure determinations.

1: Space group  $P2_1/c$ , Z = 4, lattice dimensions at 193 K: a = 1781.5(3), b = 724.8(1), c = 2224.2(3) pm,  $\beta$  = 96.83(1)°, R<sub>1</sub> = 0.0348. 1 contains isolated complex units [Ag(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>-</sup>, in which the silver atom is coordinated by the chelating nitrate groups

#### and by the nitrogen atom of the solvated CH<sub>3</sub>CN molecule with a short Ag-N distance of 220.7(4) pm.

2: Space group I2, Z = 4, lattice dimensions at 193 K: a = 1753.4(4), b = 701.7(1), c = 2105.5(4) pm, R<sub>1</sub> = 0.072. In the polymeric anions  $[Ag_2(NO_3)_3]^-$  each silver atom is coordinated in a chelating manner by one nitrate group and by two oxygen atoms of two bridging nitrate ions. In addition, each silver atom forms a weak  $\pi$ -bonding contact with a phenyl group of the  $(Ph_4P)^+$  ions with shortest Ag…C separations of 266 and 299 pm, respectively, indicating a (4+1) coordination of silver atoms.

#### Keywords: Nitrates; Silver

## **1** Einleitung

Nitratometallate des Typs [M(NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>m-</sup> sind von vielen Übergangsmetallen M bekannt [1]. Als Gegenionen dienen zumeist großvolumige, einfach geladene Kationen. Die Nitratogruppen können monofunktionell gebunden sein wie im [Au(ONO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion [2], weitaus häufiger jedoch als bifunktionelle Liganden mit Chelatfunktion, wobei sowohl symmetrische mit gleichlangen M-O-Bindungen, wie auch asymmetrische Koordination mit verschieden langen M-O-Bindungen beobachtet wird. Durch die Chelatfunktion der NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Liganden erreichen die Metallatome zum Teil sehr große Koordinationszahlen (C.N.). Beispiele sind  $[Mn(O_2NO)_4]^{2-}$  [3] (C.N. 8),  $[Sc(O_2NO)_4(ONO_2)]^{2-}$  [1a] (C.N. 9),  $[Ce(O_2NO)_5]^{2-}$  [4] (C.N. 10) und  $[La(O_2NO)_6]^{3-}$ [5] (C.N. 12).

Auch Nitratokomplexe von Silber(I) sind strukturell in verschiedenen Varianten bekannt. Neben den zum Teil bereits länger bekannten Molekülkomplexen [(L)<sub>2</sub>AgNO<sub>3</sub>] mit L = Amin-, Phosphan-, Arsan- und Stiban-Liganden haben in neuerer Zeit vor allem Nitratoargentate mit organischen Hybridkomponenten Interesse gefunden. Beispiele sind in Lit. [6] zusammengestellt. Wir berichten hier über

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität D-35032 Marburg, (Germany)

Fax: ++49/(0)6421/2825653

die beiden Nitratoargentate  $[Ag(O_2NO)_2(CH_3CN)]^-$  und  $\{[Ag_2(\mu-NO_3)_3]^-\}_{\infty}$ , die wir mit Tetraphenylphosphonium als Gegenionen erhalten konnten.

### 2 Synthesen

Eine Suspension von Tetraphenylphosphoniumbromid reagiert mit überschüssigem feingepulvertem, trockenem Silbernitrat in Acetonitril innerhalb weniger Stunden gemäß Gleichung (1) in vollständigem Stoffumsatz.

$$(Ph_4P)Br + 2 AgNO_3 \xrightarrow{CH_3CN} (Ph_4P)[Ag(NO_3)_2(CH_3CN)] \cdot CH_3CN + AgBr \qquad (1)$$

Nach Filtration von Silberbromid läßt sich das Nitratoargentat 1 durch Einengen der Lösung im Vakuum als farblose, nur wenig lichtempfindliche Einkristalle erhalten. Beim längeren Evakuieren verlieren die Kristalle einen Teil des Acetonitrils unter Verwitterung. Die gute Löslichkeit von 1 in Acetonitril ist eine Folge der isolierten Komplexionen  $[Ag(NO_3)_2(CH_3CN)]^-$  (s.u.).

Die Reaktion von (Ph<sub>4</sub>P)Br mit Silbernitrat nimmt einen anderen Verlauf, wenn man sie in dem nichtsolvatisierenden Suspensionsmittel Dichlormethan ausführt. Wegen der polymeren Struktur des Reaktionsproduktes (Ph<sub>4</sub>P)[Ag<sub>2</sub>-(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (2) (s.u.) ist seine Löslichkeit in Dichlormethan ge-

<sup>\*</sup> Prof. Dr. K. Dehnicke

(Ph <sub>4</sub> P)NO <sub>3</sub>			AgNO <sub>3</sub>		$(Ph_4P)[Ag(NO_3)_2(CH_3CN)]$ $CH_4CN (1)$			$(Ph_4P)[Ag_2(NO_3)_3]$ (2)						
IR cm <sup>-1</sup>	Int.	Raman cm <sup>-1</sup>	Int.	$\begin{array}{c} Raman \\ cm^{-1} \end{array}$	Int.	IR cm <sup>-1</sup>	Int.	$\begin{array}{c} Raman \\ cm^{-1} \end{array}$	Int.	$\frac{IR}{cm^{-1}}$	Int.	$\begin{array}{c} Raman \\ cm^{-1} \end{array}$	Int.	Zuordnung
						2306 2273 2250	m m w	2310 2277 2254	w m m					$\left. \begin{array}{l} \nu C \equiv N \\ (Fermi-Resonanz; siehe Text) \end{array} \right.$
1339	vst	1341	W	1344 1327	sh m	1294	vst, br	1283	w, br	1340	m-st			$v_{as}NO_3$
		1041	vst	1047 1026	vst w			1036	vst	1027	W	1040 1039 1033	sh m st	$\left. \right\} v_s NO_3$
834	W			810	W	819	m			834 819 812	W VW W			$\left. \right\}  \gamma NO_3$
		697	vw	734 712	m w							728	W	$\bigg\}  \delta NO_3{}^{a)}$
								389	m					vAg-N
				165	m			297 264 253 205	w vw m w			292 257 201	w st m	Gitter- schwingungen

Tabelle 1 Schwingungsspektren von AgNO<sub>3</sub>, (Ph<sub>4</sub>P)[Ag(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)] CH<sub>3</sub>CN und (Ph<sub>4</sub>P)[Ag<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (ohne Banden der (Ph<sub>4</sub>P)<sup>+</sup>-Ionen)

<sup>a)</sup> Die in den IR-Spektren fehlenden NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Deformationsschwingungen sind durch starke Banden der (Ph<sub>4</sub>P)<sup>+</sup>-Ionen überdeckt.

ring, was ebenso wie die sehr geringe Löslichkeit von AgNO<sub>3</sub> lange Reaktionszeiten erfordert [Gl. (2)].

$$(Ph_4P)Br + 3 AgNO_3 \xrightarrow{CH_2Cl_2} (Ph_4P)[Ag_2(NO_3)_3] + AgBr \quad (2)$$
2

2 läßt sich nach Filtration von Silberbromid und Einengen des Filtrats im Vakuum bis zur Trockne als blaßgelbes, etwas lichtempfindliches Kristallpulver erhalten. Die Lichtempfindlichkeit zeigt sich vor allem bei der Aufnahme des Raman-Spektrums mit Laser-Anregung bei 514,5 nm.

Einkristalle von 2, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren, hatten wir zuvor bei Versuchen zur Synthese von Nitratoberyllaten aus (Ph<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[Be<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>] [7] und überschüssigem Silbernitrat in Dichlormethansuspension erhalten. Nach einwöchigem Rühren des Ansatzes kristallisierten aus dem Filtrat nach Einengen nahezu farblose Einkristalle von 2. Eine Berylliumkomponente ließ sich im Filtrat nicht auffinden. Wir vermuten daher, daß sich bei der Reaktion neben Silberchlorid in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> schwerlösliches Nitratoberyllat unbekannter Natur gebildet hat.

## 3 Schwingungsspektren

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der Schwingungsspektren der beiden Nitratoargentate 1 und 2 ohne Banden der Tetraphenylphosphoniumionen, die keine Besonderheiten zeigen. In Tabelle 1 wurden zum Vergleich auch das von uns registrierte Raman-Spektrum der bei Raumtemperatur stabilen orthorhombischen Modifikation von AgNO<sub>3</sub> [8] und das Schwingungsspektrum von (Ph<sub>4</sub>P)NO<sub>3</sub> [9] mit aufgenommen. In allen Fällen deuten die Bandenlagen der NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen auf stark ionische Bindungsbeziehung zu den Silberionen hin, nimmt man die Banden des Nitrations im (Ph<sub>4</sub>P)NO<sub>3</sub> als Bezugswerte. Lediglich im Spektrum von (Ph<sub>4</sub>P)[Ag(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)]·CH<sub>3</sub>CN (1) sind die Nitratbanden merklich langwellig verschoben, was auf die isolierten anionischen Komplexeinheiten (s.u.) zurückzuführen ist. Trotz des Chelatcharakters der NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Liganden in 1 werden aber keine Aufspaltungen der zweifach entarteten Banden  $(D_{3h}, E' v_{as}, \delta_{as})$  beobachtet, was indirekt den ionischen Bindungscharakter zwischen Ag<sup>+</sup>-Ion und den Nitratliganden belegt. Die Aufhebung der Entartung wird aber sowohl im Spektrum von AgNO<sub>3</sub> wie auch im Spektrum von 2 beobachtet, worin sich die relativ große Spanne der NO-Abstände der Nitrationen (118-131 pm) widerspiegelt.

Im Spektrum von 1 geben sich die beiden verschieden gebundenen Acetonitrilmoleküle, von denen eines an Ag<sup>+</sup>, das andere nur über eine schwache C-H…N-Brücke koordiniert ist, durch ihre charakteristischen CN-Valenzschwingungen zu erkennen. Als Folge von Fermi-Resonanz sind diese Schwingungen aufgespalten. Da nur drei Banden auftreten (Tab. 1), ist ein zufälliges Zusammenfallen der Frequenzlagen je einer Bande zu vermuten. Eine Bande mittlerer Intensität im Raman-Spektrum von 1 bei 389 cm<sup>-1</sup> ordnen wir der Ag-N-Valenzschwingung zu [10].

Instrument Strahlung Summenformel Formelgewicht/g/mol Kristallabmessungen/mm a/pm b/pm c/pm $\beta/^{\circ}$ Zellvolumen/pm <sup>3</sup> Z drön/g/cm <sup>3</sup> Kristallsystem Raumgruppe Absorptionskorrektur $\mu/cm^1$ Meßtemperatur/K $2\theta_{max}/^{\circ}$ hkl-Werte gemessene Reflexe unabhängige Reflexe Rint Reflexe mit F <sub>o</sub> >4 $\sigma$ (F <sub>o</sub> ) Parameter Strukturlösung	$\begin{array}{l} (\mathrm{Ph}_{4}\mathrm{P})[\mathrm{Ag}(\mathrm{NO}_{3})_{2}(\mathrm{CH}_{3}\mathrm{CN})]\cdot\mathrm{CH}_{3}\mathrm{CN} \ (1) \\ \mathrm{IPDS} \ \mathrm{II} \ (\mathrm{Stoe}) \\ \mathrm{Mo}\cdot\mathrm{K}_{\alpha} \\ \mathrm{C}_{28}\mathrm{H}_{26}\mathrm{AgN}_{4}\mathrm{O}_{6}\mathrm{P} \\ 653,38 \\ 0,6\times0,07\times0,06 \\ 1781,5(3) \\ 724,8(1) \\ 2224,2(3) \\ 96,83(1) \\ 2224,2(3) \\ 96,83(1) \\ 2851,6(7)\cdot10^{6} \\ 4 \\ 1,522 \\ \mathrm{monoklin} \\ \mathrm{P2}_{1}/c \\ \mathrm{numerisch} \\ 8,1 \\ 193 \\ 52,62 \\ -22 \leq h \leq 22, \ -8 \leq k \leq 8, \ -25 \leq l \leq 27 \\ 19972 \\ 5677 \\ 0,0809 \\ 2885 \\ 364 \\ \mathrm{Patterson-Methode} \\ \end{array}$	$\begin{array}{l} (\mathrm{Ph}_{4}\mathrm{P})[\mathrm{Ag}_{2}(\mathrm{NO}_{3})_{3}] \ (2)\\ \mathrm{IPDS} \ \mathrm{II} \ (\mathrm{Stoe})\\ \mathrm{Mo}\text{-}K_{\alpha}\\ \mathrm{C}_{24}\mathrm{H}_{20}\mathrm{Ag}_{2}\mathrm{N}_{3}\mathrm{O}_{9}\mathrm{P}\\ 2964,59\\ 0,19\times0,12\times0,08\\ 1753,4(4)\\ 701,7(1)\\ 2105,5(4)\\ 94,74(2)\\ 2581,7(9)\cdot10^{6}\\ 4\\ 1,907\\ \mathrm{monoklin}\\ \mathrm{I2}\\ \mathrm{numerisch}\\ 16,4\\ 193\\ 52,50\\ -21\ \mathrm{h}\leq21, -8\leq \mathrm{k}\leq7, -26\leq1\leq25\\ 12426\\ 4934\\ 0,1568\\ 2765\\ 354\\ \mathrm{Direkte} \ \mathrm{Methoden}\\ \end{array}$
unabhängige Reflexe	5677	4934
Rint	0.0809	0.1568
Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	2885	2765
Parameter	364	354
Strukturlösung	Patterson-Methode SHELXTL-Plus [15]	Direkte Methoden SHELXS-97 [16]
Verfeinerung gegen F <sup>2</sup> H-Atome Flack-Parameter	SHELXL-97 [16] berechnete Positionen mit gemeinsamen A	SHELXL-97 [16] Auslenkungsparameter -0,09(7)
$R_1$	0,0348	0,072
w $R_2$ (alle Daten)	0,0705 <sup>a)</sup>	0,2155 <sup>a)</sup>
max. Restelektronendichte/10 <sup>-6</sup> e/pm <sup>3</sup>	0,36	0,70

<b>Fabelle 2</b> Kristallographische 1	Daten und Angaben zu	den Strukturlösungen
--	----------------------	----------------------

<sup>a)</sup> w =  $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0265 \cdot P)^2]$ ; P =  $[max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$ 

<sup>a)</sup> w =  $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1192 \cdot P)^2]$ ; P =  $[max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$ 

### 4 Kristallstrukturanalysen

Tabelle 2 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen, in den Tabellen 3 und 4 sind die Bindungslängen und -winkel zusammengestellt.<sup>1)</sup>

## 4.1 $(Ph_4P)[Ag(NO_3)_2(CH_3CN)] \cdot CH_3CN(1)$

1 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Verbindung hat ionischen Aufbau (Abb. 1). Das Tetraphenvlphosphoniumion ist mit einem der beiden Acetonitrilmoleküle über eine schwache C-H...N-Wasserstoffbrücke mit einem der Phenylringe in 4-Stellung verbunden (Kontaktabstand  $C(4)\cdots N(4)$ 343.7(5) pm). Das komplexe Anion  $[Ag(NO_3)_2(CH_3CN)]^-$  ist ebenso wie das  $(Ph_4P)^+$ -Ion ohne kristallographische Lagesymmetrie (Abb. 1). In ihm ist das Silberatom von den beiden Nitratogruppen chelatartig und von dem N-Atom des zweiten Acetonitrilmoleküls koordiniert, so daß Koordinationszahl fünf resultiert. Die beiden Chelatringebenen AgONO bilden einen Diederwinkel von  $64^{\circ}$  zueinander aus, was zu einem sehr komplexen Koordinationspolyeder am Silberatom führt. Deutlich größer ist mit  $81,8^{\circ}$  der entsprechende Diederwinkel im Anion von [RhCl<sub>2</sub>(Py)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>[Ag(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> [6f]. Zwischen den beiden Komplexionen im Gitter von 1 bestehen keine erkennbaren bindenden Wechselwirkungen, was die gute Löslichkeit von 1 in Acetonitril und in Dichlormethan erklärt.

Die beiden Nitratoliganden bilden mit dem Silberatom asymmetrische Chelatbindungen aus, wenn auch in unterschiedlichem Ausmaß. So beträgt die Differenz der von dem Nitration mit N(1) ausgehenden Ag-O-Bindungen 20,5 pm, die des anderen jedoch nur 12,8 pm (siehe Tab. 3). Die damit verbundene Spannweite der Ag-O-Abstände von 237,9(3) bis 258,4(3) pm spiegelt sich jedoch in den NO-Bindungslängen der beiden Nitratoliganden nur in geringem Ausmaß wider. Hier beträgt die Spannweite der an den Chelatbindungen beteiligten NO-Bindungen mit Abständen von 125,2(4) bis 126,5(4) nur 1,3 pm. Auch die terminalen NO-Bindungen N(1)-O(3) mit 123,0(4) pm und N(2)-O(6) mit 122,7(4) pm sind nur wenig kürzer. Insgesamt läßt dieser Befund auf weitgehend ionische Bindungsbeziehungen zwischen Ag<sup>+</sup> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Liganden schließen, wie es auch im Schwingungsspektrum zutage tritt (s.o.). Dagegen sind die Ag-O-Abstände in dem solvatfreien Dinitratoargentat  $[RhCl_2(Py)_4]^+[Ag(O_2NO)_2]^-$  [6f] mit Werten von 224,8(3) bis 259,7(5) pm als Folge der auf vier erniedrigten C.N. am Silberatom deutlich kürzer.

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) wurden als "supplementary publication no. CCDC-268960 (1) und CCDC-268961 (2)" beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), Großbritannien, angefordert werden.

Ag(1) - O(1)	258,4(3)	N(1) - O(1)	125,5(4)
Ag(1) - O(2)	237,9(3)	N(1) - O(2)	125,7(4)
Ag(1) - O(4)	240,5(2)	N(1) - O(3)	123,0(4)
Ag(1) - O(5)	253,3(3)	N(2) - O(4)	126,5(4)
Ag(1) - N(3)	220,7(4)	N(2) - O(5)	125.2(4)
C(25) - N(3)	113,6(4)	N(2) - O(6)	122,7(4)
C(25) - C(26)	144.4(5)	C(27) - N(4)	111.2(6)
C(4)…N(4)	343.7(5)	C(27) - C(28)	142.6(6)
P(1) = C(1)	178.6(3)	P(1) - C(13)	179.1(3)
P(1) - C(7)	180.6(3)	P(1) - C(19)	179.0(3)
-(-) -(-)		- (-) - ()	
O(1) - Ag(1) - O(2)	51,06(9)	Ag(1) - O(1) - N(1)	90,7(2)
O(1) - Ag(1) - O(4)	131,30(9)	Ag(1) - O(2) - N(1)	100,5(2)
O(1) - Ag(1) - O(5)	90,24(9)	Ag(1) - O(4) - N(2)	97,8(2)
O(2) - Ag(1) - O(4)	109,14(9)	Ag(1) - O(5) - N(2)	92,1(2)
O(2) - Ag(1) - O(5)	110,4(1)	Ag(1) - N(3) - C(25)	169,2(3)
O(4) - Ag(1) - O(5)	51,82(9)	N(3) - C(25) - C(26)	179,3(4)
N(3) - Ag(1) - O(1)	103,7(1)	O(1) - N(1) - O(2)	117,5(3)
N(3) - Ag(1) - O(2)	117,1(1)	O(1) - N(1) - O(3)	121,6(3)
N(3) - Ag(1) - O(4)	123.2(1)	O(2) - N(1) - O(3)	121.0(3)
N(3) - Ag(1) - O(5)	128.2(1)	O(4) - N(2) - O(5)	118.3(3)
N(4) - C(27) - C(28)	179.4(7)	O(4) - N(2) - O(6)	120.4(3)
C - P(1) - C	106 6(1)-112 4(1)	O(5) - N(2) - O(6)	121 3(3)
(-)			





Abb. 1 Ansicht der Struktur von  $(Ph_4P)[Ag(NO_3)_2(CH_3CN)] \cdot CH_3CN$  (1). Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 193 K.

Die Ag-N-Bindung des Acetonitrilliganden ist mit 220,7(4) pm unter Berücksichtigung der Koordinationszahl fünf am Silberatom sowie des anionischen Charakters recht kurz. So betragen beispielsweise die AgN-Abstände in dem polymeren Adipindinitril-Komplex  $[Ag{NC(CH_2)_4CN}_2]^+$ - $(ClO_4)^-$  [11] mit C.N. 4 an den Silberatomen 228(3) pm. Ein ähnlich kurzer Ag-N-Abstand wie in 1 wird in dem Pyrazinkomplex  $[Ag(Pyr)]^+(NO_3)^-$  [12] mit 221(1) pm beobachtet, allerdings mit C.N. 2 an den Silberatomen (neben

vier sehr langen Ag···O-Kontakten von 272(2) und 294(2) pm). Kürzer als in 1 sind die Ag–N-Abstände im Silberdicyanamid,  $[Ag{N(CN)_2}]_{\infty}$  [13], mit 211(1) pm und C.N. 2 an den Silberatomen. Hierbei ist jedoch die negative Ladung des Dicyanamidions zu beachten. Auch in dem Acetonitrilkomplex  $[Ag(tpa)(NO_3)(CH_3CN)]_n$  [6c] (tpa = 2,2',3"-Tripyridylamin) mit C.N. fünf am Silberatom ist die Ag–NCCH<sub>3</sub>-Bindung mit 238,1(3) pm deutlich länger als in 1.

## 4.2 $(Ph_4P)[Ag_2(NO_3)_3]$ (2)

2 kristallisiert monoklin in der Sohnke-Raumgruppe I2 mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur besteht aus zwei kristallographisch unabhängigen Tetraphenylphosphoniumionen mit zweizähliger Lagesymmetrie und dem polymeren Anion  $\{[Ag_2(NO_3)_3]^-\}_{\infty}$ . Ein charakteristischer Ausschnitt der Struktur ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Jedes Silberion ist von einem Nitration chelatartig und von zwei Nitrationen monofunktionell koordiniert, so daß alle Nitrationen µ2-Brückenfunktion haben. Dieses Strukturprinzip hat Ähnlichkeit mit der Struktur der bei Raumtemperatur stabilen orthorhombischen Phase des Silbernitrats [8]. In der Struktur von 2 bilden aber die Silberionen zusätzlich einen schwach bindenden Kontakt mit dem  $\pi$ -System eines Phenylringes der (Ph<sub>4</sub>P)<sup>+</sup>-Ionen aus, wie man anhand der Ag…C-Abstände mit je einem C-Atom in 4-Stellung erkennt. Diese liegen mit Ag(1)…C(22) von 266(2) pm und Ag(2)…C(9) mit 299(1) pm Länge im Bereich der auch von anderen Ag<sup>+</sup>···π-Aromatkomplexen bekannten Abstände [14]. Die Silber- und Nitrationen bilden in der Struktur von 2 gewellte Schichten parallel zu (001), von denen in Abbildung 3 ein Ausschnitt wiedergegeben ist. Die Schichten sind ihrerseits durch die Ag<sup>+</sup>...C-Kontakte mit den (Ph<sub>4</sub>P)<sup>+</sup>-Schichten entlang [001] verknüpft (Abb. 4). Alle Nitrationen in der Struktur von 2 sind planar; mit



**Abb. 2** Ausschnitt aus der Struktur von  $(Ph_4P)[Ag_2(NO_3)_3]$  (2). Phenylringe und Ag…C-Kontakte mit Strichlinien. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 193 K.

Ag(1)-O(1)	260(1)	Ag(2)-O(5)	257(1)
Ag(1) - O(2)	240(1)	Ag(2) - O(6)	242(1)
Ag(1) - O(3f)	245(1)	Ag(2) - O(7)	237(1)
Ag(1) - O(4)	239(1)	Ag(2) - O(8d)	244(1)
Ag(1)…C(22)	266(2)	Ag(2)…C(9)	299(1)
N(1)-O(1)	127(2)	N(2)-O(4)	127(2)
N(1) - O(2)	125(2)	N(2) - O(5)	122(2)
N(1)-O(3)	122(2)	N(2) - O(6)	126(2)
P(1)-C(1)	180(1)	N(3)-O(7)	131(2)
P(1) - C(7)	178(1)	N(3)-O(8)	118(2)
P(2) - C(13)	178(1)	N(3)-O(9)	124(2)
P(2) - C(19)	180(1)		
O(1) - Ag(1) - O(2)	51,1(4)	O(5) - Ag(2) - O(6)	51,3(4)
O(1) - Ag(1) - O(3f)	86,3(4)	O(5) - Ag(2) - O(7d)	88,2(4)
O(1) - Ag(1) - O(4)	162,3(4)	O(5) - Ag(2) - O(7)	142,1(4)
O(2) - Ag(1) - O(3f)	122,7(4)	O(5) - Ag(2) - O(8d)	108,9(4)
O(2) - Ag(1) - O(4)	126,5(4)	O(6) - Ag(2) - O(7d)	136,3(4)
O(4) - Ag(1) - O(3f)	82,2(4)	O(6) - Ag(2) - O(7)	131,0(4)
O(1) - Ag(1) - C(22)	78,3(5)	O(6) - Ag(2) - O(8d)	121,5(4)
O(2) - Ag(1) - C(22)	105,5(5)	O(7) - Ag(2) - O(7d)	90,2(5)
O(3f) - Ag(1) - C(22)	99,3(4)	O(7) - Ag(2) - O(8d)	98,7(4)
$O(4) - Ag(1) \cdots C(22)$	116,8(5)	O(7d) - Ag(2) - O(8d)	50,0(3)
O(1) - N(1) - O(2)	118(1)	Ag(1)-O(1)-N(1)	90,4(9)
O(1) - N(1) - O(3)	121(1)	Ag(1) - O(2) - N(1)	100,1(8)
O(2) - N(1) - O(3)	122(1)	Ag(1) - O(4) - N(2)	106,8(9)
O(4) - N(2) - O(5)	121(1)	Ag(1g) - O(3) - N(1)	104,3(8)
O(4) - N(2) - O(6)	117(1)	Ag(2) - O(5) - N(2)	90,2(9)
O(5) - N(2) - O(6)	122(1)	Ag(2) - O(6) - N(2)	96,5(9)
O(7) - N(3) - O(8)	120(1)	Ag(2) - O(7) - N(3)	106(1)
O(7) - N(3) - O(9)	116(1)	Ag(2e) - O(8) - N(3)	101,6(9)
O(8) - N(3) - O(9)	124(1)		

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/ $^{\circ}$  in (Ph<sub>4</sub>P)[Ag<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

Diederwinkeln von 118°, 80° und 99° sind sie jeweils etwa orthogonal zueinander orientiert (Tab. 4).

Die in **2** vorliegende Struktureinheit  $[Ag_2(NO_3)_2]^-$  ist auch Bestandteil der Struktur von  $[Ag_3(cea)_2(NO_3)]$ - $[Ag_2(NO_3)_3]NO_3$  [6e] (cea = *N*-(2-cyanoethyl)- $\beta$ -alanin), allerdings mit einem von **2** verschiedenen Verknüpfungsmuster. Es liegt ein linearer Doppelstrang mit  $\mu_2$ -,  $\mu_3$ - und Chelatfunktion der Nitrationen vor. Die Silberatome eines Stranges haben C.N. 3, die anderen C.N. 4, wobei die Stränge über Ag\_3N\_3O\_6-12-Ringe miteinander verbunden sind. Die Silberatome mit C.N. 4 tragen die symmetrisch chelatisierenden Nitratgruppen mit Ag–O-Abständen von 257,8(5) pm [6e].

Die Ag–O-Abstände der Chelatfunktionen in 2 sind ähnlich wie in 1 verschieden lang, z.B. 260(1) und 240(1) pm an Ag(1), in ihrem Ausmaß etwas stärker als in der orthorhombischen Phase von AgNO<sub>3</sub> mit 259(1) und 247,0(6) pm [8]. Die beiden übrigen von den Silberionen in 2 ausgehenden Ag–O-Bindungen entsprechen jeweils etwa den kürzeren Ag–O-Abständen der Chelatfunktionen, beispielsweise an Ag(1) mit 239(1) und 245(1) pm (vergl. auch die Daten in Tab. 4). Sie sind damit etwas länger als die entsprechenden Abstände in AgNO<sub>3</sub> [8] mit 238,4(6) pm, was mit dem anionischen Charakter der Silbernitratteilstruktur in 2 zusammenhängt. Wie in 1 sind aber die NO-Bindungen der Nitrationen auch in 2 nur wenig voneinander und von den NO-Abständen anderer ionischer Nitrate von etwa 125 pm verschieden.



**Abb. 3** Ausschnitt aus der Teilstruktur  $[Ag_2(NO_3)_3]^-$  von **2** mit Blickrichtung der kristallographischen b-Achse. Um die Verknüpfung zu verdeutlichen enthält der Ausschnitt drei zusätzliche NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Einheiten. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 193 K.



Abb. 4 Wiedergabe der Elementarzelle und angrenzender Formeleinheiten von 2.

#### **Experimentelles**

Das verwendete Suspensionsmittel Acetonitril (Aldra SORB, Aldrich) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Dichlormethan wurde über eine Säule Sicapent/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gereinigt. Silbernitrat (Merck) wurde ohne Reinigung in feingepulverter Form eingesetzt; Tetraphenylphosphoniumbromid (ABCR) nach Trocknung i. Vak. bei 100 °C verwendet. Die IR-Spektren wurden mittels des Bruker-Gerätes Vector 22 registriert, CsI-Scheiben, Nujolverreibungen. Raman-Spektren wurden mit Hilfe des Gerätes Labram HR 800 von Jobin Yvon registriert; He/Ne-Laseranregung 632,8 nm.

 $(Ph_4P)[Ag(NO_3)_2(CH_3CN)] \cdot CH_3CN (1)$ . Man löst 0,90 g Tetraphenylphosphoniumbromid (0,21 mmol) in 10 mL Acetonitril und fügt überschüssiges Silbernitrat (1,27 g = 0,75 mmol) hinzu. Die sofort einsetzende Reaktion (AgBr-Bildung) wird durch 12-stündiges Rühren unter Lichtausschluß vollendet. Man filtriert von AgBr und überschüssigem AgNO<sub>3</sub> und engt das Filtrat unter vermindertem Druck bis zur beginnenden Kristallisation ein. Ruhigstellen des Ansatzes bei 4 °C führt zu reichlich farblosen Kristallnadeln, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Einengen i. Vak. bis zur Trockne liefert **1** in vollständiger Ausbeute.

 $(Ph_4P)[Ag_2(NO_3)_3]$  (2). Man löst 0,32 g Tetraphenylphosphoniumbromid (0,076 mmol) in 10 mL Dichlormethan und fügt 0,39 Silbernitrat (0,228 mmol) hinzu. Die langsam einsetzende Reaktion vollendet man durch 3-tägiges Rühren unter Lichtausschluß. Nach der Filtration von AgBr engt man die Lösung unter vermindertem Druck bis zur beginnenden Kristallisation ein und stellt den Ansatz mehrere Tage bei 20 °C im Dunkeln ruhig. Es bilden sich wenige blaßgelbe Kristalle. Evakuieren bis zur Trockne liefert **2** mit etwa 40 % Ausbeute.

#### Literatur

- a) A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford 1984; b) B. J. Hathaway, Comprehensive Coord. Chem. 1987, 2, 413; c) B. O. Field, C. J. Hardy, Quart. Rev. 1964, 18, 361; C. C. Addison, N. Logan, Adv. Inorg. Radiochem. 1964, 6, 71.
- [2] C. D. Garner, S. C. Wallwork, J. Chem. Soc. A1970, 3092.
- [3] J. Drummond, J. S. Wood, J. Chem. Soc. A1970, 226.
- [4] A. Zalkin, J. D. Forrester, D. H. Templeton, J. Chem. Phys. 1963, 39, 2881.
- [5] C. Yan, Y. Zhang, S. Gao, B. Li, C. Huang, G. Xu, J. Alloys Compd. 1995, 225, 385.

- [6] a) H. O. Davies, J.-H. Park, R. D. Gillard, *Inorg. Chim. Acta* 2003, 356, 69; b) R. Wiest, R. Weiss, *Chem. Commun.* 1973, 678; c) C. Seward, J. Chan, D. Song, S. Wang, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 1112; d) Y.-B. Dong, X. Zhao, B. Tang, H.-Y. Wang, R.-Q. Huang, M.D. Smith, H.-C. zur Loye, *Chem. Commun.* 2004, 220; e) A. Erxleben, *Inorg. Chim. Acta* 2003, 348, 107; f) R. D. Gillard, L. R. Hanton, S. H. Mitchell, *Polyhedron* 1990, 9, 2127; g) O.-S. Jung, S. H. Park, C. H. Park, J. K. Park, *Chem. Lett.* 1999, 923; h) D. L. Reger, J. R. Gardinier, T. C. Grattan, M. R. Smith, M. D. Smith, *New J. Chem.* 2003, 27, 1670.
- [7] B. Neumüller, F. Weller, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, 629, 2195.
- [8] P. Meyer, A. Rimsky, R. Chevalier, Acta Crystallogr. 1978, B34, 1457.
- [9] B. Neumüller, K. Dehnicke, unveröffentlicht.
- [10] A. Popitsch, J. Mol. Struct. 1982, 79, 309.
- [11] D. M. Barnhart, C. N. Caughlan, Mazhar-Ul-Haque, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2768.
- [12] R. G. Vranka, E. L. Amma, Inorg. Chem. 1966, 5, 1020.
- [13] D. Britton, Y. M. Chow, Acta Crystallogr. 1977, B33, 697.
- [14] a) H. G. Smith, R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 5075; b) S. H. Strauss, M. D. Noirot, O. P. Anderson, Inorg. Chem. 1985, 24, 4307; c) M. J. Begley, D. B. Sowerby, R. D. Verma, A. Vig, J. Organomet. Chem. 1994, 481, 243; d) S. Schlecht, J. Magull, D. Fenske, K. Dehnicke, Angew. Chem. 1997, 109, 2087; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997, 36, 1994.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison (WI), USA 1990.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen 1997; SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen 1997.