

## 1. Einleitung

### 1.1 Cyanide der 1. Nebengruppe

Die Chemie der Cyanide der 1. Nebengruppe ist von großem Interesse nicht zuletzt aufgrund der kommerziellen Nutzung einiger in diesem System vorhandener Verbindungen.<sup>1,2</sup> So werden  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  und  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  zur Gewinnung der reinen Elemente aus gold- und silberhaltigen Erzen auf nassem Wege verwendet („Cyanidlaugerei“). Wegen der Luftbeständigkeit der „Edelmetalle“ können Gebrauchs- und Ziergegenstände durch einen Gold- oder Silberüberzug gegen Korrosion geschützt werden. Dies geschieht auf elektrolytischem Wege durch sogenannte „galvanische Vergoldung“ bzw. „Versilberung“, wobei Gold bzw. Silber kathodisch aus einer  $\text{K}[\text{M}(\text{CN})_2]$ -Lösung ( $\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}$ ) auf den Gegenstand als zusammenhängende und damit leicht polierbare Schicht abgeschieden wird.

Auch vom Kupfer sind eine Reihe von Cyanidkomplexen bekannt.<sup>3,4,5</sup> Es werden bis heute neue Verbindungen mit unerwarteten Strukturen in diesem System gefunden.<sup>6,7,8,9</sup> So konnte über Kupfercyanidverbindungen berichtet werden, die durch spontane Selbstorganisation zeolithische Netzwerke ausbilden<sup>10,11,12</sup> oder als Precursoren für keramische  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Supraleiter verwendet werden können.<sup>13</sup> Bereits 1991 gelang die Darstellung einer supraleitenden Verbindung mit polymeren Cyanocuprat(I)-Anionen.<sup>14</sup>

In der organischen Chemie nehmen die Cyanocuprate vom Typ  $\text{Li}[\text{Cu}(\text{CN})\text{R}]$  ( $\text{R} = \text{alkyl}$ ) unter der Vielzahl der für die Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen einsetzbaren metallorganischen Verbindungen eine Spitzenposition ein.<sup>15</sup> Das Interesse konzentriert sich neben regioselektiven zunehmend auch auf stereoselektive Umsetzungen (vor allem Michael-Additionen und  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitutionen), da mit geeigneten Substraten und chiral modifizierten Cupraten(I) Bindungen diastereo- und enantioselektiv geknüpft werden können.

Die Halogeno-d<sup>10</sup>-metallate werden seit langem intensiv untersucht. Es wurde bei einigen Iodocupraten(I) und Iodoargentaten(I) im festen Zustand eine hohe Leitfähigkeit festgestellt und systematisch untersucht.<sup>16,17,18,19</sup> Die Substanzklasse der Halogeno-d<sup>10</sup>-metallate weist eine erstaunliche strukturelle

Vielfalt auf,<sup>20</sup> die auf zwei wesentliche Punkte zurückgeführt werden kann. Zum einen ist die Fähigkeit der Metallzentren, gegenüber den Halogenliganden unterschiedliche Koordinationszahlen und Geometrien einzunehmen, zu beachten. Zum anderen spielen die vielseitigen Verknüpfungsmöglichkeiten der Koordinationspolyeder über Ecken, Kanten und Flächen zu einkernigen, oligomeren bis hin zu polymeren Verbindungstypen eine Rolle.<sup>21,22,23,24</sup>

Eine ähnlich große Strukturvielfalt weisen Thiocyanato-d<sup>10</sup>-metallate auf.<sup>25,26,27</sup> Wie Halogenid- können auch Pseudohalogenidliganden sowohl terminal als auch verbrückend an Metallionen koordinieren.<sup>28,29</sup> Die Zahl der möglichen Strukturen wird im Falle des zweizähligen SCN<sup>-</sup>-Liganden durch das Auftreten von N,S-Bindungsisomeren, die teilweise durch das HSAB-Prinzip<sup>30,31</sup> vorhergesagt werden können, und durch verschiedene Brückenfunktionen erweitert. Von den insgesamt dreizehn denkbaren Koordinationsarten des SCN<sup>-</sup>-Liganden sind neun in Kristallstrukturen beobachtet worden,<sup>32</sup> wobei terminal gebundene SCN<sup>-</sup>-Gruppen und über N und S gebildete Brücken die am häufigsten realisierten Koordinationen darstellen.<sup>33,34</sup>

Im Vergleich dazu ist über die Strukturchemie der Substanzklasse der Cyano-d<sup>10</sup>-metallate weniger bekannt. So konnten erst kürzlich die Strukturen von  $[M(CN)]_{\infty}$  (M = Ag, Au) mit Hilfe der Rietveldmethode anhand von Pulveraufnahmen aus Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten aufgeklärt werden.<sup>35</sup> In AgCN und AuCN sind die linearen -M-C≡N-Ketten parallel zueinander angeordnet. Eine Röntgenstrukturanalyse von Kupfer(I)cyanid gelang bisher nicht, jedoch läßt der Vergleich der Bandenmuster im Infrarot-Spektrum der drei Verbindungen eine analoge Struktur für das Kupfer(I)cyanid vermuten.

Schon frühere Studien über  $K [M(CN)_2]$  (M=Ag, Au, Cu) zeigten unerwartete Unterschiede in den Strukturen. Die Silber-<sup>36,37</sup> und Goldverbindung<sup>38,39</sup> bilden zweifach koordinierte lineare Anionen, dagegen liegen in der Kupferverbindung helicale Ketten vor, in denen Kupfer dreifach koordiniert ist.<sup>40</sup> Eine trigonal-planare Umgebung des Kupfers wird in einer Reihe von Kupfer(I)cyaniden beobachtet.<sup>41,42</sup> Neben Verbindungen mit tetraedrischem Anion  $[M(CN)_4]^{3-}$  (M = Ag, Cu)<sup>43,44</sup> ist für das d<sup>8</sup>-Anion  $[Au(CN)_4]^-$  eine quadratisch-planare Koordination bekannt.<sup>45</sup> Die sukzessive Substitution von Cyanid- durch Halogenidliganden führt formal zu gemischten Cyanohalogeno-d<sup>10</sup>-metallaten, die wie reine Halogeno-d<sup>10</sup>-metallate

eine breite Strukturvielfalt erwarten lassen. Dabei sollte es durch die Einführung des zweizähligen Cyanidliganden möglich sein, neuartige Strukturtypen zu erhalten. Bislang ist nur wenig über die Strukturchemie dieser neuen Substanzklasse bekannt. Erste Untersuchungen von  $[\text{Cu}(\text{CN})\text{X}]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_2\text{X}]^{2-}$  und  $[\text{Cu}(\text{CN})_3\text{X}]^{3-}$ -Spezies in Lösung wurden publiziert, ohne jedoch einen direkten strukturellen Beweis vorzulegen.<sup>46,47,48</sup> U.Geiser et al. konnten Anfang der neunziger Jahre über organische Verbindungen des Typs  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{-Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) mit definierten -dicyanamido-Cu(X)-dicyanamido-Ketten berichten, die bei einer Sprungtemperatur von 12.5 K supraleitend sind.<sup>49</sup>

## 1.2 Cyanid- und Thiocyanationen als Liganden

Das ambidente Cyanidion ist isoelektronisch mit dem Kohlenmonoxid-Molekül und stellt zugleich ein Pseudohalogenid dar. Es fungiert in Komplexen im Sinne des Hin- und Rückbindungssynergismus als  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptor-Ligand. In einkernigen Cyanometallaten ist es wie der CO-Ligand in einkernigen Metallcarbonylen praktisch immer über das C-Atom („end-on“) gebunden, da auf diese Weise eine stärkere  $\sigma$ -Bindung möglich ist.<sup>50,51,52</sup> Berechnungen zeigen jedoch, daß die negative Ladung über beide Atome C (-0,501) und N (-0,499) verteilt ist,<sup>53</sup> so daß auch einige Bindungsisomere beschrieben werden können, z. B.  $[\text{Co}(\text{trien})(\text{CN})_2]^+$  und  $[\text{Co}(\text{trien})(\text{NC})_2]^+$ .<sup>54,55</sup>

Darüberhinaus kennt man eine große Zahl von polymeren Komplexen, die auf die Struktur des „Berliner Blau“ zurückgeführt werden können. Anders als das CO tritt  $\text{CN}^-$  als  $\lambda^2$ -Ligand unter Ausbildung linearer -M-C $\equiv$ N-Brücken auf. Die klassische Formulierung der Dreifachbindung zwischen C und N korrelieren mit der Elektronenkonfiguration im Grundzustand  $[(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2]$  nach der MO-Theorie.<sup>53</sup>

Aufgrund seines ebenfalls ambidenten Charakters kann das Pseudohalogenidion  $\text{SCN}^-$  terminal als Thiocyanato-S-, als Thiocyanato-N-Ligand („Isothiocyanat“) oder verbrückend an Metallatome binden. Diese Fähigkeit hängt auch bei den Thiocyanaten mit der Verteilung der Partialladung im  $\text{SCN}^-$ -Anion zusammen, die im freien Anion folgendermaßen zugeordnet werden kann:

N (-0,48); C (+0,19); S (-0,72).<sup>56,57</sup> Der Koordinationsmodus des SCN<sup>-</sup>-Liganden hängt stark von der Natur des Zentralatoms ab, wird also hauptsächlich durch elektronische, zum Teil aber auch durch sterische Gegebenheiten beeinflusst, so daß eine vielfältige Koordinationschemie möglich ist. Am häufigsten wird eine 1,3- $\mu$ -SCN-Brücke in Übergangsmetallkomplexen angetroffen. Daneben können auch 1,1- $\mu$ -SCN-; 1,1- $\mu$ -NCS; 1,1,3- $\mu_3$ -SCN-; 1,1,3,3- $\mu_4$ -SCN- und 1,1,1,3- $\mu_4$ -SCN-Brücken beobachtet werden. Die Bindung über das Stickstoffatom der Thiocyanatgruppe zum Metallatom ist gewöhnlich nahezu linear, während die Bindung des SCN<sup>-</sup>-Liganden über das Schwefelatom gewinkelt ist.

Die Koordinationsart des Cyanid- bzw. Thiocyanations wird daneben auch durch Lösungsmittelleffekte (Dielektrizitätskonstante, Solvatationsstärke), elektronische Einflüsse, das Zusammenspiel von Ligand und Metallatom nach dem HSAB-Prinzip<sup>30,31</sup> sowie durch die effektive Ladung des Zentralatoms bestimmt. Die Vielzahl der möglichen Einflüsse schließen sich dabei nicht gegenseitig aus, sondern tragen zu einem empfindlichen Gleichgewicht bei.

### 1.3 Aufgabenstellung

Thema der vorliegenden Arbeit ist die gezielte Darstellung und strukturelle Charakterisierung von Cyanohalogenocupraten(I) und -argentaten(I). Die systematische Eingrenzung der Reaktionsbedingungen (Syntheseführung, Eduktverhältnis, Kationen- und Lösungsmiteleinfluß) soll zum besseren Verständnis der Entstehung eines bestimmten Strukturtyps beitragen. Es soll außerdem versucht werden, in der Verbindungsklasse der Thiocyanatohalogeno-d<sup>10</sup>-metallate entsprechend der Verbindungsklasse der Cyanohalogeno-d<sup>10</sup>-metallate neuartige Strukturtypen auf analogem Wege zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren.