

2. Darstellungs- und Untersuchungsmethoden

2.1 Methoden zur Darstellung von Cyanohalogeno- und Thiocyanatohalogeno-d¹⁰-metallaten

Eine einfache und erfolgreiche Methode zur Darstellung von Cyanohalogeno- und Thiocyanatohalogeno-d¹⁰-metallaten ist die Umsetzung von einem Metall(I)cyanid bzw. Metall(I)thiocyanat MCN/MSCN (M = Ag, Cu) mit organischen Kationhalogeniden RX oder Alkalimetallhalogeniden CsX (X = Br, Cl, I) in polaren Lösungsmitteln. Neben der gewählten Darstellungsmethode und den Kristallisationsbedingungen bestimmen die angebotenen Kationen sowie das verwendete Lösungsmittel die Bildungstendenz diskreter Anionstrukturen. Diese sind vor allem abhängig vom Platzbedarf, der Form und der Ladungsverteilung des Gegenkations. Mit dem Ziel, diesen Einfluß besser zu verstehen und vernetzte Argentate(I) und Cuprate(I) darzustellen, wurde AgCN/AgSCN und CuCN/CuSCN mit folgenden Halogeniden und Pseudohalogeniden in Aceton bzw. Acetonitril umgesetzt:

- Cäsiumbromid, -chlorid und -iodid
[CsBr, CsCl, CsI]
- Tetramethylammoniumbromid, -chlorid, -iodid
[(CH₃)₄NX, X = Br, Cl, I]
- *tert.*-Butylammoniumbromid, -chlorid, -iodid
[(CH₃)₃CNH₃X, X = Br, Cl, I]
- Tetraethylammoniumbromid, -chlorid, -iodid
[(C₂H₅)₄NX, X = Br, Cl, I]
- Tetrabutylammoniumbromid, -chlorid, -iodid
[(C₄H₉)₄NX, X = Br, Cl, I]
- Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumbromid, -chlorid, -cyanid, -iodid und -thiocyanat
[((C₆H₅)₃P)₂NX, X = Br, Cl, CN, I, SCN]

Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumcyanid ist allerdings in Aceton oder Acetonitril in Anwesenheit von Sauerstoff nicht stabil, so daß die

Umsetzungen mit dieser Verbindung in Chloroform durchgeführt wurden. Die zahlreichen Ansätze wurden mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt und nach anschließendem Abfiltrieren der ungelösten Rückstände langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Kristallisation der entstandenen Produkte gestaltete sich oft schwierig. Kristalle der gewünschten Produkte entstanden teilweise erst nach mehreren Tagen oder Wochen. Die schrittweise Modifizierung der Reaktions- und Kristallisationsbedingungen führte zu besseren Ausbeuten. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Metall(I)cyanide bzw. -thiocyanate wurde ein molares Verhältnis von 2:1 (Metallcyanid/-thiocyanat : Kation) favorisiert. Um die Löslichkeit der Edukte zu erhöhen, wurden zusätzlich Solvothermalsynthesen im Aufschlußautoklaven durchgeführt.

Die Synthesevorschriften zur Darstellung der Argentat(I)- und Cuprat(I)-strukturen bzw. der Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-Salze sind im Experimentellen Teil (s. S. 68) zu finden.

2.2 Schwingungsspektroskopische und röntgenographische Untersuchungen

Die dargestellten kristallinen Produkte wurden mit Hilfe schwingungsspektroskopischer Methoden, der Elementaranalyse und der Röntgenstrukturanalyse untersucht. Es wurden Raman-, IR- und FIR-Spektren der dargestellten Verbindungen angefertigt. Die Ramanspektren wurden mit einem FT-Ramanspektrometer RFS 100 der Firma Bruker und einem 1403-Ramanlog-Spektrometer der Firma Spex erstellt. Die Anregung erfolgte mit einem Nd-YAG-Laser ($\lambda = 1064$ nm) bzw. Argon-Ionenlaser ($\lambda = 488$ nm). Die Registrierung der IR-Spektren erfolgte mit dem IR-Spektrometer 982 der Firma Perkin-Elmer, die der FIR-Spektren mit einem FT-FIR-20F-Interferometer der Firma Nicolet.

Zwischenprodukte zur Darstellung der Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-Salze wurden zusätzlich mit der Kernresonanzspektroskopie untersucht. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit einem Multikern-NMR-Spektrometer Lambda 400 der Firma Jeol durchgeführt. Die Elementaranalysen der dargestellten kristallinen Verbindungen wurden mit einem CHN-Rapid-Gerät der Firma Heraeus angefertigt. Zur Durchführung der Solvothermalsynthesen wurde das Druckaufschluß-System DAB II unter Verwendung von PTFE-Einsätzen der Firma Berghof benutzt.

Die Messung der Kristalldaten und der Reflexintensitäten von Einkristallen wurde an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius (CAD4) und an einem CCD-Flächendetektor-Diffraktometer der Firma Bruker (Bruker AXS Smart) mit Graphit-Monochromator (MoK α -Strahlung $\lambda = 71,073$ pm) durchgeführt. An beiden Geräten ist die Messung bei tiefen Temperaturen (Stickstoffstrom) möglich. Die Messung und anschließende Bearbeitung der Rohdaten erfolgt auf unterschiedliche Weise. Die Auswahl geeigneter Kristalle erfolgte bei stabilen Verbindungen unter dem Polarisationsmikroskop, bei instabilen Verbindungen im kalten Stickstoffstrom am Mikroskop. Die Reflexintensitäten der Einkristalle wurden am CAD4 bis auf wenige Ausnahmen unter Stickstoffkühlung gemessen. Aus 20-25 Reflexen wurden zunächst die Gitterkonstanten bestimmt und anschließend verfeinert. Die erwarteten Reflexlagen konnten aus den Daten berechnet und die Intensitäten an diesen Positionen gemessen werden. Anschließend wurde eine experimentelle Absorptionskorrektur (psi-scan)⁵⁸ durchgeführt. Die Datenreduktion erfolgte mit dem Programm HELENA,⁵⁹ die psi-scan-Absorptionskorrektur mit dem Programm PLATON.⁶⁰ Aus den systematischen Auslöschungen wurde mit Hilfe der Int. Tables for X-Ray Crystallography⁶¹ oder dem Programm ABSEN⁶² die Raumgruppe bestimmt. Die Bestimmung von Gitterkonstanten am CCD-Flächendetektor-Diffraktometer wurde gleichfalls unter Kühlung durchgeführt. Zur Bestimmung der Intensitäten der Reflexe wurde die gesamte Ewald-Kugel vom Flächendetektor abgefahren und die Gitterkonstanten aus den registrierten Reflexen berechnet und verfeinert. Die Datenreduktion und die Ermittlung der Raumgruppe erfolgten mit dem Programm SAINT PLUS,⁶³ die Absorptionskorrekturen mit dem Programm SADABS.⁶⁴

Die Startkoordinaten der Schweratomstruktur wurden mittels Direkter Methoden⁶⁵ mit den Programmen SHELXS97⁶⁶ oder SIR92⁶⁷ bestimmt. Differenzfouriersynthese und Verfeinerung der Startkoordinaten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Hilfe des Programms SHELXL97⁶⁸ gestatteten eine vollständige Strukturaufklärung. Die Zeichnungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm DIAMOND⁶⁹ angefertigt. Alle Kristalldaten, die Daten der Röntgenstrukturanalysen sowie die Bindungswinkel und -abstände der dargestellten Verbindungen sind im kristallographischen Anhang (s. S. 82) zu finden.