

5. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Cyanid- und Thiocyanatliganden gehören als lineare Moleküle ohne Symmetriezentrum zu der Punktgruppe $C_{\infty v}$.¹¹⁷ Für das zweiatomige CN^- -Molekül gibt es nur eine Grundschiwingung, nämlich die Valenzschwiwingung der Rasse Σ . Die CN^- -Valenzschwiwingung $\nu(CN)$ ist sowohl IR- also auch Raman-aktiv. Die Banden der $\nu(CN)$ -Schwiwingungen in Cyanokomplexen liegen im Bereich von 2250 bis 2000 cm^{-1} . Die Banden der Valenzschwiwingung eines nicht gebundenen Cyanidliganden (z. B. im KCN: 2076 cm^{-1}) liegen im allgemeinen niedriger als die Banden der $\nu(CN)$ -Schwiwingungen in koordinierten Metallcyaniden. Die Verschiebung der Banden zu höheren Wellenzahlen hängt neben dem Koordinationsmodus auch von den Eigenschaften des Metallzentrums ab. Das heißt, je elektronegativer ein Metall, je höher die Oxidationsstufe und je kleiner die Koordinationszahl ist, desto stärker wird die Bande der CN^- -Valenzschwiwingung zu höheren Wellenzahlen verschoben. Zusätzlich treten in Cyanokomplexen Banden von $\nu(MC/N)$, $\delta(MCN)$ und $\delta(CMN)$ bzw. in Cyanohalogenokomplexen von $\nu(MX)$ und $\delta(C/NMX)$ im niederfrequenten Bereich auf. Das Ergebnis von Berechnungen zeigt, daß die Banden der $\nu(MC/N)$ -Schwiwingungen im Bereich von 600 - 350 cm^{-1} , der $\delta(MCN)$ -Schwiwingungen von 500 - 350 cm^{-1} und der $\delta(CMN)$ -Schwiwingungen im Bereich von 130 - 60 cm^{-1} zu erwarten sind.¹¹⁸ Die $\nu(MX)$ -Valenzschwiwingungen werden bei Wellenzahlen $< 250 cm^{-1}$ beobachtet. Erschwert wird eine Zuordnung der Banden im FIR-Spektrum durch die Überlagerung mit Banden der Gitterschwiwingungen der Anionen und der Kationenschwiwingungen, die ebenfalls in diesem Frequenzbereich auftreten. Eine eindeutige Zuordnung der Banden in den Schwiwingungsspektren ist bei solchen Verbindungen daher sehr kompliziert.

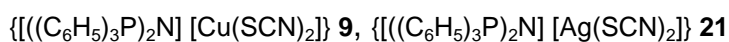
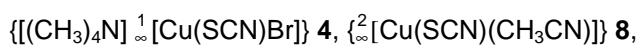
Für das dreiatomige Thiocyanatmolekül ergeben sich drei Grundschiwingungen, zwei Valenzschwiwingungen $\nu(CN)$ und $\nu(SC)$ der Rasse Σ und eine zweifach entartete Deformationsschiwingung $\delta(SCN)$ der Rasse Π .¹¹⁷ Die drei Grundschiwingungen sind wie beim Cyanidmolekül sowohl IR- als auch Raman-aktiv. Der Frequenzbereich für $\nu(CN)$ -Schwiwingungen liegt zwischen 2200 bis 2050 cm^{-1} , für $\nu(SC)$ -Schwiwingungen zwischen 870 - 750 cm^{-1} und für $\delta(SCN)$ -Schwiwingungen zwischen 485 - 430 cm^{-1} .¹¹⁹ Die Lage der Banden ist auch in Thiocyanatokomplexen vom Koordinationsmodus sowie den Eigenschaften des

Metallzentrums beeinflusst. Bei einer Koordination über Stickstoff wird die Frequenz $\nu(\text{CN})$ (2050 bis 2000 cm^{-1}) relativ zum unkoordinierten Ion (z. B. im KSCN: $\nu(\text{CN})$ 2049 cm^{-1} , $\nu(\text{SC})$ 776 cm^{-1}) verringert, während $\nu(\text{SC})$ ($870 - 880\text{ cm}^{-1}$) zunimmt. Dagegen führt die Koordination über Schwefel zu einer Erhöhung der $\nu(\text{CN})$ -Schwingung (2130 bis 2085 cm^{-1}), während die $\nu(\text{SC})$ -Schwingung ($760 - 700\text{ cm}^{-1}$) meist erniedrigt wird. Bei verbrückender Koordination des SCN^- -Liganden sollten beide Frequenzen erhöht werden. Zusätzlich treten in Thiocyanatokomplexen wie in Cyanokomplexen Banden im Bereich $< 600\text{ cm}^{-1}$ von $\nu(\text{MS/N})$ -, $\delta(\text{SCN})$ -, $\delta(\text{MSCN})$ - und $\delta(\text{SMN})$ -Schwingungen auf und in Thiocyanatohalogenoverbindungen außerdem $\nu(\text{MX})$ - und $\delta(\text{S/NMX})$ -Schwingungen. Die Gruppenschwingungen sind, wie bereits bei den Cyanoverbindungen erwähnt, häufig von Schwingungen der organischen Kationen und Gitterschwingungen des Anions überlagert.

In der Tab. 6 und 7 sind die zugeordneten Schwingungen der Anionen der in dieser Arbeit vorgestellten Cyano/Thiocyanatohalogeno-Verbindungen und der reinen Cyano/Thiocyanatocuprate(I) bzw. -argentate(I) zusammengefaßt. Auf die Nennung der Nujol-Schwingungsfrequenzen (2945 , 2924 , 2854 , 1462 , 1377 , 722 cm^{-1}) bei Nujolsuspensionen und charakteristischer Banden der organischen Kationen¹²⁰ wurde bei den angegebenen Wellenzahlen verzichtet.

		$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{SC})$	$\delta(\text{MSCN})/\delta(\text{SCN})$	$\nu(\text{MS/N})$	$\delta(\text{SMN})/\delta(\text{S/NMX})$
4	IR/FIR	2117	772	468, 444	264, 230	177, 143
	Raman	2112	772	468, 453	265, 229	178, 137
8	IR/FIR	2175, 2162	759	470, 457, 446	390, 218	154
	Raman	2173, 2164	741	465, 455, 433	353, 244	138
9	IR/FIR	2109, 2085	759	495, 460, 453	394, 320	203
	Raman	2104, 2087	751	491, 471	394, 370	204
21	IR/FIR	2100, 2091	759	499, 457, 437	389, 318	205
	Raman	2099, 2086	795	488, 462, 432	358, 281	201

Tab. 6 Wellenzahlen [cm^{-1}] der Verbindungen

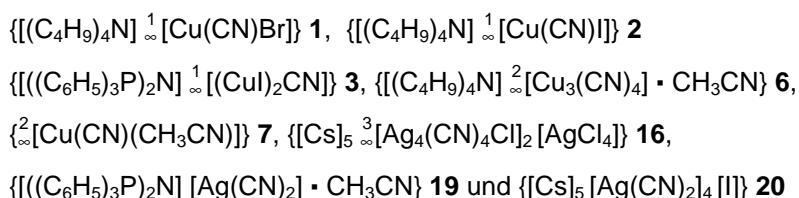


In Verbindung **4** ist der SCN⁻-Ligand über 1,3- μ -Brücken gebunden, in **8** sind diese über 1,1,3- μ_3 -Brücken koordiniert. In den Verbindung **9** und **21** sind die Liganden verbrückend (1,3- μ -SCN) und terminal, als Isothiocyanato-N-Ligand in **9** bzw. als Thiocyanato-S-Ligand in **21**, koordiniert. Daher wird für **4** und **8** nur eine $\nu(\text{CN})$ -Schwingung vom SCN⁻-Liganden beobachtet bzw. in **8** eine zusätzliche Bande vom koordinierten Lösungsmittelmolekül. Dagegen sind in **9** und **21** zwei $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen der unterschiedlich koordinierten SCN⁻-Liganden zu beobachten, die Banden der verbrückenden Thiocyanatliganden liegen bei höheren Wellenzahlen als die terminal gebundenen. Im Bereich der $\nu(\text{SC})$ -Schwingung liegen neben den Banden von Nujol (722 cm⁻¹) die Deformationsschwingungen der Phenylringe des Kations (743 cm⁻¹ in **9**, 745 cm⁻¹ in **21**) bzw. die Aromatenschwingungen. Eine definierte Zuordnung der $\delta(\text{SCN})$ - bzw. $\delta(\text{MSCN})$ -Schwingungen ist nicht möglich, da diese im Bereich von 500 - 430 cm⁻¹ Wellenzahlen beobachtet werden und sich gegenseitig überlagern. Die Banden der $\nu(\text{MS/N})$ -Schwingungen liegen in dem für diese Schwingungen typischen Bereich (400 - 200 cm⁻¹) und können nach den Kriterien $\nu(\text{MN}) > \nu(\text{MS})$ unterteilt werden.¹²¹ Die Zuordnungsmöglichkeiten im Bereich < 200 cm⁻¹ werden aufgrund der komplexen Festkörperstrukturen der Verbindungen sehr schwierig, da neben den angegebenen Banden für $\delta(\text{SMN})/\delta(\text{S/NMX})$ -Schwingungen Banden der $\nu(\text{MX})$ -Schwingung zu erwarten sind bzw. nicht nur isolierte Schwingungen angeregt werden, sondern auch ganze Baugruppen kombiniert schwingen.

Die $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen der Cyanohalogenometallate(I) **1**, **2**, **3** und **16** bzw. der reinen Cyanometallate(I) **6**, **7**, **19** und **20** liegen im Bereich zwischen 2159 bis 2086 cm⁻¹ (Tab.7). Es sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Wellenzahlen der $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen der kettenförmigen Anionen **1**, **2** und **3**, der Anionen mit Schichtstruktur **6** und **7**, der dreidimensionalen Raumnetzstruktur **16** bzw. der Strukturen mit isolierten Anionen **19** und **20** zu erkennen. Es läßt sich jedoch feststellen, daß sich die Lage der $\nu(\text{MC/N})$ -Schwingungen (565 - 325 cm⁻¹) in Abhängigkeit von der Lage der $\nu(\text{CN})$ -Schwingungen verschiebt. Wird diese zu höheren Wellenzahlen verschoben, findet man auch die $\nu(\text{MC/N})$ -Banden in entsprechend höheren Bereichen.

		$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{MC/N})$	$\delta(\text{MCN})$	$\delta(\text{NMC})/(\text{C/NMX})$
1	IR/FIR	2118, 2111	476, 465	326, 289	181, 164
	Raman	2122, 2114		331	
2	IR/FIR	2122, 2115	484, 468	329, 298	175
	Raman	2127, 2118	484	323	
3	IR/FIR	2130	499, 452	390, 320, 231	196, 168
	Raman	2132	451	395, 343, 230	193
6	IR/FIR	2159, 2125, 2086	565, 463	355, 331, 288	200, 175
	Raman	2138, 2138, 2120, 2095			
7	Raman	2268, 2108, 2091	444, 393	348, 309	216
16	IR/FIR	2135	473, 385	274, 256	233
	Raman	2138	487	264	
19	IR/FIR	2134, 2091	394, 325	302, 249, 223	204
	Raman	2139	371	283, 267, 235	189, 173
20	IR/FIR	2126	378	278, 242	206
	Raman	2131	344	237	

Tab. 7 Wellenzahlen [cm^{-1}] der Verbindungen



Die Tendenz, daß sich mit Abnahme der Bindungslänge M-C/N die Frequenz der $\nu(\text{CN})$ -Schwingung erhöht, wie es in einigen AgCN-Komplexen¹²² und CuCN-Komplexen mit Amin- bzw. Phosphinliganden^{71,72} beobachtet werden konnte, ist bei den vorgestellten Verbindungen nicht zu erkennen. Die Lagen der Banden der $\delta(\text{MCN})$ -Schwingungen 395 - 237 cm^{-1} sind im Vergleich zu Berechnungen (500 - 350 cm^{-1})¹¹⁸ zu etwas niedrigeren Wellenzahlen, die $\delta(\text{NMC})$ -Schwingungen im Gegensatz zu dem berechneten Bereich von (130 - 60 cm^{-1})¹¹⁸ zu höheren Wellenzahlen 233 - 164 cm^{-1} verschoben. Ebenfalls in diesem Bereich liegen die Banden der $\delta(\text{C/NMX})$ - und $\nu(\text{MX})$ -Schwingungen der Cyanohalogeno-cuprate(I) und -argentate(I). Die Zuordnung der $\nu(\text{MX})$ -

Schwingungen ist aufgrund der Überlagerung der Banden im niederfrequenten Bereich ($<250\text{ cm}^{-1}$) nur teilweise möglich. In Abb. 36 sind die FIR-Spektren (a) der Verbindung $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^{\infty}_1 [\text{Cu}(\text{CN})\text{Br}]\}^1$ und (b) der Verbindung $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^{\infty}_1 [\text{Cu}(\text{CN})\text{I}]\}^2$ mit kettenförmiger Anionenstruktur abgebildet.⁷⁴ Die Banden der $\nu(\text{CuC/N})$ -, $\delta(\text{CuCN})$ - und $\delta(\text{NCuC})$ -Schwingungen (Tab. 7) liegen in einem

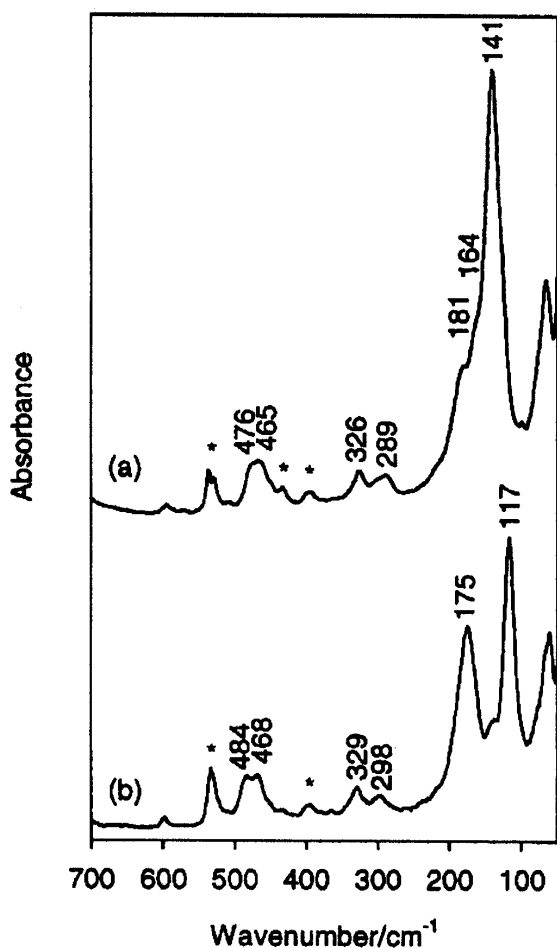


Abb. 36 FIR-Spektren von **1** (a) und **2** (b)
Die Schwingungsbanden des Kations
sind mit einem Stern markiert.

Wellenzahlenbereich, wie er auch im festen Kupfer(I)cyanid [$\nu(\text{CuC/N}) = 591\text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{CuCN}) = 326\text{ cm}^{-1}$ und $\delta(\text{NCuC}) = 168\text{ cm}^{-1}$] beobachtet wird.³⁵ Die Verschiebung der Banden der $\nu(\text{CuC/N})$ -Schwingungen in den Spektren (a) von **1** und (b) von **2** zu niedrigeren Wellenzahlen ist aufgrund der Koordination des Kupfers durch einen Halogenliganden X zu erwarten, da durch die zusätzliche Bindung Cu-X die Cu-C/N-Bindung geschwächt wird. Durch das „zick-zack“-Muster der $[\text{Cu}(\text{CN})\text{X}]$ -Ketten in **1** und **2** sind die Banden der $\nu(\text{CuC/N})$ -Schwingungen im Gegensatz zu der $\nu(\text{CuC/N})$ -Schwingung des festen Kupfer(I)cyanids mit linearen $[\text{CuCN}]$ -Ketten aufgespalten. Die schwachen Banden bei 326 cm^{-1} und 289 cm^{-1} im

Spektrum (a) bzw. 329 cm^{-1} und 289 cm^{-1} im Spektrum (b) werden den $\delta(\text{CuCN})$ -Schwingungen zugeordnet, welche im festen Kupfercyanid bei 326 cm^{-1} zu finden sind. Die zwei Banden bei 181 cm^{-1} und 164 cm^{-1} im Spektrum (a) der Verbindung **1** und eine Bande bei 175 cm^{-1} im Spektrum (b) der Verbindung **2** können den $\delta(\text{NCuC})$ -Schwingungen zugeordnet werden. Wie in der Einleitung erwähnt, wird aufgrund der ähnlichen Bandenmuster der IR-Spektren von CuCN, AgCN und AuCN eine analoge Struktur für Kupfer(I)cyanid vermutet. Die linearen MCN-

Ketten liegen dabei auf dreizähligen Symmetrieachsen, so daß für die $\delta(\text{NMC})$ -Schwingungen nur eine Bande zu beobachten ist, welche im CuCN bei 168 cm^{-1} liegt.³⁵ Das Auftreten von zwei Banden für die $\delta(\text{CuCN})$ - und $\delta(\text{NCuC})$ -Schwingungen im Spektrum (a) von **1** läßt sich daher auf das Fehlen dieser Symmetrieachsen zurückführen. Aufgrund von Überlagerungen und Kopplungen der $\delta(\text{NCuC})$ - und $\nu(\text{CuX})$ -Schwingungen kommt es zu einer Verschiebung der $\nu(\text{CuX})$ -Schwingungen zu vergleichsweise niedrigen Wellenzahlen.¹²³ So konnte eine Bande bei 141 cm^{-1} der $\nu(\text{CuBr})$ - bzw. eine Bande bei 117 cm^{-1} der $\nu(\text{CuI})$ -Schwingung zugeordnet werden. Für die ebenfalls kettenförmige Verbindung $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}\}^{\infty} [(\text{CuI})_2\text{CN}]$ **3** mit μ_2 -verbrückenden Iodatomen konnten die $\nu(\text{CuI})$ -Schwingungen aufgrund starker Absorptionen und Überlagerungen in diesem Bereich ($< 200\text{ cm}^{-1}$) nicht zugeordnet werden.

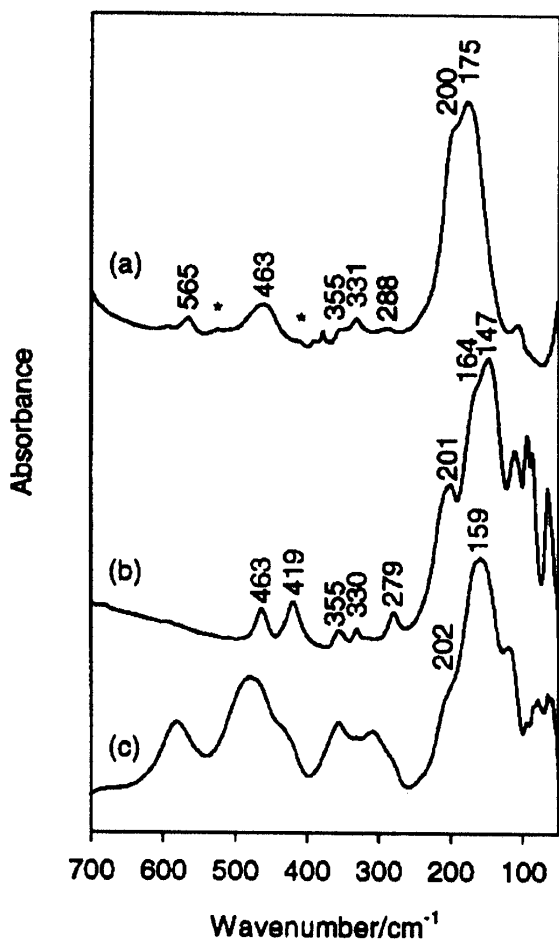


Abb. 37 FIR-Spektren von **6** (a), $\text{K}[\text{Cu}_2(\text{CN})_3]$ (b) und $\text{K}[\text{Cu}_2(\text{CN})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (c)
Die Schwingungsbanden des Kations in **6** sind mit einem Stern markiert.

Das FIR-Spektrum (a) von $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^{\infty} [\text{Cu}_3(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}\}$ **6** mit einer Schichtstruktur bzw. das Spektrum (b) der Verbindung $\{\text{K}[\text{Cu}_2(\text{CN})_3]\}$ und das Spektrum (c) der Verbindung $\{\text{K}[\text{Cu}_2(\text{CN})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$, die ebenfalls eine Schichtstruktur besitzen, sind in Abb. 37 zu sehen. Der Vergleich der Spektren der strukturell eng verwandten Verbindungen ermöglichte die Zuordnung der Banden des Spektrums (a) von **3** (Tab. 7). Die etwas verbreiterte Bande bei 463 cm^{-1} konnte den $\nu(\text{CuC/N})$ -Schwingungen der dreifach koordinierten Kupfer(I)atome in den $\text{Cu}_8(\text{CN})_8$ -Ringen zugeordnet werden. In dem Spektrum (b) sind für diese Schwingungen zwei Banden bei 463 cm^{-1} und 419 cm^{-1}

zu beobachten. Die Bande bei 565 cm^{-1} im Spektrum (a) der Verbindung **3** konnte der $\nu(\text{CuC/N})$ -Schwingung der linear verbrückenden $[\text{CN-Cu-CN}]^-$ -Baugruppe zugeordnet werden. Aufgrund der signifikant kürzeren Cu-C/N-Bindungsabstände des zweifach koordinierten Cu(I)-Atoms der $[\text{CN-Cu-CN}]^-$ -Baugruppe gegenüber den Cu-C/N-Bindungsabständen der dreifach koordinierten Cu(I)-Atome (s. S. 21) sind diese zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Wellenzahl der $\nu(\text{CuC/N})$ -Schwingung der linearen $[\text{CN-Cu-CN}]^-$ -Baugruppe bei 565 cm^{-1} liegt damit etwa im Bereich der $\nu(\text{CuC/N})$ -Schwingung von festem Kupfer(I)cyanid ($\nu(\text{CuC/N}) = 591\text{ cm}^{-1}$), für das eine ähnliche Struktur, aufgebaut aus linearen $[\text{CuCN}]$ -Ketten, angenommen wird.^{35,70,74}