

3. Festkörperstrukturen der Kupferverbindungen

Auf dem im Kap. 2.1 (s. S. 7) beschriebenen Reaktionsweg konnten drei neue Cyanohalogenocuprate(I) und ein Thiocyanatohalogenocuprat(I) dargestellt werden. Daneben wurden auf analoge Weise zwei Halogenocuprate(I) ohne „Cyanid-Einbau“ und drei reine Cyano-/Thiocyanatocuprate(I) ohne „Halogen-Einbau“ synthetisiert. Die Strukturvielfalt der entstandenen Verbindungen reicht von niedermolekularen isolierten Anionen über die Verknüpfung zu unendlichen Ketten bis hin zu Cupraten(I), in denen eine Schichtstruktur vorliegt.

3.1 Verbindungen mit Kettenstruktur

3.1.1 Kristallstrukturen von $\{[(C_4H_9)_4N]^\infty [Cu(CN)Br]\} \mathbf{1}$ und $\{[(C_4H_9)_4N]^\infty [Cu(CN)I]\} \mathbf{2}$

	1	2
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Pna2 ₁ (33)	P2 ₁ /c (14)
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 1749,56(11) b = 1217,41(8) c = 1924,34(12)	a = 2168,3(2) b = 1223,3(2) c = 1763,2(3) β = 111,710(10)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	4098,7(5)	4345,1(11)
Dichte [g cm ⁻³] / Z	d _c = 1,335 / 8	d _c = 1,403 / 8
R ₁ ^a ; wR ₂ ^b [%]	4,06; 8,13	3,44; 7,88

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad ^b wR_2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)]} \right]^{1/2}$$

Die Verbindungen Tetrabutylammonium-cyano(bromo)cuprat(I) **1** und Tetrabutylammonium-cyano(iodo)cuprat(I) **2** kristallisieren aus Aceton als Produkt der Reaktion von $[(C_4H_9)_4N]X$ (X = Br, I) mit CuCN in einem Molverhältnis 1:1 nach Erhitzen und langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur. Die Kristalle von **1** und **2** sind außerhalb der Mutterlauge mäßig stabil und wurden bei tiefen Temperaturen (T = 203 K) im kalten Stickstoffstrom ausgewählt und am CCD- **1** bzw. CAD4-Diffraktometer **2** vermessen.

Die Struktur der Verbindungen besteht aus eindimensional unendlichen Anionen, die parallel zur *a*-Achse in **1** bzw. *c*-Achse in **2** verlaufen (Abb. 1).

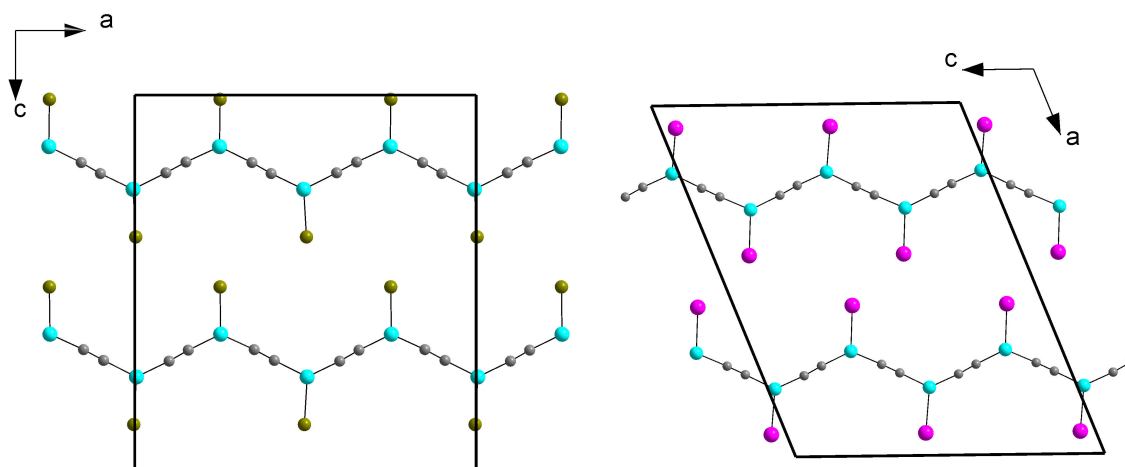


Abb. 1 Projektion der $[\text{Cu}(\text{CN})\text{X}]^-$ -Anionenketten auf die *ac*-Ebene von Verbindungen **1** (links) und **2** (rechts)

$\text{Cu}(\text{I})$ ist über annähernd lineare Cyanid-Brücken zu $\text{Cu}(\text{I})\text{-CN-Cu}(\text{I})$ -Ketten verbunden, in denen die Kupferatome trigonal-planar von einem Kohlenstoff-, einem Stickstoff- und einem Halogenatom koordiniert sind. Die Bindungswinkel der -Cu-C-N -Einheiten sind etwas kleiner als 180° (Tab. 1), so daß die Ketten in einer Ebene ein strenges „zick-zack“-Muster bilden und senkrecht dazu leicht gewellt sind (Abb. 2).

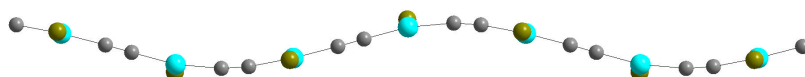


Abb. 2 gewellte Anionenketten in **1** und **2**

Der Winkel zwischen den Dreiecksflächen, die von den Kohlenstoff-, Stickstoff- und Halogenatomen aufgespannt werden, beträgt für Verbindung **1** 24° und für Verbindung **2** 21° , so daß die Anionenketten beider Verbindungen etwa gleich stark gewellt sind. In den Verbindungen **1** und **2** sind die Ketten in Richtung der *b*-Achse gestapelt. Zwischen den Polyanionen liegen die $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ -Kationen. Die gute Qualität der Datensätze erlaubte eine anisotrope Verfeinerung der Leichtatome mit Ausnahme der Lagen der Wasserstoffatome. Die durch Differenzfouriersynthese nicht zu ermittelnden Wasserstoffatome wurden in geometrisch idealisierte Positionen berechnet.

Aufgrund unterschiedlicher Verzerrung der trigonal-planaren Umgebung der Cu(I)-Atome befinden sich in der asymmetrischen Einheit zwei kristallographisch unabhängige Cu(CN)X-Bausteine (Abb. 3).

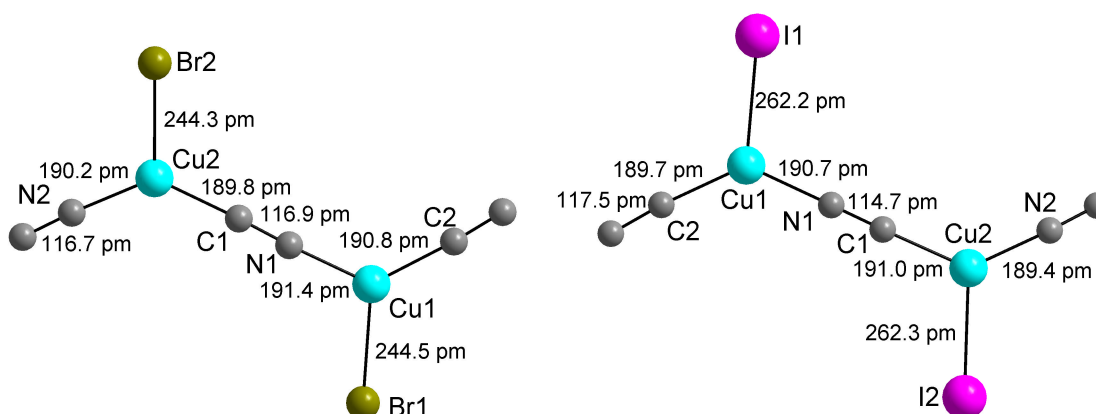


Abb. 3 Anion in der asymmetrischen Einheit der Verbindung **1** (links) und **2** (rechts)

Der Kupfer-Brom-Abstand von ca. 244 pm ist erwartungsgemäß etwas kürzer als der Kupfer-Iod-Abstand mit ca. 262 pm. Wie häufig in Strukturen mit verbrückenden „Cyanid-Einheiten“ zu beobachten, können die Kohlenstoff- und Stickstoffatome kristallographisch nicht voneinander unterschieden werden. Der Kupfer-Kohlenstoff/Stickstoff-Abstand beträgt in beiden Verbindungen ca. 190 pm, so daß es nicht möglich ist, die Atome anhand des Abstands [$d(\text{Cu-C}) < d(\text{Cu-N})$] zuzuordnen.

	1 (X = Br)	2 (X = I)
C2-Cu1-N1	128,4(2)	130,4(2)
C2-Cu1-X1	118,73(14)	119,16(15)
N1-Cu1-X1	112,81(13)	110,35(16)
C1-Cu2-N2	129,0(2)	130,8(2)
C1-Cu2-X2	114,54(14)	111,07(16)
N2-Cu2-X2	116,29(14)	117,84(15)
N1-C1-Cu2	171,64(4)	173,3(6)
N1-C1-Cu1	173,3(4)	172,5(6)
N2#1-C2-Cu1	176,2(4)	175,3(5)
C2#2-N2-Cu2	176,5(4)	174,0(5)

Symmetrieoperationen: #1 $x+\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z$; #2 $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z$ **1**
#1 $x, -y+3/2, z-\frac{1}{2}$; #2 $x, -y+3/2, z+\frac{1}{2}$ **2**

Tab. 1 Bindungswinkel [°] von $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^1[\text{Cu}(\text{CN})\text{X}]\}$ **1** und **2**

Eine Fehlordnung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome wird auch für die Struktur des festen Kupfercyanids angenommen,^{35,70} in der vergleichbare eindimensional unendliche Ketten vorliegen. In Anlehnung an die CuCN-Struktur lassen sich die Strukturen **1** und **2** als analoge Verbindungen mit einer zusätzlichen Cu-X-Bindung beschreiben. Dadurch verkleinert sich der lineare N-Cu-C-Bindungswinkel des CuCN auf rund 130° in **1** und **2** (Tab. 1). Eine ähnliche Struktur findet man in CuCN:L Komplexen [L_nCuCN] mit n = 1; 1,5; 2 und L = Stickstoffbasen.^{71,72} Das dreifach verknüpfte Kupferatom besitzt die gleiche Koordinationsgeometrie wie in Verbindung **1** und **2**, wobei N-Cu-C-Bindungswinkel von 128° bis 149° beobachtet werden. In Verbindungen wie $\infty^3 \{ \text{Na} [\text{Cu}(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \}$ und $\infty^3 \{ \text{Na} [\text{Cu}(\text{CN})_2] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO} \}$ liegen [Cu(CN)₂]⁻-„zick-zack“-Ketten entsprechend den [Cu(CN)X]⁻-Ketten in **1** und **2** vor. Die Ketten sind jedoch an den endständigen CN⁻-Liganden durch [Na (H₂O)₂]⁺- bzw. [Na ((CH₃)₂CO)₂]⁺-Kationeneinheiten zu dreidimensionalen Netzwerkstrukturen verknüpft.⁷³

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sowie der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen **1** und **2** (s. S. 58) konnten darüberhinaus zur Aufklärung struktureller Eigenschaften von Verbindungen, die aus Umsetzungen von CuCN mit KBr oder KI in wässrigen Lösungen entstehen, herangezogen werden.⁷⁴ Durch den Vergleich der IR- und FIR-Spektren lässt sich die Struktur der entstandenen Verbindungen K [Cu₂(CN)₂X] · H₂O (X = Br, I), bestehend aus [Cu(CN)X]⁻-Ketten wie in **1** und **2**, beschreiben. Die Ketten werden jedoch über die Halogenatome zu (CuCN)₂-(CuX)-(CuCN)₂-(CuX)-Ringen (analog den (CuCN)₆-Ringen im K [Cu₂(CN)₃] · H₂O)⁴² verknüpft, welche K⁺- und H₂O-Moleküle enthalten.

3.1.2 Kristallstruktur von $\{ [((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{N}] \infty^1 [(\text{CuI})_2\text{CN}] \}$ **3**

Zur Untersuchung des Kationeneinflusses hinsichtlich der Größe und Ladungsverteilung stehen eine Reihe sterisch anspruchsvoller organischer Kationen zur Verfügung z. B. [(C₆H₅)₄P]⁺, [(C₆H₅)₄As]⁺ und [((C₆H₅)₃P)₂N]⁺. Aufgrund der gleichmäßigen Verteilung der positiven Ladung sind [((C₆H₅)₃P)₂N]⁺-Kationen besonders geeignet, da die sonst auftretenden Polarisierungseffekte vernachlässigt werden können. Zudem sind die Verbindungen sehr stabil und

synthetisch leicht zugänglich (Synthesevorschriften s. Kap. 8.1, S. 68). Die Reaktion von CuCN mit $[(C_6H_5)_3P]_2N$ in einem molaren Verhältnis von 2:1 unter Verwendung von Aceton als Lösungsmittel liefert nach Erhitzen und anschließendem langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur Kristalle der Verbindung Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-cyano(diiodo)dicuprat(I) **3**. Geeignete Kristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt und der röntgenstrukturanalytischen Untersuchung am CCD-Diffraktometer zugeführt. Die Messung erfolgte bei 203 K im kalten Stickstoffstrom.

3	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (14)
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 1368,63(6) b = 1823,30(8) c = 1443,59(6) β = 90,400(2)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	3602,3(3)
Dichte [g cm ⁻³] / Z	d _c = 1,743 / 4
R ₁ ^a ; wR ₂ ^b [%]	4,72; 11,84

$$^a R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad ^b wR_2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]]}{\sum [w(F_o^2)^2]}^{1/2}$$

Die Verbindung **3** kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P2₁/c (14). Die Lagen der Schweratome wurden mittels Direkter Methoden⁶⁵ bestimmt. Die Struktur konnte anschließend bis zu einem R-Wert von 4,72 % verfeinert werden. Mit Ausnahme der Kohlenstoff- und Stickstoffatome der Cyanid-Gruppe wurden die Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Atome des CN⁻-Liganden sind fehlgeordnet und konnten mit diesem Datensatz nur isotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome an den Phenylringen des Kations wurden berechnet.

Die Struktur der Verbindung **3** besteht aus eindimensional unendlichen Ketten, in denen zwei verzerrt trigonal-planar koordinierte Kupferatome (Tab. 2) alternierend durch zwei Iodatome und einen CN⁻-Liganden verbrückt sind. Die Cu-C-N-Bindungswinkel sind, wie in **1** und **2** beobachtet, nur annähernd linear (170,9(11)° bis 177,3(11)°), wodurch die Polyanionen in Verbindung **3** in Richtung der *b*-Achse ebenfalls leicht gewellt sind (Abb. 4). Die Ketten verlaufen parallel zur

c-Achse. In den Zwischenräumen befinden sich die sperrigen Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-Kationen, deren P-N-P-Bindungswinkel von $149,2(5)^\circ$ und P-N-Abstände von ca. 157 pm dem durch zahlreiche Strukturanalysen hinreichend belegten Aufbau entsprechen.

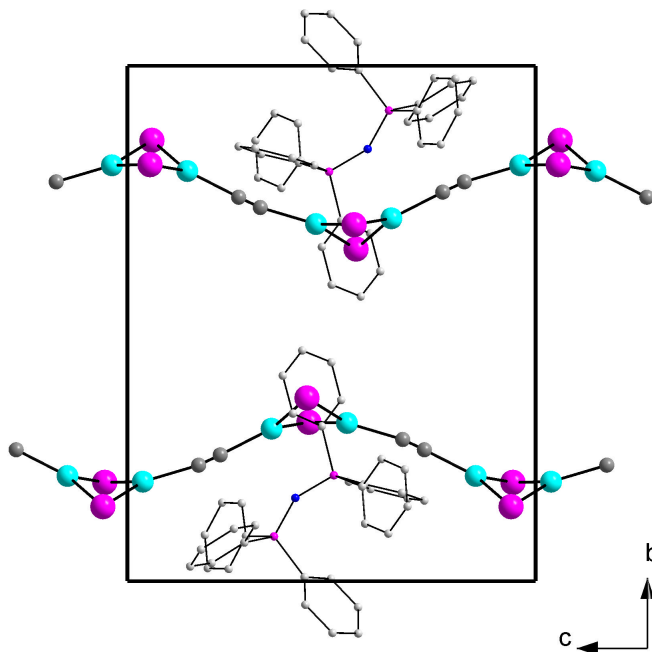


Abb. 4 Projektion der gewellten Anionenketten in Richtung der *a*-Achse

Die vier Abstände der μ_2 -verbrückten Iodatome zu den Cu1- und Cu2-Atomen sind nahezu gleich lang (Abb. 5). Im Vergleich zu Kupfer-Iod-Abständen in Verbindungen des $[\text{CuI}_2]^-$ -Anionentyps sind sie deutlich kürzer.^{75,76,77}

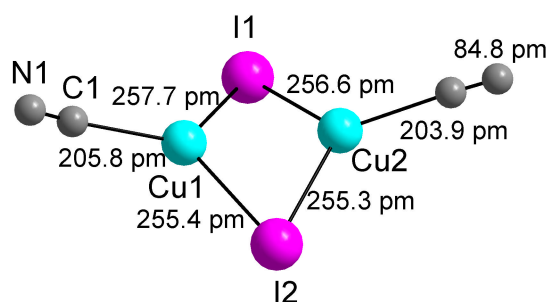


Abb. 5 Anionenkette in der asymmetrischen Einheit der Verbindung **3**

Der $[\text{MX}_2]^-$ - bzw. SiS_2 -Typ ist in der Strukturchemie der Halogeno- d^{10} -metallate ein häufig vertretener Anionentyp,²⁰ in dem MX_4 -Tetraeder über Kanten zu unendlichen Ketten verknüpft sind. Die Flächen, deren Eckpunkte zwei Metall- und zwei μ_2 -verbrückende Halogenatome darstellen, sind planar und stehen

senkrecht zueinander. In Verbindung **3** ist die $(\text{CuI})_2$ -Gruppe nicht planar sondern gefaltet. Der Diederwinkel Cu2-I1-I2-Cu1 beträgt $134,02(9)^\circ$. In Verbindungen des nicht planaren $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$ -Anionentyps mit Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenylarsoniumkationen werden Diederwinkel von ca. 146° beobachtet. Der Kupfer-Kupfer-Abstand im $[\text{CuI}_2\text{CN}]^-$ -Anion beträgt $267,41(1)$ pm und ist etwas länger als der gefalteter Anionen.^{78,79} Aufgrund der Fehlordnung der Cyanid-Gruppe sind die berechneten Kupfer-Kohlenstoff/Stickstoff-Abstände deutlich länger als in Verbindung **1** und **2**. Dagegen ist der ermittelte Kohlenstoff-Stickstoff-Abstand infolge der Fehlordnung mit nur $84,8(9)$ pm zu kurz.

C1-Cu1-I2	123,3(2)	N1#1-Cu2-I2	121,5(2)
C2-Cu1-I1	125,9(2)	N1#1-Cu2-I1	127,3(2)
I2-Cu1-I1	110,76(5)	I2-Cu2-I1	111,15(5)

Symmetrioperationen: #1 x, -y+1/2, z+1/2; #2 x, -y+1/2, z+1/2

Tab. 2 Bindungswinkel $[\circ]$ von $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}\}^+[\text{CuI}_2\text{CN}]^-$ **3**

3.1.3 Kristallstrukturen von $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Cu}(\text{SCN})\text{Br}]\}^-$ **4**

und $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+[\text{Cu}_2\text{I}_3]\}^-$ **5**

Tetramethylammonium-thiocyanato(bromo)cuprat(I) **4** kristallisiert als Produkt der Reaktion von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Br}$ mit CuSCN in Aceton nach Erhitzen und langsamem Abkühlen des Reaktionsgemisches. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden unter dem Polarisationsmikroskop ausgesucht und am CAD4-Diffraktometer bei Raumtemperatur vermessen.

4	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$ (4)
Gitterkonstanten [pm, $^\circ$]	a = 589,1(4) b = 740,2(4) c = 1131,9(4) β = 96,02(3)
Zellvolumen [10^6 pm ³]	490,8(5)
Dichte [g cm ⁻³] / Z	$d_c = 1,865 / 2$
R_1^a ; wR_2^b [%]	2,71; 6,82

$$^a R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad ^b wR_2 = \frac{[\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)] / \sum (w(F_o^2)^2)]^{1/2}}$$

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (4) und besteht aus eindimensional unendlichen Anionen, die in Richtung der a -Achse parallel zueinander verlaufen. In der asymmetrischen Einheit befinden sich eine $[\text{Cu}(\text{SCN})\text{Br}]^-$ -Gruppe und ein $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ -Kation (Abb. 6).

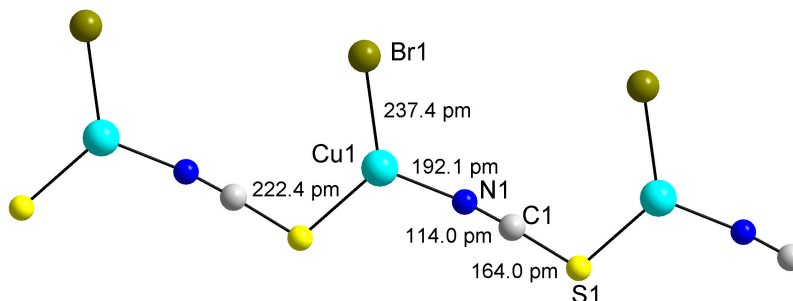


Abb. 6 Ausschnitt aus einer Anionenkette in der Verbindung **4**

Das Kupferatom ist trigonal-planar von einem Bromatom 237,43(11) pm, einem Stickstoffatom 192,1(3) pm und einem Schwefelatom 222,37(16) pm koordiniert. Über eine 1,3- μ -SCN-Brücke werden die Kupferatome in einer „zick-zack“-Kette zu Polyanionen verknüpft. Die Bindungswinkel von C1-N1-Cu1 bzw. N1-C1-S1 liegen zwischen $172(10)^\circ$ und $173,0(2)^\circ$. In Richtung der kristallographischen b -Achse sind die Ketten wie in den Verbindungen **1**, **2** und **3** leicht gewellt. Der kleinste Abstand der Ketten untereinander in Verbindung **4** beträgt in Richtung der b -Achse ca. 370 pm. In den Zwischenräumen befindet sich das kleine Tetramethylammonium-Kation. Die Bindung des SCN⁻-Liganden über das Schwefelatom an das Metallatom ist wie gewöhnlich gewinkelt, der C1-S1-Cu1-Winkel beträgt $107,31(18)^\circ$. Die Bromatome sind ausschließlich von einer Seite an die Kupferatome einer Kette koordinierten und weisen somit alle in die gleiche Richtung (Abb. 7).

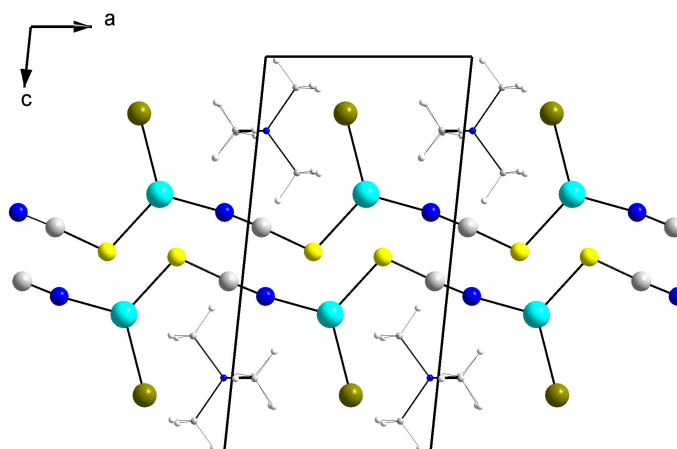


Abb. 7 Projektion der „zick-zack“-Anionenketten von **4** in Richtung [010]

Aufgrund des sehr guten Datensatzes $R(\text{int}) = 2,42 \%$ konnten alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet.

Bei Umsetzung von Tetramethylammoniumiodid und Kupfer(I)thiocyanat in Aceton entsteht nicht die erwartete analoge $[\text{Cu}(\text{SCN})\text{I}]^-$ -Struktur. Es wurden nach Erhitzen des Reaktionsgemisches und langsamem Abkühlen Kristalle von Tetramethylammonium-(triiodo)dicuprat(I) **5** mit bekannter $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ -Anionenstruktur erhalten und röntgenographisch untersucht.

5	
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma (62)
Gitterkonstanten [pm]	a = 1731,19(13) b = 745,00(6) c = 999,96(8)
Zellvolumen [10^6 pm^3]	1289,68(18)
Dichte [g cm^{-3}] / Z	$d_c = 2,997 / 4$
R_1^a ; wR_2^b [%]	7,25; 27,79

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad ^b wR_2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Es sind zahlreiche Verbindungen des $[\text{M}_2\text{X}_3]^-$ -Anionentyps bekannt. Diese können aufgrund unterschiedlicher Verknüpfung der MX_4 -Tetraeder in zwei Arten unterteilt werden.²⁰ Die $[\text{M}_2\text{X}_3]^-$ -Doppelkette aus kantenverknüpften MX_4 -Tetraedern stellt eine sehr häufig auftretenden Anionenstruktur der Halogeno-d¹⁰-metallate dar. In der Literatur sind viele Verbindungen dieses Polyanionentyps mit verschiedenen Kationen bekannt.^{80,81,82,83,84} Auch in Verbindung **5** tritt diese vielfach untersuchte Iodocuprat(I)-Struktur auf (Abb. 8).

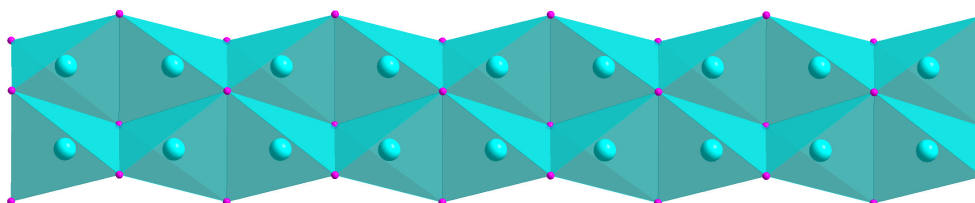


Abb. 8 $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ -Anionenkette in der Verbindung **5**

Weitaus seltener zu finden sind Verbindungen mit $[\text{M}_2\text{X}_3]^-$ -Doppelketten in denen die Tetraeder sowohl über Kanten als auch Flächen verknüpft werden.^{85,86,87}

Die erste Verbindung dieses Typs mit Tetraederflächenverknüpfung wurde von Hartl und Mahdjour dargestellt und bereits 1981 publiziert.⁸⁸ Jagner et al. konnten durch Reaktion von Tetramethylammoniumiodid mit Kupfer(I)iodid in Acetonitril Kristalle der Verbindung $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+ [\text{Cu}_2\text{I}_3]^{-}\}$ ⁸⁹ erhalten, welche die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung wie Verbindung **5** aufweist. Die Struktur der Polyanionen zeigt jedoch im Gegensatz zu der Struktur der Verbindung **5**, die Verknüpfung der MX_4 -Tetraeder über Kanten und Flächen und entspricht damit dem seltener auftreten tetraederflächenverknüpften $[\text{M}_2\text{X}_3]^{-}$ -Anionentyp.²⁰

3.2 Verbindungen mit Schichtstruktur

3.2.1 Kristallstruktur von $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+ [\text{Cu}_3(\text{CN})_4]^{-} \cdot \text{CH}_3\text{CN}\}$ **6**

Die Verbindung $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+ [\text{CuCN}]^-\}$ **2** wurde dargestellt durch Umsetzung von Tetrabutylammoniumiodid mit Kupfercyanid in Aceton. Verwendet man anstelle von Aceton Acetonitril als Lösungsmittel, so erhält man Kristalle der Verbindung Tetrabutylammonium-tetracyanotricuprat(I)-acetonitrilsolvat **6**.

6	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2 (5)
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 1685,72(4) b = 1411,80(3) c = 1339,100(10) β = 113,30(3)
Zellvolumen [10^6 pm^3]	2927,11(10)
Dichte [g cm^{-3}] / Z	$d_c = 1,312 / 4$
R_1^a ; wR_2^b [%]	3,61; 8,62

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad ^b wR_2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Zwei nahezu linear ($176,4(9)^\circ$) und vier trigonal-planar ($115,9(4)$ - $126,9(4)^\circ$) koordinierte Kupfer(I)atome sind über Cyanid-Brücken zu $\text{Cu}_8(\text{CN})_8$ -Ringen verknüpft, aus denen die Schichten aufgebaut werden. Es lässt sich eine Analogie zu den Kettenstrukturen $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+ [\text{Cu}(\text{CN})\text{X}]^-\}$ (X = Br **1**, I **2**) herstellen: In **6** werden die Halogenatome X durch CN^- -Liganden ersetzt und die den $[\text{Cu}(\text{CN})\text{X}]^-$ -

Ketten entsprechenden $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ -Ketten durch Cu(I)-Atome über lineare $[(\text{CN})_1\text{-Cu}_2\text{-(CN)}_2]^-$ -Brücken zu Schichten verknüpft. Durch diese Verbindung der Ketten in der *ac*-Ebene kommt es zur Ausbildung der zweidimensionalen Schichtstruktur (Abb. 9). Die Schichten sind in Richtung der *b*-Achse gestapelt. Die Bildung der Schichtstruktur von Verbindung **6** weist darauf hin, daß die Halogenatome X in den kettenförmigen Verbindungen $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+ [\text{CuCNX}]^-$ (X = Br **1**, I **2**) leicht durch Cyanidliganden substituiert werden können, da die Anionenstruktur von **6**, die durch geringe Änderung der Reaktionsbedingungen (Verwendung von Acetonitril anstelle von Aceton) dargestellt wurde, keine Halogenatome enthält.⁷⁴

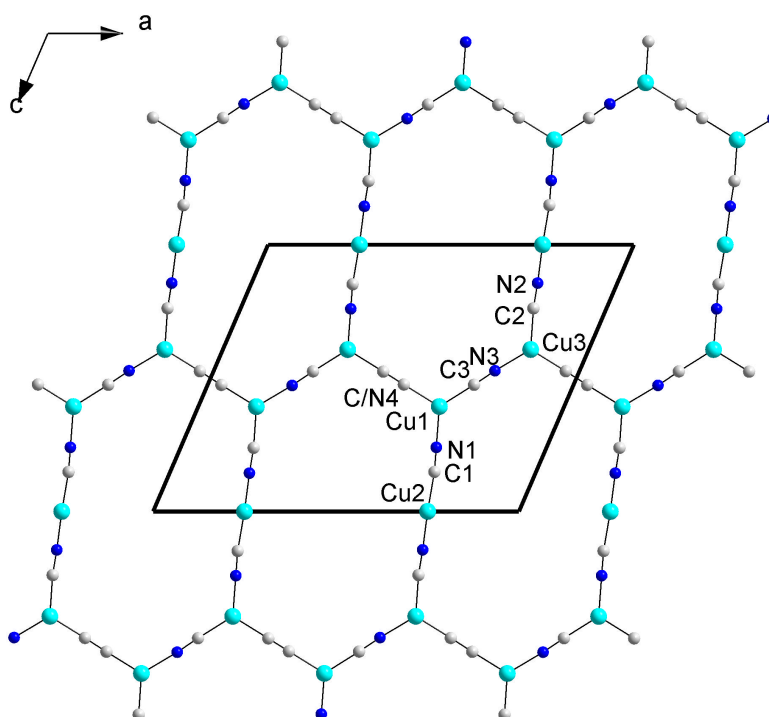


Abb. 9 Projektion der ${}^2[\text{Cu}_3(\text{CN})_4]^-$ -Schicht auf die *ac*-Ebene von **6**

Eine enge Strukturverwandschaft besteht darüberhinaus zu der Verbindung $\{\text{K} [\text{Cu}_2(\text{CN})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}$, die ebenfalls eine Schichtstruktur bildet.^{42,90} Hier sind die Cu(I)-CN-Cu(I)-Ketten über eine Cyanid- anstelle einer $[\text{CN-Cu-CN}]^-$ -Gruppe zu $\text{Cu}_6(\text{CN})_6$ -Ringen verbunden. Ein „Sechsring-Motive“ mit trigonal-planar koordinierten Cu(I)-Atomen wurde auch im $[\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2 \text{Cu}_2(\text{CN})_3]$ -Supraleiter beobachtet.¹⁴ Die Koordinationszahl der Kupferatome ist in diesen Verbindungen ausschließlich drei, wobei in **6** daneben auch Kupferatome mit KZ = 2 vorliegen. In $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+ {}^2[\text{Cu}_3(\text{CN})_4]^- \cdot \text{CH}_3\text{CN}\}$ konnte durch das Auftreten einer $[\text{CN-Cu-CN}]^-$ -Brücke erstmalig der Einbau einer linearen $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ -Baugruppe beobachtet

werden. Die Bindungslängen der Cu-C/N-Abstände der dreifach koordinierten Kupfer(I)atome sind mit etwa 191 pm signifikant länger als die Cu-C/N-Abstände des zweifach koordinierten Cu²⁺-Atoms mit etwa 182 pm. Die Fähigkeit von Cu(I), unterschiedlich zu koordinieren, ist auf eine Vielzahl von Ursachen zurückzuführen.⁹¹ Auftretende „Templateffekte“ der Kationen können zur Bildung bzw. Bevorzugung einer bestimmten Koordinationsgeometrie am Cu(I) beitragen. So werden mit Tetrabutylammoniumkationen entsprechend ihrem Platzbedarf Cu₈(CN)₈-Ringe wie in Verbindung **6** gebildet, während mit den kleineren Kaliumkationen Cu₆(CN)₆-Ringe wie in {K [Cu₂(CN)₃] · H₂O} entstehen. Die enge Strukturverwandschaft der Verbindung **6** zu {K [Cu₂(CN)₃] · H₂O} bzw. der entwässerten Verbindung K [Cu₂(CN)₃] ist auch in den sehr ähnlichen Bandenmuster der IR- bzw. FIR-Spektren zu erkennen (s. S. 61).⁷⁴

Die Tetrabutylammoniumkationen sowie nicht koordinierte Acetonitrilmoleküle befinden sich zwischen den Schichten, während zwei Butylgruppen jeweils in Richtung der Diagonalen der *bc*- und zwei in Richtung der *ac*-Ebene orientiert sind. Die Butylgruppen in Richtung der Diagonalen der *ac*-Ebene ragen in die Cu₈(CN)₈-Ringe hinein und führen so zu einer Verzahnung der leicht gewellten Schichten entlang der *b*-Achse (Abb. 10).

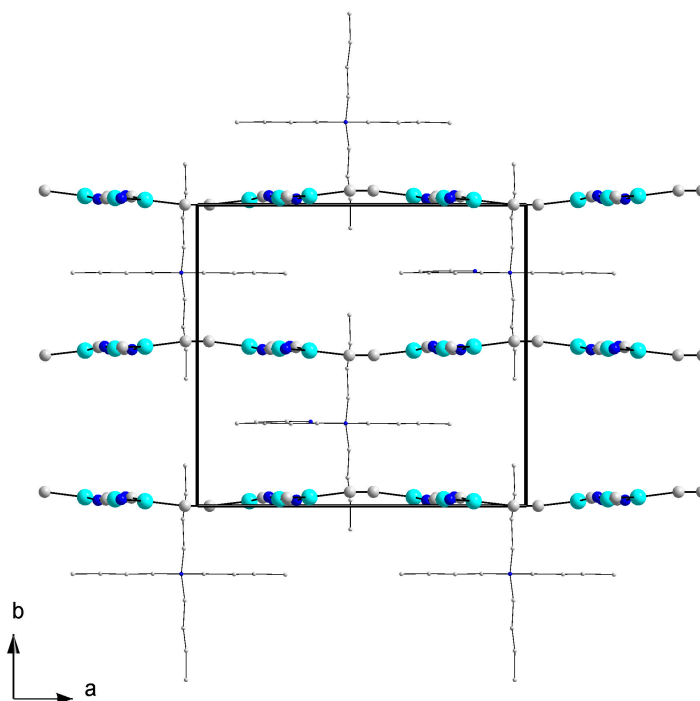


Abb. 10 Projektion der durch Kationen verzahnten, leicht gewellten ∞^2 [Cu₃(CN)₄]⁻-Schichten in Richtung der *a*-Achse in **6**

3.2.2 Kristallstrukturen von $\{\infty^2[\text{Cu}(\text{CN})(\text{CH}_3\text{CN})]\}$ **7**
 und $\{\infty^2[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{CH}_3\text{CN})]\}$ **8**

	7	8
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (14)	P2 ₁ /c (14)
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 841,96(12) b = 813,78(11) c = 785,50(11) β = 116,570(2)	a = 659,010(10) b = 729,07(2) c = 1136,39(3) β = 103,8360(1)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	481,36(12)	530,15(2)
Dichte [g cm ⁻³] / Z	d _c = 1,802 / 4	d _c = 2,038 / 4
R ₁ ^a ; wR ₂ ^b [%]	3,32; 8,04	2,27; 5,69

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad ^b wR_2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Kristalle der Verbindung Acetonitril(cyano)kupfer(I) **7** wurden unter Solvothermalbedingungen im Aufschlußautoklaven durch Bildung eines Addukts von Kupfercyanid in Acetonitril erhalten. Die äußerst instabilen Kristalle wurden unter Stickstoffkühlung im Argongegenstrom präpariert und der röntgenstrukturanalytischen Untersuchung am CCD-Diffraktometer zugeführt. Während der gesamten Messung wurde die Stickstoffkühlung (T = 173 K) beibehalten. Aufgrund des guten Datensatzes R(int) = 4,3 % konnten neben den Schweratomen alle Leichtatome anisotrop verfeinert werden. Die durch Differenzfouriersynthese nicht zu ermittelnden Wasserstoffatome wurden an geometrisch idealisierten Positionen berechnet.

Verbindung **7** kristallisiert in einer Struktur aus ungeladenen polymeren Schichten parallel zur *bc*-Ebene. Dabei werden drei Kupfer(I)atome von einem Cyanidliganden über 1,1,2-μ₃-Brücken miteinander verknüpft, wobei jedes Kupfer(I)atom von zwei Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom dreier Cyanid-Liganden und einem Stickstoffatom des Acetonitrilmoleküls tetraedrisch koordiniert ist (Abb. 11).

Zwei CuC₂N₂-Tetraeder sind über gemeinsame Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kanten zu annähernd planaren Cu₂C₂-Ringern verknüpft. Daher verringert sich der Kupfer-Kupfer-Abstand auf 242,99(6) pm. Relativ kurze Bindungsabstände

zwischen zwei Kupferatomen treten auch in Verbindungen wie $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{NH}_3)]$ mit 241,7(2) pm und $[\text{Cu}_3(\text{CN})_3(\text{OH}_2)]$ mit 263,7(3) pm auf.^{92,93}

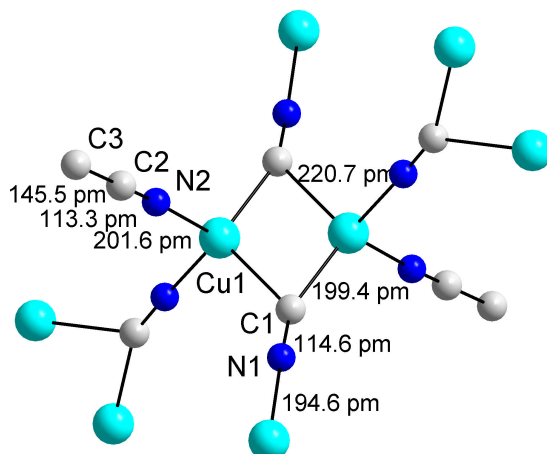


Abb. 11 asymmetrische Einheit der Verbindung **7**

Die Struktur von $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{CH}_3\text{CN})]$ **7** ist analog der Struktur von $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{NH}_3)]$, die Acetonitril-Liganden sind in dieser Verbindung jedoch durch Ammoniak-Liganden substituiert. Die terminal an die Cu(I)-Atome gebundenen Lösungsmittel-Moleküle in **7** ragen entlang der Raumdiagonalen aus den gewellten Schichten heraus (Abb. 12). In den Schichtstrukturen $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{CH}_3\text{CN})]$ **7** und $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{NH}_3)]$ treten ausschließlich Kupferatome mit der Koordinationszahl vier auf. Im Gegensatz dazu sind in $[\text{Cu}_3(\text{CN})_3(\text{OH}_2)]$ die tetraedrisch koordinierten Cu(I)-Atomen des $\text{Cu}_2(\text{C/N})_2$ -Vierrings über lineare $[\text{Cu}_2(\text{CN})_3]^-$ -Anionen verbrückt.⁹³

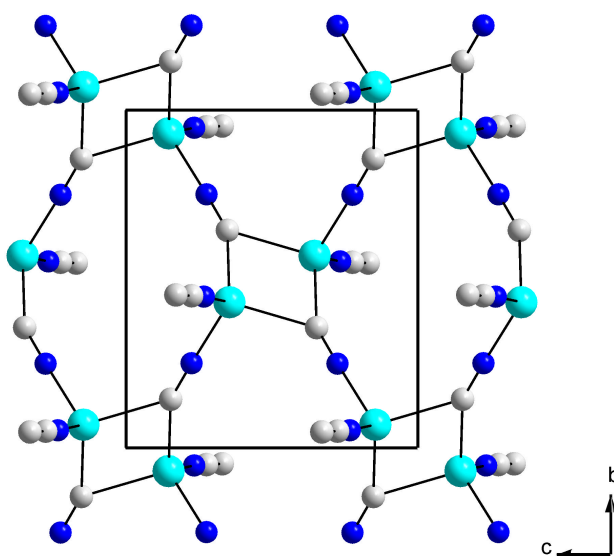


Abb. 12 Projektion der Anionschicht auf die *bc*-Ebene in **7**

Aus der Umsetzung von CuSCN mit *tert.*-Butylammoniumiodid in Acetonitril wurden als ein Produkt temperaturempfindliche Kristalle von Acetonitril-(thiocyanato)kupfer(I) erhalten. Das Acetonitril-Addukt **8** weist eine Schichtstruktur analog der von Verbindung **7** auf und wurde bereits unter anderen Reaktionsbedingungen hergestellt und strukturell charakterisiert.^{94,73} Die Messung der Reflexintensitäten wurde am CCD-Diffraktometer unter Kühlung im Stickstoffstrom (T = 173 K) durchgeführt. Die Verbindung $\{^2_\infty [\text{CuSCN}(\text{NCCH}_3)]\}$ **8** kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ (14).

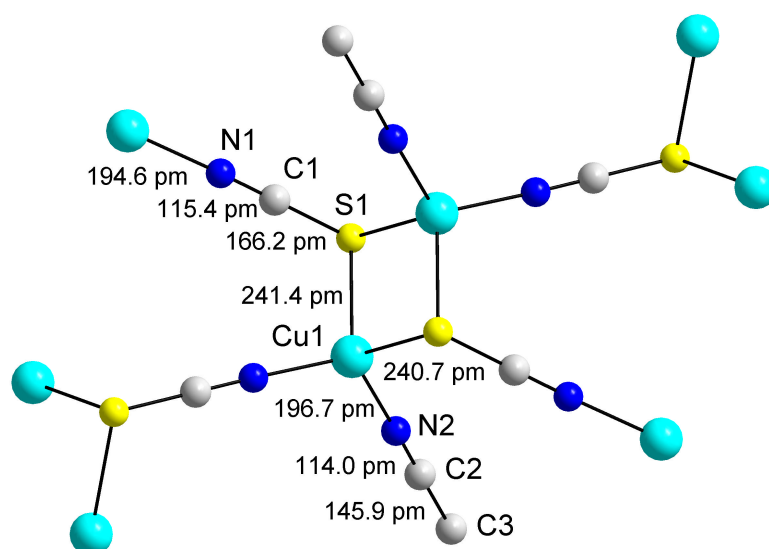


Abb. 13 asymmetrische Einheit der Verbindung **8**

Die gute Qualität des Datensatzes $R(\text{int}) = 3,83\%$ erlaubte die anisotrope Verfeinerung aller Atome, ausgenommen der Wasserstoffatome. Die Struktur konnte bis zu einem R -Wert von $2,27\%$ verfeinert werden, wodurch die Ergebnisse der bisherigen Strukturanalysen erheblich verbessert werden konnten. Dies drückt sich vor allem in geringeren Standardabweichungen und damit genaueren Gitterkonstanten bzw. Bindungswinkeln und -abständen aus. Selbst die Lage der Wasserstoffatome konnte anhand der Differenzfouriersynthese ermittelt werden.

Die Koordinationsgeometrie um die Cu(I)-Atome ist verzerrt tetraedrisch. Die Ecken des Tetraeders werden von zwei S- und einem N-Atom der Thiocyanat-Anionen ($1,1,3\text{-}\mu_3\text{-SCN}$ -verbrückend) sowie von einem Stickstoffatom des Acetonitril-Liganden gebildet (Abb. 13). Jeweils zwei der CuN_2S_2 -Tetraeder sind über gemeinsame S-S-Kante verknüpft und führen wiederum zur Ausbildung eines

Vierrings aus zwei Schwefel- und zwei Kupferatomen. Der Kupfer-Kupfer-Abstand beträgt 309,6(2) pm und ist damit etwas größer als der Kontaktabstand der Kupferatome in Verbindung **7**. Durch die verbrückenden SCN⁻-Liganden entsteht zusammen mit den Acetonitril-Molekülen eine Struktur aus gewellten Schichten in der *bc*-Ebene. Die Lösungsmittel-Liganden zeigen entlang der Raumdiagonalen in die Zwischenräume der Schichten, eine Verknüpfung in Richtung der kristallographischen *a*-Achse besteht jedoch nicht (Abb. 14).

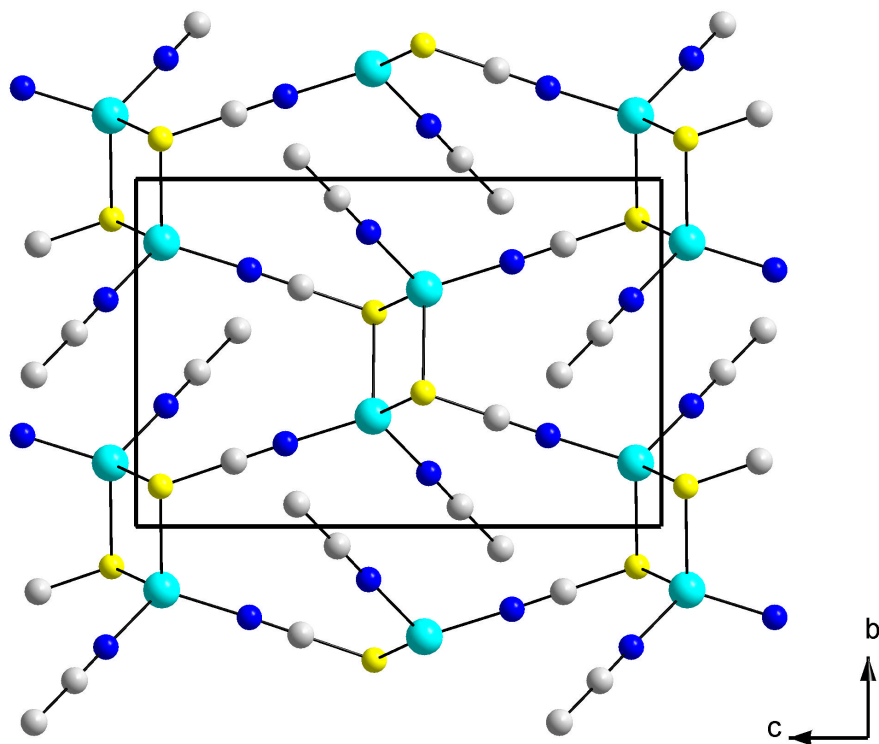


Abb. 14 Projektion der Anionschicht von Verbindung **8** in Richtung der *a*-Achse

3.3 Verbindungen mit isolierten Anionen

3.3.1 Kristallstrukturen von $\{[(C_6H_5)_3P]_2N\} [Cu(SCN)_2]$ **9** und $\{[(C_4H_9)_4N] [CuBr_2]\}$ **10**

Es wurden zwei Kupferverbindungen mit isolierten Anionen dargestellt und charakterisiert. Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-dithiocyanatocuprat(I) **9** enthält dimere Tetrathiocyanatodicuprat(I)-Anionen und kristallisiert aus unterschiedlichen Ansätzen, während Tetrabutylammonium-(dibromo)cuprat(I) **10** als monomeres lineares $[CuBr_2]^-$ -Anion vorliegt (Abb. 15) und aus einer Reaktion von CuCN mit $[(C_4H_9)_4N]Br$ durch Erhitzen in Aceton und schnelles Abkühlen auf Raumtemperatur auskristallisierte.

	9	10
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P \bar{1} (2)$	$C2/c (15)$
Gitterkonstanten [pm, °]	a = 1101,3(2) b = 1141,6(2) c = 1522,9(3) $\alpha = 74,5(3)$ $\beta = 80,50(3)$ $\gamma = 70,74(3)$	a = 1302,52(19) b = 996,68(17) c = 1585,9(2) $\beta = 92,93(4)$
Zellvolumen [10^6 pm^3]	1737,4(6)	2056,2(5)
Dichte [g cm^{-3}] / Z	$d_c = 1,373 / 2$	$d_c = 1,441 / 4$
R_1^a ; wR_2^b [%]	7,53	2,26; 5,07

$$^a R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad ^b wR_2 = \frac{[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]]}{\sum [w(F_o^2)^2]}^{1/2}$$

Kristalle der Verbindung $\{[(C_6H_5)_3P]_2N\} [Cu(SCN)_2]$ **9** wurden aus der Reaktion von CuSCN mit $[(C_6H_5)_3P]_2NX$ ($X = Cl, I, SCN$) in Aceton erhalten. Die Form der Kristalle variiert zwischen einer blättchen- und stäbchenförmigen Gestalt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte am CAD4-Diffraktometer bei Raumtemperatur. Eine Messung der Reflexintensitäten wurde nicht durchgeführt, da die Verbindung **9** bereits auf anderem Weg erhalten und strukturell charakterisiert worden ist.⁹⁵ Die Cu(I)-Atome des $[Cu_2(SCN)_4]^{2-}$ -Anions sind durch zwei 1,3- μ -SCN-Brücken und einen terminal über das Stickstoffatom gebundenen SCN-Liganden trigonal-planar koordiniert. Dabei ist der $Cu_2(SCN)_2$ -

Ring annähernd planar, die endständigen SCN⁻-Gruppen sind relativ zu der Ringebene abgewinkelt. Der Einfluß des voluminösen Kations führt ähnlich den Kationeeinflüssen in Halogenocupraten(I) eher zur Bildung kleiner, diskreter Anionen. Die Kristallisation von **9** aus unterschiedlichen Umsetzungen zeigt, daß große $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}^+$ -Kationen unabhängig vom Gegenion X (X = Cl, I, SCN) die Akkumulation einer hohen Ligandenkonzentration verhindern und infolgedessen die Verknüpfung zu polymeren Strukturen unterdrückt wird.

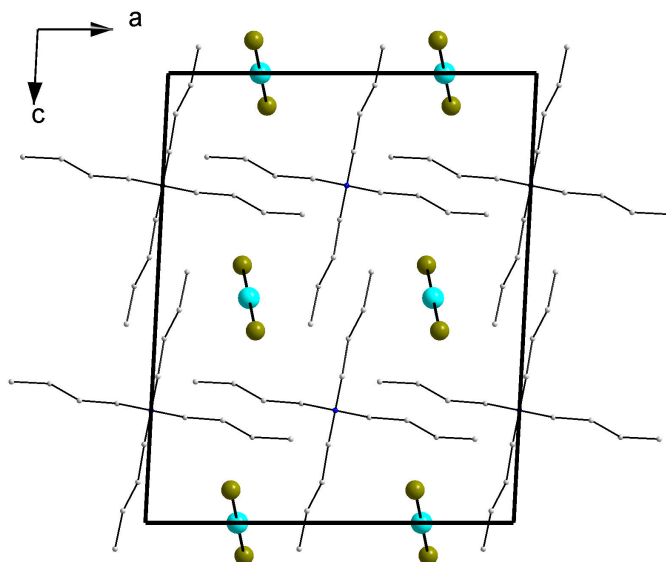


Abb. 15 isolierte $[\text{CuBr}_2]$ -Anionen und $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$ -Kationen von Verbindung **10** (Projektion auf die *ac*-Ebene)

Die Verbindung **10** ist ein Beispiel dafür, daß bereits geringe Veränderungen der Kristallisationsbedingungen den Aufbau der Anionen beeinflussen können. So wurde die Verbindung $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+ [\text{CuCNBr}]\}^{\infty}$ **1** aus der gleichen Umsetzung jedoch durch langsames Abkühlen des Reaktionsgemisches erhalten. Die Verbindung **10** wurde auf anderem Wege bereits von M. Asplund, S. Jagner und M. Nilsson⁹⁶ erhalten und strukturell untersucht. Die gute Qualität des Datensatzes erlaubte eine Verbesserung des R-Wertes von 3,30 % auf 2,26 %, wodurch eine genauere Strukturaufklärung möglich war. Die Standardabweichungen der Gitterkonstanten, der Bindungswinkel und -abstände sind trotz einer Messung bei Raumtemperatur kleiner als bei der Messung von Jagner et al. bei 168 K. Der Cu-Br-Bindungsabstand in **10** ist mit 222,92(4) pm aufgrund der höheren Meßtemperatur erwartungsgemäß etwas länger als der in der Veröffentlichung⁹⁶ angegebene Kupfer-Brom-Abstand von 222,6(1) pm.

3.4 Vergleichende Betrachtung der Kupferverbindungen

Die systematische Umsetzung von insgesamt 20 verschiedenen Kationhalogeniden und -pseudohalogeniden (s. S. 7) mit Kupfer(I)cyanid bzw. -thiocyanat unter Verwendung von Aceton, Acetonitril oder Chloroform als Lösungsmittel lieferte eine Reihe von Produkten. Die Kristallisation der entstandenen Verbindungen in ausreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse war oft schwierig oder nicht möglich.

Es konnten vier neue Cyano- bzw. Thiocyanatohalogenocuprate(I) und ein reines Halogenocuprat(I) mit Kettenstruktur dargestellt und röntgenographisch untersucht werden.

- $\{[(C_4H_9)_4N]^\infty [Cu(CN)Br]\}$ **1**
- $\{[(C_4H_9)_4N]^\infty [Cu(CN)I]\}$ **2**
- $\{[(C_6H_5)_3P)_2N]^\infty [(CuI)_2CN]\}$ **3**
- $\{[(CH_3)_4N]^\infty [Cu(SCN)Br]\}$ **4**
- $\{[(CH_3)_4N]^\infty [Cu_2I_3]\}$ **5**

In den polymeren Anionen der Verbindungen **1** bis **4** besitzen die Cu(I)-Atome die Koordinationszahl drei. Die verzerrt trigonal-planare Anordnung (Winkelsumme 360°) führt in den eindimensional unendlichen Ketten zu unterschiedlich langen Bindungsabständen zwischen den Kupferatomen und den Cyanidliganden (Tab. 3). Es treten jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen $d(Cu-C)$ und $d(Cu-N)$ auf, so daß eine Zuordnung der kristallographisch nicht unterscheidbaren Kohlenstoff- und Stickstoffatome anhand ihrer Abstände zum Metallatom nicht möglich war. Die Bindungssituation der Cyanidgruppe in den Polyanionen der drei Cyanohalogenocuprate(I) **1**, **2** und **3** läßt sich als fehlgeordnet beschreiben. Ein ungewöhnlich kurzer C-N-Bindungsabstand wird durch die Fehlordnung der CN⁻-Einheit in Verbindung **3** vorgetäuscht. Die Abstände in den übrigen Cyanidgruppen liegen im Bereich von „normalen“ C-N-Dreifachbindungen. Die Metall-Halogen-Abstände des Cyano(bromo)cuprat(I)-Anions **1** sind ca. 7 pm länger als in der vergleichbaren Struktur des Thiocyanato(bromo)cuprat(I)-Anions **4**. Die nahezu gleich großen Abstände der μ_2 -verbrückenden Iodatome zu den Cu(I)-Atomen im Cyano(diiodo)docuprat(I)-Anion **3** sind erwartungsgemäß länger als im Cyano(iodo)cuprat(I)-Anion **2** mit

terminal gebundene Iodatomen. Unter Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel sowie durch Solvothermalsynthese im Aufschlußautoklaven konnten drei Verbindungen mit Schichtstrukturen ohne „Halogen-Einbau“ dargestellt und strukturell untersucht werden.

- $\{[(C_4H_9)_4N]^\infty [Cu_3(CN)_4] \cdot CH_3CN\}$ **6**
- $\{^\infty [Cu(CN)(CH_3CN)]\}$ **7**
- $\{^\infty [Cu(SCN)(CH_3CN)]\}$ **8**

Die neuartige Schichtstruktur im Tetrabutylammoniumtetracyanotricuprat(I)-acetonitrilsolvat **6** ist aus $Cu_8(CN)_8$ -Ringen aufgebaut, wobei die Kupferatome sowohl mit KZ = 2 (linear) als auch mit KZ = 3 (trigonal-planar) über Cyanid-Brücken verknüpft sind. Die Bindungsabstände der linear verbrückten Cu(I)-Atome zu den benachbarten Cyanidgruppen sind deutlich kürzer als die der dreifach koordinierten Metallatome. Die Butylreste durchstoßen die Ringebene einer ober- und unterhalb des Kations liegenden Schicht, wodurch eine starre Struktur entsteht.

	Cu-L L = (CN)/(NC); (SCN)/(NCS)	Cu-X X = Br, I, (NCCH ₃)	Cu-Cu	C≡N
1	189,8(4) - 190,8(5) / 190,2(4) - 191,4(5)	244,3(7) - 244,5(6)	>320	116,7(5) - 116,9(5)
2	189,7(7) - 191,0((7) / 189,4(6) - 190,7(7)	262,2(9) - 262,3(9)	>320	114,7(7) - 117,5(7)
3	203,9(13) - 205,8(13) / 203,9(13)	255,34(15) - 257,7(15)	267,4(8)	84,8(9)
4	222,37(16) / 192,1(3)	237,43(11)	>320	114,0(5)
6	184,6(10) - 194,2(9) / 178,9(10) - 191,8(10)	—	>320	111,9(17) - 118,1(11)
7	199,4(2) - 220,7(2) / 194,59(19)	201,6(2)	242,9(6)	113,3(3) - 114,6(3)
8	240,73(5) - 241,42(4)/ 194,47(14)	196,96(15)	309,6(2)	113,6(2) - 115,6(2)

Tab. 3 Bindungsabstände [pm] der Kupferverbindungen

Dagegen besteht zwischen den Schichten von Acetonitril(cyano)kupfer(I) **7** und Acetonitril(thiocyanato)kupfer(I) **8** keine Verbindung. Die zum ersten Mal synthetisierte Verbindung **7** wird wie **8** aus ungeladenen gewellten Schichten gebildet, in denen die Kupferatome tetraedrisch von drei Cyanid- bzw. Thiocyanatliganden und einem Lösungsmittelmolekül koordiniert werden. Die Verknüpfung der Tetraeder führt in **7** zu einem ungewöhnlich kurzen Cu(I)-Cu(I)-Abstand von 242,99(6) pm.

Die Ausbildung kleinerer oligomerer Anionen scheint unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht begünstigt zu sein. So wird mit einer Reihe von voluminösen Kationen im Gegensatz zur Strukturchemie der Halogeno-d¹⁰-metallate nur ein bereits bekanntes dimeres Bis(triphenylphosphoranylidene)-ammonium-dithiocyanatocuprat(I) **9** gebildet.

- $\{[(C_6H_5)_3P]_2N\} [Cu(SCN)_2]$ **9**
- $\{[(C_4H_9)_4N] [CuBr_2]\}$ **10**

Durch minimale Änderung der Kristallisationsbedingungen eines Reaktionsgemisches aus CuCN / $[(C_4H_9)_4N]Br$ in Aceton wurde nicht wie erwartet die Verbindung **1** erhalten, sondern es kristallisierte die literaturbekannte Verbindung Tetrabutylammonium-(dibromo)cuprat(I) **10**. Dieses Beispiel zeigt, daß das empfindliche Gleichgewicht bereits durch geringe Variation der Kristallisationsgeschwindigkeit und damit der Keimbildung, die für das Entstehen einer bestimmten Struktur verantwortlich ist, beeinflußt werden kann.