

## 6. Zusammenfassung

Ausgehend von dem gut untersuchten Gebiet der Halogeno-d<sup>10</sup>-metallate(I) bzw. dem weniger erforschten Gebiet der Cyano-d<sup>10</sup>-metallate(I) sollten durch sukzessive Substitution von Cyanid- durch Halogenidliganden neuartige, möglichst vernetzte Strukturen von Cyanohalogenocupraten(I) und -argentaten(I) dargestellt und strukturell untersucht werden. Desweiteren sollte überprüft werden, ob die Darstellung und Charakterisierung von gemischten Thiocyanatohalogeno-d<sup>10</sup>-metallaten entsprechend den Cyanohalogeno-d<sup>10</sup>-metallaten auf analogem Weg durch die schrittweise Substitution von Thiocyanat- durch Halogenidliganden möglich ist. Systematische Eingrenzungen der Reaktions- und Kristallisationsbedingungen hinsichtlich der angebotenen Kationen und des eingesetzten Lösungsmittels sollten zu einem besseren Verständnis für die Vielzahl der Einflüsse, die die Bildung der Anionstrukturen bestimmen, beitragen.

Durch die Umsetzung von CuCN/AgCN und CuSCN/AgSCN mit Kationhalogeniden bzw. -pseudohalogeniden in Aceton oder Acetonitril konnten neuartige Cyanohalogeno- und Thiocyanatohalogenometallate(I), Cyano- und Thiocyanatometallate(I) ohne „Halogen-Einbau“ bzw. Halogenocuprate(I) und -argentate(I) ohne „Cyanid-Einbau“ dargestellt und strukturell charakterisiert werden (Tab. 8).

Es konnten neuartige Cuprate(I) mit kettenförmigen Polyanionen sowohl mit dem kleinen Kation Tetramethylammonium  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$  wie in der Verbindung  $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^\infty[\text{Cu}(\text{SCN})\text{Br}]\}$  **4** als auch mit größeren Kationen Tetrabutylammonium  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$  und Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium  $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}\}^+$  wie in den Verbindungen  $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^\infty[\text{Cu}(\text{CN})\text{Br}]\}$  **1**,  $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^\infty[\text{Cu}(\text{CN})\text{I}]\}$  **2** und  $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}\}^\infty[\text{CuI}_2\text{CN}]\}$  **3** synthetisiert werden. Darüberhinaus wurden durch geringe Variation der Kristallisationsbedingungen mit diesen Kationen ein- bzw. zweikernigen isolierten Anionen in den Cuprat(I)verbindungen  $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}\}[\text{Cu}(\text{SCN})_2]\}$  **9** und  $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{CuBr}_2]\}$  **10** erhalten. Die kettenförmige Iodocuprat(I)verbindung  $\{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^\infty[\text{Cu}_2\text{I}_3]\}$  **5** konnte ebenfalls mit dem kleinen Kation  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$  dargestellt werden. Die Bildung von zweidimensionalen Strukturen wie in den Verbindungen  $\{[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^2[\text{Cu}_3(\text{CN})_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}\}$  **6** bzw.  $\{^2[\text{Cu}(\text{CN})(\text{CH}_3\text{CN})]\}$  **7** und  $\{^\infty[\text{Cu}(\text{SCN})(\text{CH}_3\text{CN})]\}$  **8** konnte bei Umsetzungen in

Acetonitril beobachtet werden. Dabei werden die Lösungsmittelmoleküle in den Verbindungen **7** und **8** über Stickstoff terminal gebunden, während das Acetonitril in **6** nicht koordiniert ist. Die Koordination bzw. Einlagerung von Aceton wurde hingegen in keiner der vorgestellten Verbindungen beobachtet.

Strukturtyp	Kupfer(I)verbindungen	Silber(I)verbindungen
Ketten	$\{[(C_4H_9)_4N]^1 [Cu(CN)Br]\}_1$ <b>1</b> $\{[(C_4H_9)_4N]^1 [Cu(CN)I]\}_2$ <b>2</b> $\{[(C_6H_5)_3P)_2N]^1 [(CuI)_2CN]\}_3$ <b>3</b> $\{[(CH_3)_4N]^1 [Cu(SCN)Br]\}_4$ <b>4</b> $\{[(CH_3)_4N]^1 [Cu_2I_3]\}_5$ <b>5</b>	$\{[(CH_3)_4N]^1 [AgBr_2]\}_1$ <b>11</b> $\{[(C_2H_5)_4N]^1 [Ag_2Br_3]\}_2$ <b>12</b> $\{[(C_2H_5)_4N]^1 [Ag_2Cl_3]\}_3$ <b>13</b> $\{[(C_4H_9)_4N]^1 [Ag_3I_4]\}_4$ <b>14</b> $\{[(CH_3)_3CNH_3]^1 [Ag_5I_6]\}_5$ <b>15</b>
Schichten	$\{[(C_4H_9)_4N]^2 [Cu_3(CN)_4] \cdot CH_3CN\}_6$ <b>6</b> $\{^2 [Cu(CN)(CH_3CN)]\}_7$ <b>7</b> $\{^2 [Cu(SCN)(CH_3CN)]\}_8$ <b>8</b>	
Raumnetz		$\{[Cs]_5 ^3 [Ag_4(CN)_4Cl]_2 [AgCl_4]\}_6$ <b>16</b>
isolierte Anionen	$\{[(C_6H_5)_3P)_2N] [Cu(SCN)_2]\}_9$ <b>9</b> $\{[(C_4H_9)_4N] [CuBr_2]\}_{10}$ <b>10</b>	$\{[(C_2H_5)_4N]_6 [Ag_6I_{11}] [I]\}_7$ <b>17</b> $\{[(C_2H_5)_4N]_5 [Ag_6Br_{11}]\}_8$ <b>18</b> $\{[(C_6H_5)_3P)_2N] [Ag(CN)_2] \cdot CH_3CN\}_{19}$ <b>19</b> $\{[Cs]_5 [Ag(CN)_2]_4 [I]\}_4$ <b>20</b> $\{[(C_6H_5)_3P)_2N] [Ag(SCN)_2]\}_{21}$ <b>21</b> $\{[(C_6H_5)_3P)_2N] [Ag(Cl)I]\}_{22}$ <b>22</b>

Tab. 8 Übersicht der dargestellten Verbindungen

Bei den Argentaten(I) werden mit quartären Ammoniumhalogeniden überwiegend Polyanionenstrukturen in Form von Tetraederketten wie in  $\{[(CH_3)_4N]^1 [AgBr_2]\}_1$  **11**,  $\{[(C_2H_5)_4N]^1 [Ag_2Br_3]\}_2$  **12**,  $\{[(C_2H_5)_4N]^1 [Ag_2Cl_3]\}_3$  **13**,  $\{[(C_4H_9)_4N]^1 [Ag_3I_4]\}_4$  **14** und  $\{[(CH_3)_3CNH_3]^1 [Ag_5I_6]\}_5$  **15** gebildet. Daneben konnten mit Tetraethylammoniumbromid bzw. -iodid auch Strukturen mit mehrkernigen Anionen wie in den Verbindungen  $\{[(C_2H_5)_4N]_5 [Ag_6Br_{11}]\}_8$  **17** und  $\{[(C_2H_5)_4N]_6 [Ag_6I_{11}] [I]\}_7$  **18** dargestellt werden. Mit dem größeren Bis(triphenyl-

phosphoranyliden)ammonium-Kation  $\{[(C_6H_5)_3P]_2N\}^+$  werden analog zu den Cu(I)-Verbindungen Strukturen mit ein- und zweikernigen isolierten Anionen wie in Verbindung  $\{[(C_6H_5)_3P]_2N [Ag(CN)_2] \cdot CH_3CN\}$  **19**,  $\{[(C_6H_5)_3P]_2N [Ag(SCN)_2]\}$  **21** und  $\{[(C_6H_5)_3P]_2N [Ag(Cl)I]\}$  **22** erhalten. Das planare  $[Ag_2Cl_2I_2]^{2-}$ -Anion in Verbindung **22** stellt mit dem Einbau von heteronuklearen Halogenatomen eine Besonderheit unter den dimeren Halogenoargentaten(I) dar. Durch die Verwendung des Alkalimetallhalogenids CsI erhält man die Verbindung  $\{[Cs]_5 [Ag(CN)_2]_4 [I]\}$  **20**, in der, eingebettet in eine aus acht Cäsiumatomen bestehende Koordinationssphäre, isolierte  $[Ag(CN)_2]^-$ -Anionen wie in Verbindung **19** vorliegen. Die Darstellung einer außergewöhnlichen, dreidimensional vernetzten Struktur  $\{[Cs]_5 [Ag_4(CN)_4Cl]_2 [AgCl_4]\}$  **16** ist durch die Umsetzung von AgCN mit CsCl in Acetonitril gelungen. In den zylindrischen Hohlräumen des dreidimensionalen Netzwerkes befinden sich neben Cäsiumkationen bisher frei nicht isolierbare, hoch geladene  $[AgCl_4]^{3-}$ -Anionen. Die Verknüpfung von helicalen Ag-CN-Strängen durch Chloratome zu einer hochsymmetrischen tetragonalen Struktur, ist ein besonders interessantes Beispiel für die unterschiedlichsten Koordinationsmöglichkeiten in der Verbindungsklasse der Cyanohalogenoargentate(I).

Es konnte festgestellt werden, daß sowohl die Größe und Form als auch die Ladung und Polarisierbarkeit der Kationen Einfluß auf die Bildung der dargestellten Cuprat(I)- und Argentat(I)-Verbindungen hat. So wurden bei den Kupfer(I)verbindungen mit kleinen aber auch größeren Kationen, mit gleichmäßiger Ladungsverteilung, kettenförmige Anionenstrukturen wie in den Verbindungen **1** bis **5** gebildet. Mit den größeren Kationen konnten durch geringe Variation der Kristallisationsgeschwindigkeit daneben Strukturen mit isolierten Anionen wie in **9** und **10** erhalten werden. In Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel ist die Ausbildung von Verbindungen mit einer Schichtstruktur wie in **6**, **7** und **8** zu beobachten.

Die Ligandeneigenschaften des eingesetzten Lösungsmittels scheinen bei den Silber(I)verbindungen einen geringeren Einfluß auf die Bildung der Anionenstruktur zu haben als bei den Cupraten(I). Es wurden bei den Argentaten(I) auch unter Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel keine Verbindungen mit Schichtstruktur erhalten. Dagegen scheint die Auswirkung der

Kationengröße bzw. der Ladungsverteilung im Kation eine größere Rolle zu spielen. Es wurden mit den kleineren Kationen überwiegend Ketten ohne „Cyanid-Einbau“ (Verbindung **11** bis **15**), aber auch mehrkernige isolierte Anionen wie in **17** und **18** gebildet. Es konnte ein Zusammenhang zwischen Kationengröße und Polymerisationsgrad insofern festgestellt werden, daß in Verbindungen mit relativ kleinen Kationen der Polymerisationsgrad tendenziell höher ist als in den Verbindungen mit größeren Kationen. Diese Verbindungen bilden Strukturen mit ein- und zweikernigen Anionen wie in **19**, **21** und **22**. Eine Ausnahme bilden die Anionenstrukturen in **16** und **20**, die durch die Umsetzung von Cäsiumhalogeniden zur Ausbildung einer Struktur mit isolierten Anionen **20** bzw. zu einer dreidimensionalen Raumnetzstruktur **16** führten.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß die erhaltenen Cuprat(I)- und Argentat(I)-festkörperstrukturen in hohem Maße vom Zusammenspiel der gewählten Reaktions- und Kristallisationsbedingungen sowie von den Eigenschaften der Lösungsmittel, der eingesetzten Kationhalogenide und -pseudohalogenide und der unterschiedlichen Verknüpfungsmöglichkeiten der Cyanid- bzw. Thiocyanatliganden (lineare  $1,2\text{-}\mu\text{-CN}^-$  bzw.  $1,3\text{-}\mu\text{-SCN}^-$ -Verknüpfung der Metalle) abhängt. Trotz der hier aufgezeigten Tendenzen erscheint eine grundlegende Systematik und eindeutige Vorhersagbarkeit der zu erwartenden Strukturen in diesen Systemen schwierig. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die Kombination von Halogenid- und Cyanid- bzw. Thiocyanatliganden zur Komplexierung von Cu(I)- und Ag(I)-Ionen die Ausbildung von neuen und teilweise unerwarteten Cuprat(I)- und Argentat(I)-strukturen ermöglicht. Auf diese Arbeit aufbauende Untersuchungen lassen eine Vielzahl von weiteren interessanten Verbindungen mit neuartigen Anionenstrukturen erwarten.