

UMSETZUNG VON
ÜBERGANGSMETALL-CYANIDOKOMPLEXEN MIT
POLYPNIKTOGENID-ANIONEN
IN FLÜSSIGEM AMMONIAK



DISSERTATION

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Josef Baumann
aus Furth im Wald
im Jahr 2025

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2015 bis September 2020 am Institut für Anorganische Chemie der Fakultät Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. N. Korber.

Promotionsgesuch: September 2024

Promotion: 2025

Prüfungsausschuss:

Vorsitz:	Prof. Dr. Rainer Müller
Erstgutachter:	Prof. Dr. Nikolaus Korber
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Arno Pfitzner
Dritter Prüfer:	Prof. Dr. Oliver Tepner

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Umsetzung von Cyanidokomplexen der Metalle Nickel, Palladium und Platin mit Polyanionen der Pnictidgruppe in flüssigem Ammoniak. Es konnten zusätzliche Erkenntnisse zu bereits bekannten Anionen, wie $[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2]^{4-}$ oder As_{14}^{4-} gewonnen werden und auch neuartige Strukturmotive untersucht werden. Neben der Charakterisierung der gefundenen Verbindungen mittels Einkristallstrukturanalyse wurden Strukturoptimierungen der wesentlichen Teilchen durch quantenchemische Rechnungen durchgeführt und das sterische Verhalten bestimmter Strukturen, wie etwa der Konfigurationsisomere des $[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$ -Anions erklärt werden. Mithilfe des ELF- und des NBO-Modells konnten darüber hinaus Aussagen über das Bindungsverhalten der Komplexanionen getroffen werden.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Apparativer Teil und Analysemethoden	5
2.1 Arbeiten unter Inertbedingungen	5
2.2 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak	6
2.3 Isolieren von Einkristallen bei tiefen Temperaturen	7
2.4 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	7
2.5 Quantenchemische Rechnungen	9
2.5.1 Dichtefunktionaltheorie (DFT)	9
2.5.2 Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)	10
2.5.3 Natürliche Bindungssorbitale (NBO)	12
2.6 Infrarot-Spektroskopie	14
3 Verwendete Verbindungen und Elemente	15
4 Übergangsmetall-Cyanido-Komplexe	17
4.1 $[K([18]Krone-6)NH_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 4 NH_3$ (1) und $[K([18]Krone-6)NH_3]_2[Pt(CN)_4] \cdot 4 NH_3$ (2)	17
4.1.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse	17
4.1.2 Strukturbeschreibung	20
4.2 $[K([2.2.2]Kryptand)]_2[Pd(CN)_4] \cdot 4 NH_3$ (3)	22
4.2.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse	22
4.2.2 Strukturbeschreibung	22
4.3 $[(tmeda)Pd(CN)_2]$ (4)	24
4.3.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse	24
4.3.2 Strukturbeschreibung	24
4.4 Computerchemische Betrachtungen	27
4.5 Zusammenfassung	29
5 Darstellung und Charakterisierung von $[(\mu,\eta^{2:2}-E_2)(Ni(CN)_2)_2]^4-$-Komplexen ($E = P, As$)	31
5.1 $K_xRb_{4-x}[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 3 NH_3$ ($x = 2.1, 2.2$) (5)	31
5.1.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse	31
5.1.2 Strukturbeschreibung	32

5.2 [K([2.2.2]–Kryptand)]K ₃ [$(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2$]·5 NH ₃ (6)	36
5.2.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse	36
5.2.2 Strukturbeschreibung	37
5.3 K ₆ (OH) ₂ [$(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2$]·7 NH ₃ (7)	40
5.3.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse	40
5.3.2 Strukturbeschreibung	41
5.4 K _{2.2} Rb _{2.8} [$(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2$]·5 NH ₃ (8)	44
5.4.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse	44
5.4.2 Strukturbeschreibung	45
5.5 Geometrieeoptimierung, ELF und NBO von [$(\mu,\eta^{2:2}-E_2)(Ni(CN)_2)_2$] ⁴⁻ -Komplexen (E = P, As)	47
6 Darstellung und Charakterisierung von [Ni($\eta^{2:2:2}-E_{12}$)]⁶⁻-Komplexen (E = As, Sb)	53
6.1 K ₄ (Li(NH ₃) ₄) ₂ [Ni($\eta^{2:2:2}-As_{12}$)]·11 NH ₃ (9)	53
6.1.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse	53
6.1.2 Strukturbeschreibung	54
6.2 Cs ₆ [Ni($\eta^{2:2:2}-Sb_{12}$)]·9 NH ₃ (10)	57
6.2.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse	57
6.2.2 Strukturbeschreibung	57
6.3 Geometrieeoptimierung, ELF und NBO von [Ni($\eta^{2:2:2}-E_{12}$)] ⁶⁻ -Komplexen (E = As, Sb)	61
7 [K([2.2.2]–Kryptand)][Rb([18]Krone-6)]₂[$(\eta^{2:2}-HP_7)Ni(CN)$]·4.9 NH₃ (11)	65
7.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse	65
7.2 Strukturbeschreibung	66
7.3 Geometrieeoptimierung, ELF und NBO	69
8 [K([2.2.2]–Kryptand)]₂[Ni(η^2-P_2)₂]·2.5 NH₃ (12)	73
8.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse	73
8.2 Strukturbeschreibung	74
8.3 Geometrieeoptimierung, NBO und ELF	77
9 [Cs([18]Krone-6)]₃[$(\eta^2-P_9)Ni(CN)_2$]·8 NH₃ (13)	79
9.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse	79
9.2 Strukturbeschreibung	80
9.3 Geometrieeoptimierung, NBO und ELF	83
10 [K(NH₃)₂]₂AsH und [K(NH₃)₂]₂SbH	87
11 Nebenverbindungen	89
11.1 [K([18]Krone-6)(NH ₃) ₂][K([18]Krone-6)] ₂ K(NH ₃) ₃ As ₁₄ ·2 NH ₃ (14)	89
11.2 [Rb([18]Krone-6)(NH ₃) ₃]NH ₂ ·3 NH ₃ (15)	91

11.3 [(K _{0.17} Rb _{0.83})(Benzo-[18]Krone-6)][(K _{0.51} Rb _{0.49})(Benzo-[18]Krone-6)] (K _{0.46} Rb _{0.54})(P ₇) ₂ ·11 NH ₃ (16)	93
11.4 [K([18]Krone-6)(NH ₃) ₂]Cs ₅ (P ₇) ₂ ·12 NH ₃ (17)	95
12 Zusammenfassung	97
Literaturverzeichnis	98
Abbildungsverzeichnis	106
Tabellenverzeichnis	109
Datenträgerverzeichnis	111

1 Einleitung und Zielsetzung

Im Sinne der Zielsetzung dieser Arbeit, der Umsetzung von Polypniktiden mit Übergangsmetall-Cyanidometallaten, ist flüssiges Ammoniak das Lösungsmittel der Wahl. Unpolare Flüssigkeiten, wie viele organische Lösungsmittel es sind, eignen sich hier nicht, da es sich bei den Edukten um geladene Spezies handelt. Während das Lösen von Salzen und polaren Stoffen in Wasser für jeden Menschen alltäglich ist, ist die Verwendung von Ammoniak als polar protisches Lösungsmittel mit seinen Vorteilen ungewöhnlich, was vermutlich unter anderem an der Siedetemperatur von -33.43 °C bei Normaldruck liegt.[1] Die entscheidende Eigenschaft, welche flüssiges Ammoniak von anderen Lösungsmitteln abhebt, ist sein Verhalten gegenüber Alkali- und Erdalkalimetallen. Sie sind darin unter Ausbildung von Elektriden (solvatisierten Elektronen) löslich. Diese Eigenschaft wurde bereits 1864 von Weyl entdeckt, worauf Seely 1870 experimentell bestätigte, dass sich Ammoniak dabei nicht zersetzt und nach Abdampfen wieder das Metall vorliegt.[2, 3] Erst 1897 beschrieb Cady durch Leitfähigkeitsmessungen, dass flüssiges Ammoniak ähnliche Lösungseigenschaften wie Wasser aufweist.[4] 1904 beobachteten Franklin und Cady, dass die Ionen der Alkalimetall- und Ammoniumsalze in flüssigem Ammoniak sogar eine höhere Beweglichkeit als in Wasser aufweisen.[5] Im Anschluss daran untersuchte Franklin 1912 die Säure-Base-Chemie des Ammoniaks (Tab. 1.1) und stellte auch hier die Ähnlichkeit zu Wasser heraus, indem er Reaktionen von Ammonium-, Amid- und Imidsalzen sowie Säureamiden in flüssigem Ammoniak durchführte. Als Reaktionspartner dienten dabei Ammoniak selbst, Metalle oder Metallsalze, die darin löslich sind.[6, 7] Gegenüber Phenolphthalein reagieren Säureamide sauer und gegenüber manchen Metallen lässt sich eine Wasserstoffentwicklung beobachten. Zudem beobachtete er amphotere Eigenschaften etwa bei Zinkamid, analog zum Zinkhydroxid in Wasser.

Tabelle 1.1 – Ähnlichkeit der Säure-Base-Chemie von Wasser und Ammoniak nach Franklin [6, 7]

	Wasser	Ammoniak
Säure	H_3O^+	NH_4^+
Base	OH^-	NH_2^-
Autoprotolyse	$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$

Nachdem die Lösungseigenschaften flüssigen Ammoniaks untersucht waren, erfolgte kurze Zeit später die Durchführung von Reaktionen darin. 1915 begann Bohart damit, Übergangsmetall-Cyanido-Komplexe mit Kaliumamid umzusetzen.[8] Dabei werden Cyanido-Liganden aus dem $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Komplex ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cd}$) durch Amid-Ionen verdrängt und es bilden sich je nach stöchiometrischer

Zusammensetzung unterschiedliche Verbindungen (Tabelle 1.2). Diese Reaktionen können mittlerweile als Ligandenaustausch verstanden werden.

Tabelle 1.2 – Von Bohart gefundene Amido-Cyanido-Nickelate mit Stöchiometrie, empirischer Summenformel und möglichem Aufbau der entstandenen Verbindungen [8]

Stöchiometrie	Summenformel	mögliche Komplexformel
$\text{KNH}_2 + \text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (Überschuss)	$\text{Ni}_3\text{N}_8\text{H}_2\text{K}_4\text{C}_6$	$\text{K}_4[\text{Ni}_3(\eta^3\text{-NH})_2(\text{CN})_6]$
$\text{KNH}_2 + \text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	$\text{Ni}\text{N}_3\text{HK}_2\text{C}_2$	$\text{K}_4[\text{Ni}_2(\eta^2\text{-NH}_2)_3(\text{CN})_4]$
KNH_2 (Überschuss) + $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	$\text{Ni}_3\text{N}_{13}\text{H}_{22}\text{K}_7\text{C}_2$	$\text{K}_6[\text{Ni}(\text{NH}_2)_4]_2[\text{Ni}(\text{NH}_2)_3(\text{CN})] \cdot \text{KCN}$ oder $\text{K}_6[\text{Ni}(\text{NH}_2)_4]_2[\text{Ni}(\text{NH}_2)_3(\text{CN})] \cdot \text{KNH}_2$

Auch Zintl machte sich die Lösungseigenschaften flüssigen Ammoniaks zunutze, um intermetallische Verbindungen zu untersuchen. Dabei entdeckte er 1931 unter anderem die ersten Polyanionen von Arsen und Antimon in Form ihrer Natriumsalze.[9] Einige dieser Verbindungen, wie zum Beispiel die A_3E_7 -Phasen (A = Alkalimetall, E = Pniktogen)), können über Festkörperreaktionen aus den Elementen dargestellt werden (P: Li - Cs, As: Li - Cs, Sb: Rb - Cs) und sind meist gut in flüssigem Ammoniak löslich, während sie sich in Wasser unter heftiger Reaktion zersetzen.[10–12]

Diese und wenige andere Polyanionen der Gruppe 15, wie zum Beispiel E_7^{3-} oder E_14^{4-} , sind in ammonikalischer Lösung gut untersucht, während andere Strukturmotive nicht ohne Weiteres zugänglich sind. Der erste Durchbruch war hier unter anderem die Umsetzung löslicher Festkörperphasen mit Übergangsmetallkomplexen, kleinen organischen Halogeniden und Mehrfachbindungssystemen wie Acetylenderivaten oder Kohlensäureestern (Abb. 1.1).[10] In der Regel werden dabei ungeladene Edukte verwendet, was sich bezüglich deren Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln nachteilig auswirkt.

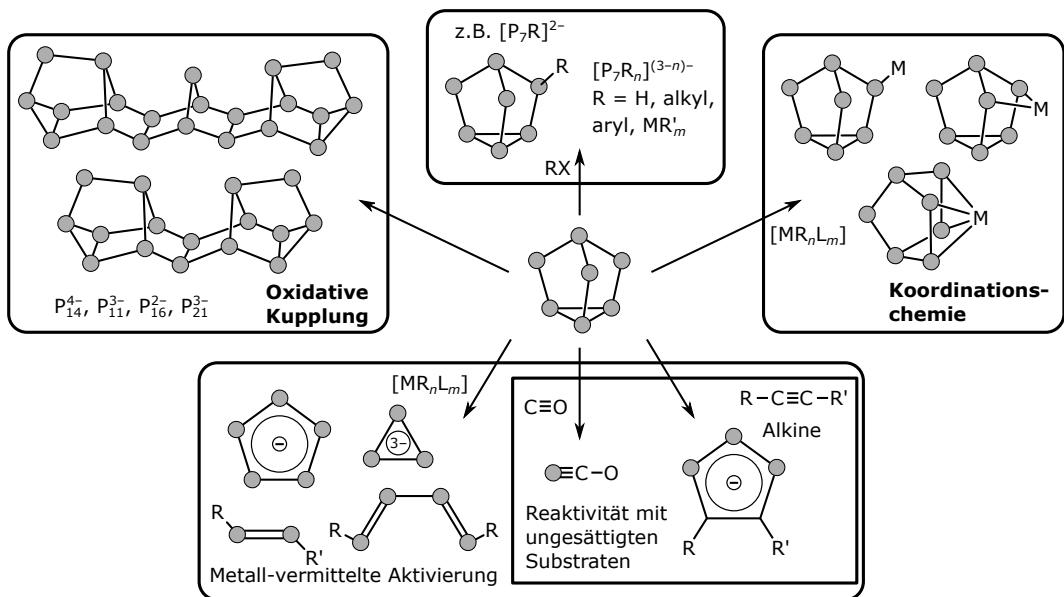


Abbildung 1.1 – Schema mit ausgewählten Reaktionen von E_7^{3-} -Ionen (E = P - Sb). $[MR_nL_m]$: Metallkomplexe [10]

Genau darin liegt der Vorteil geladener Komplexe, wie beispielsweise der Cyanidokomplexe, mit ihrer negativen Ladung und der Eigenschaft, Cyanid gegen andere Liganden austauschen zu können, welche sie zu einem gut löslichen Edukt für Umsetzungen in flüssigem Ammoniak macht. Dies öffnet den Weg zu neuen Verbindungen, welche Strukturmotive von bisher nicht beschriebenen Polyanionen enthalten. Durch deren Koordination an Metallkomplexfragmente werden sie stabilisiert oder die Ladung pro Atom so weit gesenkt, dass eine Charakterisierung möglich wird.

Um deren chemischen Aufbau verstehen zu können, gibt mittlerweile das Gebiet der Computational Chemistry einen verlässlichen Zugang. Mit ihr kann die Stabilisierung bestimmter Geometrien berechnet und begründet werden. Mit verschiedenen Konzepten können unterschiedliche Fragen an untersuchten Komplexen behandelt werden: Zum einen können mit der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF, siehe 2.5.2) (Abb. 1.2) die Bindungssituation und bindungskritische Punkte bestimmt und verstanden werden, zum anderen mit Natürlichen Bindungsorbitalen (NBOs, siehe 2.5.3) die Lewis-Strukturformel gefundener Komplexe bestimmt werden, was Chemikerinnen und Chemikern einen intuitiven Zugang gibt, Verbindungen zu begreifen.[13–15]

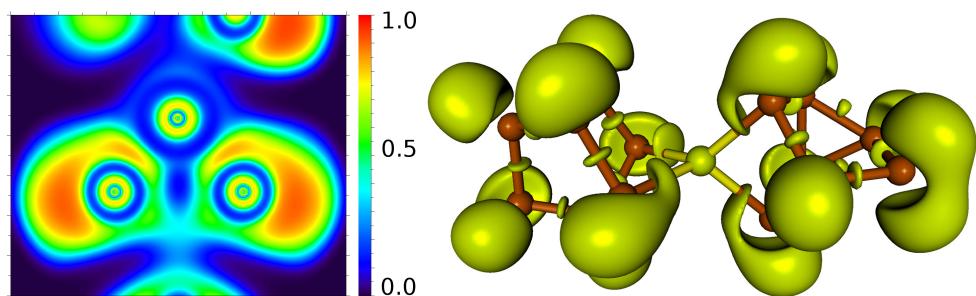


Abbildung 1.2 – Unterschiedliche Darstellungen der ELF des $[Zn(As_7)_2]^{4-}$ -Komplexes. Links: Schnitt durch die Arsen-Zink-Bindung mit Heatmapdarstellung des η -Werts. Rechts: Basins bei $\eta = 0.72$ [16]

2 Apparativer Teil und Analysemethoden

2.1	Arbeiten unter Inertbedingungen	5
2.2	Arbeiten mit flüssigem Ammoniak	6
2.3	Isolieren von Einkristallen bei tiefen Temperaturen	7
2.4	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse	7
2.5	Quantenchemische Rechnungen	9
2.5.1	Dichtefunktionaltheorie (DFT)	9
2.5.2	Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)	10
2.5.3	Natürliche Bindungssorbitale (NBO)	12
2.6	Infrarot-Spektroskopie	14

2.1 Arbeiten unter Inertbedingungen

Das Arbeiten mit oxidationsempfindlichen Stoffen, wie Alkalimetallen und hochreduzierten Zintlphasen, erfordert die Handhabung unter Schutzgasatmosphäre, um den Kontakt mit Luftsauerstoff und -feuchtigkeit zu verhindern. Zur Lagerung der Edukte sowie zur Einwaage und Vorbereitung der Versuchsansätze wird aus diesem Grund ein Handschuhkasten der Firma Braun benutzt. Als Schutzgas wird Argon (Reinheit 4.8, Fa. Linde, Pullach) verwendet. Als Versuchsgefäße sind, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, Schlenkrohre in Benutzung. Über die kleine Schliffhülse wird das Schlenkrohr an die Schutzgasanlage angeschlossen und mit Hilfe des Hahns das Eintreten von Luft während der Lagerung verhindert. Vor der Befüllung mit Edukten werden die Schlenkrohre im dynamischen Vakuum ausgeheizt, um an der Glaswand befindliches Wasser zu entfernen.

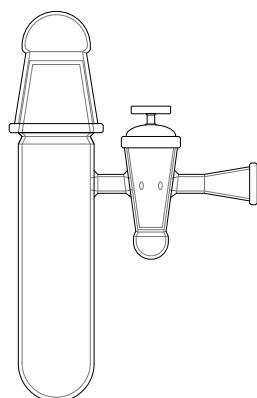


Abbildung 2.1 – Schematischer Aufbau eines Schlenkrohrs mit Schliffkappe

Die Schutzgasanlage (Schematischer Aufbau in Abb. 2.2) wird mit einer Vakuumpumpe (LABOVAC® PK 4 D, Fa. SASKIA Hochvakuum- und Labortechnik GmbH, Ilmenau) und dem Schutzgas Argon (Reinheit 4.6, Fa. Linde, Pullach) betrieben. Um Unreinheiten zu beseitigen, wird das Argon über Blaugel (Kieselgel mit CoCl_2 -Indikator, VWR International GmbH, Ismaning), Kaliumhydroxidschuppen (VWR International GmbH, Ismaning), Molekularsieb (3 Å, 2 mm Korngröße, Riedel de Haën) und Sicapent® (Phosphorpentoxid auf Trägermaterial mit Indikator) geleitet. Um Sauerstoff- und Stickstoffspuren zu entfernen wird der getrocknete Gasstrom bei 750 °C über Titanschwammgranulat geleitet, wodurch diese Fremdgase mit dem Titanschwamm zu Titanitrid und -oxid reagieren. Der Druck wird mit einem Manometer (VAP 5, Fa. Vacuubrand GmbH + Co, Wertheim) kontrolliert.

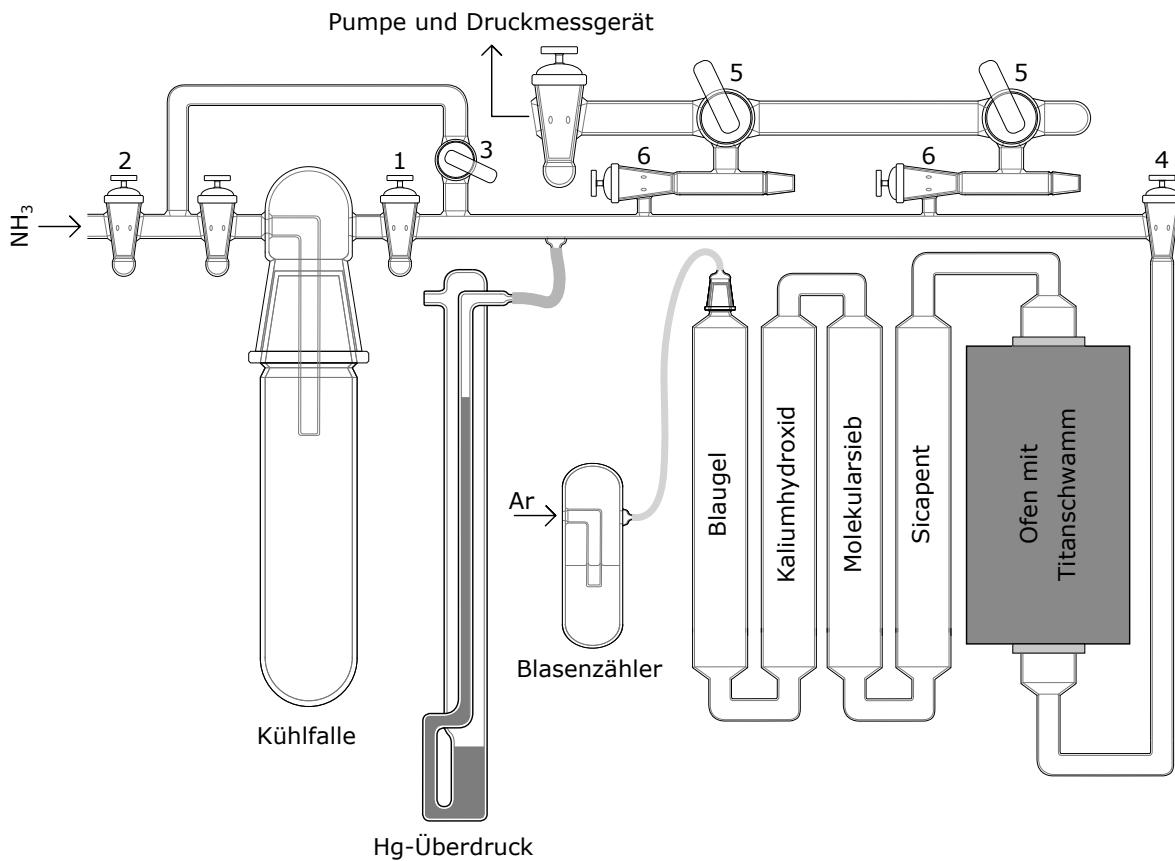


Abbildung 2.2 – Schematischer Aufbau einer Vakuum-Schutzgas-Ammoniak-Anlage. Wichtige Hähne sind nummeriert

Glasgeräte werden über Normschliff-Winkelstücke (NS 14.5) an die Anlage angeschlossen, um deren flexible Handhabung zu ermöglichen.

2.2 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak

Um Ammoniak von Wasserspuren zu befreien, wird es in der Kühlfalle kondensiert, welche in Abbildung 2.2 links dargestellt ist. Diese wird mittels einer Ethanol-Trockeneis-Mischung gekühlt und ist mit

elementarem Natrium oder Kalium beladen. Die Kondensation in die Kühlfalle erfolgt über die Hähne 2 und 3. Der Druck wird hierbei mittels des Quecksilber-Überdrucks kontrolliert. Gegebenenfalls wird mit dem Ventil der Gasflasche nachreguliert. Das Ammoniak wird im Anschluss mindestens einen Tag zum Trocknen unter Kühlung gelagert, bevor es als Lösungsmittel verwendet wird.

Zur Kondensation des Ammoniaks in Versuchsansätze werden diese in Ethanol-Trockeneis-Mischung gekühlt (Hähne 5 geschlossen) und nach dem Öffnen von Hahn 1 das Kühlbad der Kühlfalle entfernt. Das Ammoniak kondensiert dadurch in den Reaktionsgefäß. Diese werden nach dem Schließen des Hahns und dem Abnehmen von der Schutzgasanlage in Gefriertruhen bei unter -30 °C gelagert.

2.3 Isolieren von Einkristallen bei tiefen Temperaturen

Die Isolation und Präparation von Einkristallen erfordert niedrige Temperaturen und wird in einem modifizierten Aufbau nach Kottke und Stalke durchgeführt (Schematischer Aufbau siehe Abb. 2.3).[17] Dabei wird flüssiger Stickstoff in einem Dewargefäß, der über die linke Öffnung (2) nachgefüllt werden kann, durch einen Heizwiderstand (3) verdampft. Das kalte Stickstoffgas tritt über die Öffnung (1) aus und strömt über die Suchschale (4), in dem die Kristalle in vorgekühltem Galden (Perfluorpolyether, Serie LS\230, Fa. Solvay Solexis, Mailand Italien) präpariert werden. Die Temperatur des Gasstroms kann über die Veränderung der anliegenden Spannung und der fließenden Stromstärke angepasst werden, bis das Galden zähflüssig wird. Die Kristallproben werden mittels eines langen Mikrolöffelspatels unter Argongegenstrom aus dem Reaktionsgefäß schnell in die Suchschale (4) überführt, um den Kontakt mit der Luft zu minimieren. Durch ein Binokular (5) können geeignete Kristalle isoliert, auf einem Pin mit montiertem Microloop™ (Fa. MiTeGen, New York, USA) präpariert (Abb. 2.3 unten) und in flüssigen Stickstoff getaucht werden (Abb. 2.3 rechts). Der Transport zum Einkristalldiffraktometer erfolgt in flüssigem Stickstoff, wo der Pin zügig vom Dewargefäß zum Goniometerkopf (siehe Abschnitt 2.4) überführt und montiert wird. Dort hält der Kühlstrom des Diffraktometers die niedrige Temperatur aufrecht.

2.4 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrahlung wird erzeugt, indem Elektronen beschleunigt werden und mit hoher Geschwindigkeit auf die Anode der Röhre auftreffen. Dabei wird weißes Röntgenlicht erzeugt, welches in der Spiegelkammer über eine Braggspiegeloptik monochromatisiert und fokussiert wird. Mittels der Spitze des Kollimators wird der Durchmesser des resultierenden Strahls vorgegeben. Der montierte und im trockenen Stickstoffstrom gekühlte Kristall wird mit Hilfe der Mikroskopkamera in x-, y- und z-Richtung zentriert. Die Prüfung der Kristallqualität mittels Screening, das Präexperiment und das Beugungsexperiment werden mithilfe des Programmpakets CrysAlis^{Pro} gesteuert.[18] Der Detektor besteht aus einer Fluoreszenzschicht, welche durch Röntgenstrahlung angeregt wird und sichtbares Licht emittiert. Dieses wird über eine Glasfaseroptik auf einem CCD-Chip fokussiert und in ein elektrisches Signal umgewandelt.

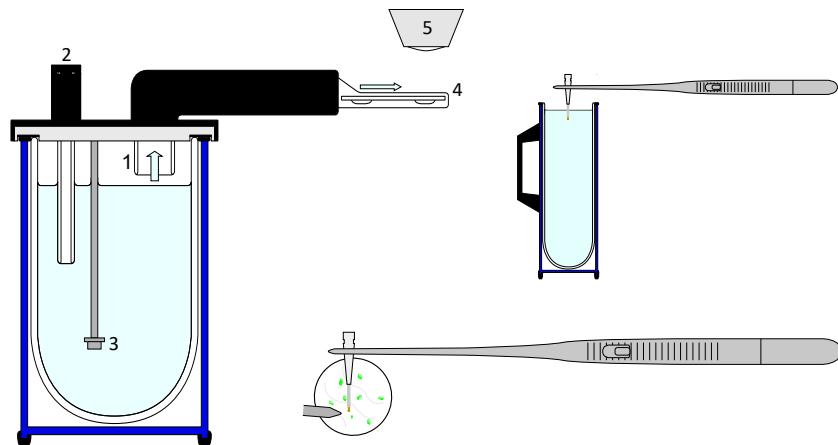


Abbildung 2.3 – Kristallpräparation bei niedrigen Temperaturen. Links: Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff. 1: Austrittsöffnung. 2: Nachfüllöffnung. 3: Heizwiderstand. 4: Suchschale. 5: Binokular. Unten: Ansicht der Suchschale von oben. Rechts: Eingefrorener, präparierter Kristall

Die Messungen erfolgen auf Geräten mit Vierkreisgoniometern der Firma Agilent Technologies und Oxford Diffractions. Nach der Messung werden Reflexindizierung und Bestimmung der Elementarzelle mittels des Moduls Lattice Wizard durchgeführt. Mit ABS DISPLAY wird, sofern möglich, ein dreidimensionales Modell der Kristallflächen erzeugt und die Datenreduktion mit Proffit vorgenommen. Die Strukturlösung erfolgt mit ShelXT, die Verfeinerung mit ShelXL in OLEX² als graphischer Benutzeroberfläche.[19–21] Das Programm Paket PLATON und im speziellen dessen Module ADDSYM und TwinRotMat werden verwendet, um das Strukturmodell auf übersehene Symmetrieelemente und Verzwilligung zu prüfen.[22]

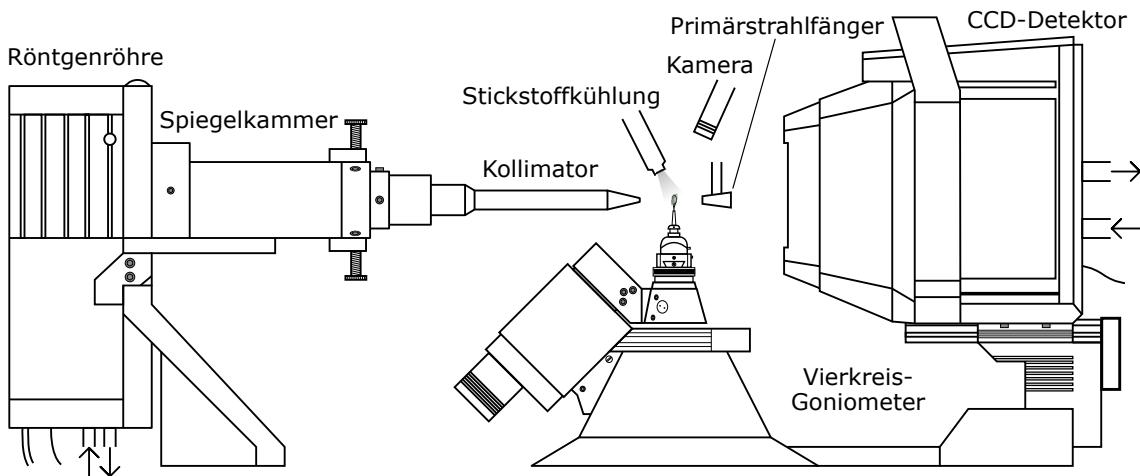


Abbildung 2.4 – Schematischer Aufbau eines Vierkreis-Röntgendiffraktometers

2.5 Quantenchemische Rechnungen

2.5.1 Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Quantenchemische Rechnungen werden mithilfe des Programm pakets ORCA auf einer Linux-Workstation (Ubuntu 16.04 LTS) und auf dem Hochleistungsrechner Athene der Universität Regensburg durchgeführt.[23, 24] Mit Ersterem wird die Grundzustands-Geometrie von Strukturen und deren ELF (Elektronenlokalisierungsfunktion) bestimmt, der Hochleistungsrechner wird im Speziellen verwendet, um NBO-Rechnungen (Natürliche Bindungssorbitale) durchzuführen (siehe Abschnitt 2.5.3). Für die DFT-Rechnungen wird das B3LYP-Hybridfunktional und das BP86-Funktional verwendet.[25–28] Als Basissätze werden sowohl def2-TZVP als auch def2-TZVPP benutzt.[29, 30] Zur Berechnung von Strukturen mit, zum Beispiel Zinn-, Antimon-, Platin- oder Goldatomen werden für diese Elemente die effektiven Kernpotentiale def2-SD (Stuttgart-Dresden) eingesetzt.[31, 32] Um die ionische Umgebung in den Kristallstrukturen zu berücksichtigen, findet das C-PCM (Conductor-like Polarizable Continuum Model) Verwendung.[33–36] Als Lösungsmittel wird Ammoniak definiert, welches durch seine dielektrische Konstante ($\epsilon = 22.4$) und seinen Brechungsindex ($n = 1.33$) festgelegt wird.[37]

2.5.2 Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)

Die Grundlage für die Elektronenlokalisierungsfunktion ist die Paarelektronendichte P . Ein Zugang zu dieser Größe ist die Potenzreihenentwicklung von P , welche vom Ort \vec{r} und vom Abstand zweier Elektronen $s = |\vec{r} - \vec{r}'|$ abhängt (Gleichung 2.1).[13, 14]

$$P(\vec{r}, s) = \frac{1}{2}s^2 C(\vec{r}) + \dots \quad (2.1)$$

Ist der Abstand s klein, spielt erst die zweite Ableitung der Paarelektronendichte und somit die Größe C eine Rolle für zwei Elektronen gleichen Spins. Eine mögliche Form der in P enthaltenen Wellenfunktionen, welche auch das Pauli-Prinzip berücksichtigen, sind Slater-Determinanten, durch welche C wie in Gleichung 2.2 dargestellt werden kann.

$$C(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i n_i |\nabla \varphi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|}{\rho} \quad (2.2)$$

Dabei ist ρ die Elektronendichte aller Orbitale φ_i am Ort \vec{r} . Diese haben die Besetzungszahlen n_i (Gleichung 2.3).

$$\rho = \sum_i n_i |\varphi_i|^2 \quad (2.3)$$

Um jenseits der qualitativen Betrachtung in grafischen Darstellungen eine bessere numerische Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Systemen zu erreichen, werden zwei Skalierungen vorgenommen. Zum einen das Modell des homogenen Elektronengases, bei dem C nur noch von der Elektronendichte abhängt (Gleichung 2.4, C_h : C des homogenen Elektronengases), zum anderen die Einführung einer reellen Größe η , welche sich im Intervall $[0, 1]$ bewegt (Gleichung 2.5).

$$C(\vec{r}) \rightarrow C_h(\rho(\vec{r})) \propto \rho^{\frac{5}{3}} \quad (2.4)$$

$$\eta = \left[1 + \left(\frac{C(\vec{r})}{C_h(\rho(\vec{r}))} \right)^2 \right]^{-1} \quad (2.5)$$

Aus diesen Skalierungen folgt, dass der ELF-Wert η innerhalb von Paarbereichen den Wert 1 anstrebt und in Bereichen, welche sich wie ein homogenes Elektronengas verhalten den Wert 0.5 annimmt. Da der ELF-Wert zwischen Paarbereichen kleine Werte aufweist, eignet er sich gut, um chemische Bindungen zu interpretieren und die Regionen, in denen sich freie Elektronenpaare befinden, zu erkennen. Diese Paarregionen liegen oft nahe an der chemischen Intuition und können diese ergänzen. Da die Elektronenlokalisierungsfunktion jedoch lokal definiert ist, hat sie keinerlei physikalische Bedeutung. Lokale Maxima der ELF werden Attraktoren genannt. Der gebildete Gradient zeigt in einem bestimmten Raumbereich auf einen bestimmten Attraktor. Diese Raumbereiche werden Basins genannt und geben die Topologie der ELF wieder. Die Äußersten dieser Basins werden als Valenzbasins bezeichnet und sie stellen die Regionen von Bindungen und freien Elektronenpaaren dar. Näher an den Atomkernen

gelegene Basins heißen Kernbasins. Anhand der Anzahl ihrer benachbarten Kernbasins werden Valenzbasins außerdem nach ihrer Synaptizität eingeteilt. So werden Basins in den Regionen von freien Elektronenpaaren als monosynaptisch klassifiziert, di- und trisynaptische Basins werden als Zwei- oder Dreizentrenbindungen interpretiert. Graphisch wird die ELF in dieser Arbeit als dreidimensionale Isofläche für einen festen η -Wert und als zweidimensionale Heatmap dargestellt. Bei Betrachtung der Isofläche bilden sich bei hohen ELF-Werten sogenannte irreduzible Lokalisationsdomänen, welche sich um je einen Attraktor anordnen. Erniedrigt man den ELF-Wert, verschmelzen die Domänen und sie werden reduzibel. Um quantitative Informationen zu erhalten, wird über die Elektronendichte ρ in den einzelnen Basins Ω_A integriert. Dadurch wird die Population $\tilde{N}(\Omega_A)$ des entsprechenden Basins ersichtlich (Gleichung 2.6).[38]

$$\tilde{N}(\Omega_A) = \int_{\Omega_A} \rho(\vec{r}) \, d\vec{r} \quad (2.6)$$

Da diese Population jedoch mit einer quantenmechanischen Unsicherheit behaftet und somit nur eine Durchschnittsbesetzung der Basins ist, stellt die Varianz $\sigma^2(\tilde{N}, \Omega_A)$ eine weitere wichtige Größe dar. Diese gibt die Fluktuation der Population an und wird durch die Integration des Elektronenzahloperators über Basinvolumina bestimmt (Gleichung 2.7).

$$\sigma^2(\tilde{N}, \Omega_A) = \langle N^2 \rangle_{\Omega_A} - \langle N \rangle_{\Omega_A}^2 \quad (2.7)$$

Für die Interpretation der ELF sind zuletzt noch der Delokalisationsindex DI und der Lokalisationsindex LI von Interesse. Der DI gibt an, wie viele Elektronen sich zwei Basins Ω_A und Ω_B teilen, also zwischen ihnen delokalisiert sind, der LI , wie viele Elektronen in einem Basin Ω_A lokalisiert vorliegen. Beide Größen stehen in einem mathematischen Zusammenhang mit der Varianz σ^2 (Gleichungen 2.8 und 2.9).[39]

$$\sum_{\Omega_A \neq \Omega_B} DI(\Omega_A, \Omega_B) = 2\sigma^2 \quad (2.8)$$

$$\sigma^2 = \tilde{N}(\Omega_A) - LI(\Omega_A) \quad (2.9)$$

Zur Berechnung der ELF wird mit dem ORCA-Modul `orca_2mk1` aus der jeweiligen .gbw-Datei eine .molden-Datei erzeugt. Diese kann mit dem Programm `Multiwfn` eingelesen, mit dessen Hilfe Population, Varianz, LI und DI berechnet werden, sowie eine .cube-Datei erzeugt werden. Aus dieser wird über das Programm `Molekel` der gewünschte grafische Output erzeugt. [40]

2.5.3 Natürliche Bindungsorbitale (NBO)

Die verschiedenen Arten natürlicher Orbitale können anhand des zunehmenden Grades der Lokalisierung zwischen Atomorbitalen und Molekülorbitalen eingereiht werden (Gleichung 2.10).[41] Während natürliche Atomorbitale (NAOs) an Atomen zentriert sind, nimmt diese Zentrierung bei den natürlichen Hybridorbitalen, natürlichen Bindungsorbitalen und natürlichen lokalisierten Molekülorbitalen stetig ab. Ihre kompakte Beschreibung der zugehörigen Wellenfunktion ist mit standardmäßig verwendeten Valenzkonzepten vereinbar und ermöglicht so etwa die Beschreibung von Verbindungen durch ihre Valenzstrichformeln.



Natürliche Orbitale sind einzigartige Orbitale einer Wellenfunktion und beschreiben diese optimal. Sie sind die Eigenvektoren Θ_k des Elektronendichteoperators erster Ordnung Γ (Gleichung 2.11).

$$\Gamma\Theta_k = p_k\Theta_k \quad (2.11)$$

Der zugehörige Eigenwert p_k ist die Besetzung des Orbitals und liegt aufgrund des Pauli-Prinzips im Intervall [0,2]. Aus dem Umstand, dass der Elektronendichteoperator eine hermitesche Matrix ist, folgen zwei grundlegende Eigenschaften der natürlichen Orbitale:

- Die Eigenwerte sind immer reell und werden als Besetzung der Orbitale interpretiert. Da sie seine Eigenvektoren sind, stellen NOS automatisch immer die maximalbesetzten Orbitale des Operators dar.
- Die NOS sind eine orthonormale Basis des Operators, wodurch sich die Berechnung für Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen vereinfacht.

Die einfachsten Orbitale dieser Art sind die natürlichen Atomorbitale (NAOs). Unter Einbeziehung von Hybridisierung werden aus ihnen natürliche Hybridorbitale (NHOs). Aus der Besetzung der NAOs wird in der natürlichen Populationsanalyse (NPA) auf die Ladung der Atome Q einer Verbindung geschlossen. Diese ergibt sich durch die Summe der Kernladung $Q(\text{Kern})$ und der Ladung aus der Besetzung der NAOs $n_i(\text{A})$ (Gleichung 2.12). Sie unterliegt, im Gegensatz zu anderen Populationsanalysen, nur kleinen Schwankungen bei Verwendung verschiedener Basissätze.[42]

$$Q = Q(\text{Kern}) + Q \left(\sum_i n_i(\text{A}) \right) \quad (2.12)$$

Natürliche Bindungsorbitale (NBOs) sind typischerweise an einem oder zwei Atomen zentriert und werden durch Linearkombination aus zwei NHOs h_A und h_B unter Einbeziehung der Polarisationskoeffizienten c_A und c_B gebildet (Gleichungen 2.13 und 2.14). Dabei entsteht immer ein bindendes Orbital σ_{AB} und ein antibindendes Orbital σ_{AB}^* .

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (2.13)$$

$$\sigma_{AB}^* = c_A h_A - c_B h_B \quad (2.14)$$

Die Elektronendichte in den Orbitalen wird in *Lewis type* (L; in bindenden und nichtbindenden Orbitalen) und *non Lewis type* (NL; in antibindenden Orbitalen) aufgeteilt (Gleichung 2.15). Für organische Verbindungen sind typischerweise $\geq 99\%$ der Elektronendichte aus der Wellenfunktion in bindenden Orbitalen enthalten.

$$\rho = \rho^{(L)} + \rho^{(NL)} \quad (2.15)$$

Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen werden mithilfe der Störungstheorie ermittelt. Dabei spielt die Korrekturenergie zweiter Ordnung $\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)}$ eine zentrale Rolle. Diese ist jedoch physikalisch nicht interpretierbar und gibt nur systemintern Vergleichswerte für die Stabilisierung durch Delokalisation beziehungsweise Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen an. Sie hängt von der Gesamtenergie der beteiligten Orbitale σ_i und σ_j^* und dem gestörten Fock- oder Kohn-Sham-Operator ab (Gleichung 2.16).

$$\Delta E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = -2 \frac{\langle \sigma_i | \hat{F} | \sigma_j^* \rangle}{\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i} \quad (2.16)$$

Die Klassifizierung in der Ausgabe des NBO-Programms erfolgt nach dem Schema in Tabelle 2.1. Rydbergorbitale sind dabei ein-Atom-zentrierte antibindende Orbitale mit, in der Regel, vernachlässigbarer Besetzung, welche keine chemische Aussagekraft haben. Im unteren Tabellenteil sind seltener auftretende Arten von Orbitalen aufgelistet.

Tabelle 2.1 – Nomenklatur der Orbitalarten in der Ausgabe des NBO-Programms

NBO-Typ	Zentren	Schale	L/NL	Bezeichnung
Kern c_A	1-c	Kern	L	CR
Nichtbindend (freies Elektronenpaar) n_A	1-c	Valenz	L	LP
Bindung Ω_{AB}	2-c	Valenz	L	BD
Antibindung Ω_{AB}^*	2-c	Valenz	NL	BD*
Rydberg r_A	1-c	Rydberg	NL	RY
nicht-gefüllt nichtbindend n_A^*	1-c	Valenz	NL	LV
3-Zentren-Bindung τ_{ABC}	3-c	Valenz	L	3C
3-Zentren-Antibindung τ_{ABC}^*	3-c	Valenz	NL	3C*

Die Durchführung der NBO-Rechnung erfolgt auf dem Hochleistungsrechner Athene der Universität Regensburg über die in ORCA implementierte Schnittstelle zum Programmpaket NBO6.[15] Die Ausgabe erfolgt in der Ausgabedatei von ORCA und als Archiv-Dateien (.31 - .42 und .46). Die grafische Darstellung erfolgt, nach der Erstellung der dafür notwendigen Makrodateien mittels JmolNBO, im Programm Jmol.[43, 44]

2.6 Infrarot-Spektroskopie

Durch Infrarotstrahlung können Schwingungen in Molekülen angeregt werden, wenn sich das Dipolmoment des Moleküls ändert. Für das Dipolmoment μ solcher IR-aktiver Schwingungen gilt bei der Verschiebung der relativen Ortskoordinate q Gleichung 2.17.

$$\frac{\partial \mu}{\partial q} \neq 0 \quad (2.17)$$

Die Anregung dieser Molekülschwingungen mit Infrarotlicht zugehöriger Energie ist als Absorbanz messbar. Im Spektrum wird sie gegen die Wellenzahl aufgetragen. IR-Spektren werden mit einem Varian-670-IR-Spektrometer (ATR-Methode, Fa. Varian, Darmstadt) gemessen. Dabei handelt es sich um ein Fourier-Transform-IR-Spektrometer (FT-IR), bei dem das emittierte Licht durch einen Strahlenteiler geteilt wird. An einem fest montierten und einem in Strahlrichtung beweglichen Spiegel werden die Teilstrahlen reflektiert und interferieren miteinander. Das entstehende Interferogramm wird von einem Detektor aufgezeichnet und daraus das Absorptionsspektrum berechnet (Abbildung 2.5 links). Speziell das angegebene Gerät verwendet abgeschwächte Totalreflexion (ATR) für die Messung. Dabei wird die IR-Strahlung in einen Diamanten eingekoppelt, auf welchem die Probe aufliegt. An der Grenzfläche zwischen Diamant und Probe herrscht Totalreflexion, einfallender und reflektierter Strahl sind also grundsätzlich gleich intensiv. Das an der Grenzfläche entstehende evaneszente Feld dringt jedoch in die Probe ein und wechselwirkt mit ihr. Durch Anregung von Schwingungen werden, wie bei normalem FT-IR, bestimmte Wellenlängen absorbiert und es kann ein Absorptionsspektrum aufgezeichnet werden (Abbildung 2.5 rechts).

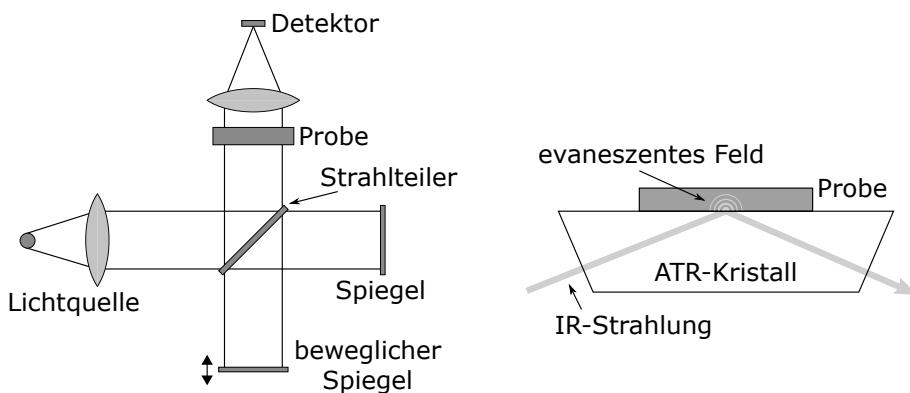


Abbildung 2.5 – Schematischer Aufbau der FT-IR- und der ATR-Methode

3 Verwendete Verbindungen und Elemente

Tabelle 3.1 – Reinheit und Herkunft verwendeter Ausgangsverbindungen

Verbindung/Element	Reinheit/Methode	Bezugsquelle
Lithium	Pellets, 99 %	Sigma Aldrich
Kalium	Brocken in Mineralöl, 98 %, Reinigung: Seigern	Sigma Aldrich
RbCl	99 %	abcr GmbH
CsCl	99.9 %	abcr GmbH
Phosphor	rot, Pulver, 99.99 % weiß, P ₄	Sigma Aldrich AK Prof. Scheer
Arsen	grau, Pulver, 99.99 %	Sigma Aldrich
Antimon	Pulver, 99.8 %	Sigma Aldrich
[18]Krone-6	99 %, Reinigung: Sublimation	abcr GmbH
[2.2.2]-Kryptand	Kryptofix 222, 98 %	Sigma Aldrich
K ₂ [Ni(CN) ₄]	Hydrat, Trocknen: Erhitzen unter Vakuum	Sigma Aldrich
K ₂ [Pd(CN) ₄]	Hydrat, Trocknen: Erhitzen unter Vakuum	abcr GmbH
K ₂ [Pt(CN) ₄]	Hydrat, Trocknen: Erhitzen unter Vakuum	abcr GmbH
Ammoniak	99.999 %	Linde Gas
K ₃ P ₇	Nominelle Zusammensetzung, in Duranglasampulle	
Rb ₃ P ₇	RT – 450 °C: 50 °C/h, 450 °C: 72h, 450 °C – RT: 50 °C/h	
Cs ₃ P ₇	Tempern nach dem Homogenisieren	
K ₃ As ₇	Phosphorhaltige Festkörper: matt-gelb,	
Cs ₃ Sb ₇	K ₃ As ₇ : metallisch rötlich, Cs ₃ Sb ₇ : metallisch-schwarz	
CsSnBi	Aus Arbeitskreisvorräten	

Lithium wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Kalium wurde durch Seigern gereinigt und abgeschmolzen in Duranglasampullen gelagert. Rubidium und Cäsium wurden nach der Methode von Hackspill dargestellt, zweifach destilliert und ebenfalls in abgeschmolzenen Duranglasampullen gelagert.[45] Der Kronenether [18]Krone-6 wurde vor der Verwendung über Nacht bei 50 - 55 °C am Vakuum getrocknet und anschließend bei 70 - 80 °C sublimiert. Alle Hochtemperaturreaktionen wurden in ausgeheizten, abgeschmolzenen Duranampullen dargestellt. Während der Reaktion waren sie in Schutzampullen mit Argonatmosphäre, um im Falle des Reißen einer Ampulle Kontakt mit Luftsauerstoff zu verhindern.

4 Übergangsmetall-Cyanido-Komplexe

4.1 $[K([18]Krone-6)NH_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 4 NH_3$ (1) und $[K([18]Krone-6)NH_3]_2[Pt(CN)_4] \cdot 4 NH_3$ (2)

4.1.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallisation von $[K([18]Krone-6)NH_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 4 NH_3$ erfolgte in einem H-Rohr. Nach dem Lösen von $K_2[Ni(CN)_4]$ (193 mg, 0.8 mmol) und [18]Krone-6 (212 mg, 0.8 mmol) in einem Schenkel sowie Kalium (31 mg, 0.8 mmol) und weißem Phosphor (25 mg, 0.2 mmol) im anderen Schenkel jeweils in etwa 3 mL flüssigem Ammoniak wurde das H-Rohr eine Woche bei -34 °C gelagert. Die gelbe Lösung des Nickelkomplexes wurde zur anderen Lösung überführt und nach 9 Wochen waren hellgelbe Kristalle zu beobachten welche röntgenographisch charakterisiert wurden. Die Strukturlösung erfolgte mit SHELXT in der Raumgruppe $P\bar{1}$, die Strukturverfeinerung mit SHELXL. Die Wasserstoffatome am Kronenethermolekül wurden mit AFIX 137 erzeugt und mittels Reitermodell verfeinert. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden, soweit möglich, aus der Differenzfourierkarte der Elektronendichte bestimmt und frei verfeinert. Die Überprüfung mit Platon ergab keine übersehene Symmetrie oder Verzwilligung. Die kristallographischen Daten zu dieser Verbindung sind in Tabelle 4.1 aufgelistet, die Logische Einheit ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Die Kristallisation von $[K([18]Krone-6)NH_3]_2[Pt(CN)_4] \cdot 4 NH_3$ erfolgte in einem Schlenkrohr. Nach dem Lösen von $K_2[Pt(CN)_4]$ (100 mg, 0.3 mmol) und [18]Krone-6 (140 mg, 0.5 mmol) und Kalium (21 mg, 0.5 mmol) in etwa 3 mL flüssigem Ammoniak wurde Gasentwicklung beobachtet und der Ansatz eine Woche bei -34 °C gelagert. In der farblosen Lösung mit weiß-gräulichem Bodensatz wurden nach 3 Wochen farblose Kristalle beobachtet, welche röntgenographisch charakterisiert wurden. Die Strukturlösung erfolgte mit SHELXT in der Raumgruppe $P\bar{1}$, die Strukturverfeinerung mit SHELXL. Die Wasserstoffatome am Kronenethermolekül wurden mit AFIX 137 erzeugt und mittels Reitermodell verfeinert. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden, soweit möglich, aus der Differenzfourierkarte der Elektronendichte bestimmt und frei verfeinert. Die Überprüfung mit Platon ergab keine übersehene Symmetrie oder Verzwilligung. Die kristallographischen Daten zu dieser Verbindung sind in Tabelle 4.2 aufgelistet, die Logische Einheit ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.1 – Kristallographische Daten zur Verbindung $[K([18]\text{Krone-6})\text{NH}_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4 \text{ NH}_3$

Summenformel	$C_{28}\text{H}_{72}\text{K}_2\text{N}_{10}\text{NiO}_{12}$	$F(000)$	466.0
Molare Masse	877.82	Kristallgröße/mm ³	$0.361 \times 0.309 \times 0.247$
Temperatur/K	123.00(10)	Strahlung	$\text{MoK}_\alpha (\lambda = 0.71073)$
Kristallsystem	Triklin	2Θ -Bereich/°	7.21 – 58.034
Raumgruppe	$P\bar{1}$	hkl -Bereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-10 \leq k \leq 14$ $-15 \leq l \leq 15$
a/Å	10.0130(4)	Gemessene Reflexe	13168
b/Å	10.4773(5)	Unabhängige Reflexe	5211, $R_{int} = 0.0285$, $R_{sigma} = 0.0364$
c/Å	10.5750(5)	Daten/Restraints/Parameter	5211/0/265
$\alpha/^\circ$	111.070(4)	GooF S	1.081
$\beta/^\circ$	95.429(4)	R-Indizes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0334$, $wR_2 = 0.0878$
$\gamma/^\circ$	93.193(4)	R-Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.0427$, $wR_2 = 0.0920$
Volumen/Å ³	1138.41(10)	$\Delta\rho_{max/min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.69/-0.27
Z	1		
$\rho_{calc g/cm^3}$	1.289		
$\mu/mm-1$	0.679		

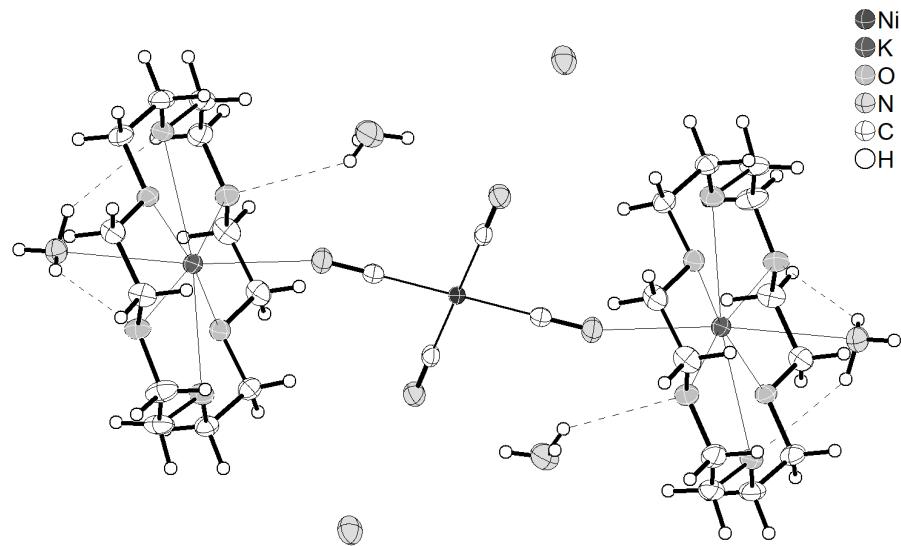
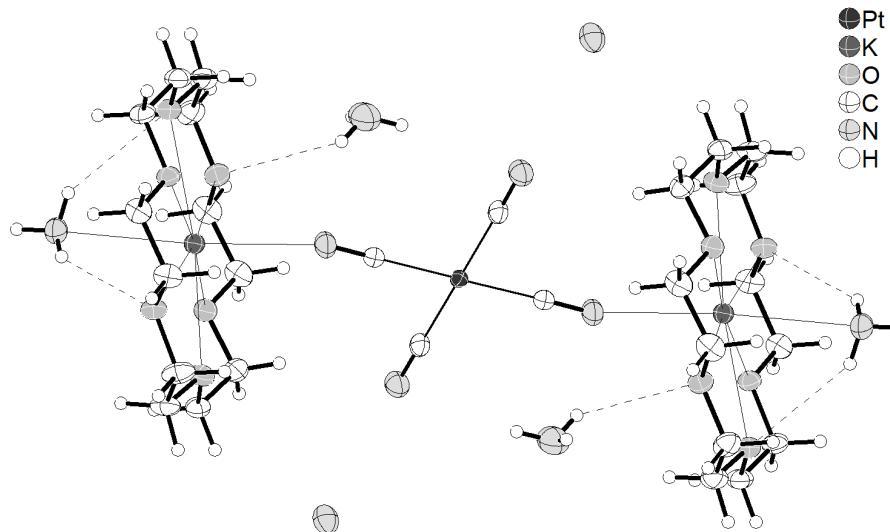
**Abbildung 4.1** – Logische Einheit der Verbindung $[K([18]\text{Krone-6})\text{NH}_3]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4 \text{ NH}_3$

Tabelle 4.2 – Kristallographische Daten zur Verbindung $[K([18]Krone-6)NH_3]_2[Pt(CN)_4] \cdot 4 NH_3$

Summenformel	$C_{28}H_{72}K_2N_{10}PtO_{12}$	$F(000)$	510.0
Molare Masse	1014.21	Kristallgröße/mm ³	$0.462 \times 0.203 \times 0.100$
Temperatur/K	123.00(10)	Strahlung	$MoK\alpha (\lambda = 0.71073)$
Kristallsystem	Triklin	2Θ -Bereich/°	7.144 – 58.792
Raumgruppe	$P\bar{1}$	hkl -Bereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-14 \leq k \leq 14$ $-16 \leq l \leq 15$
a/Å	9.9179(2)	Gemessene Reflexe	49094
b/Å	10.7062(2)	Unabhängige Reflexe	5882, $R_{int} = 0.0279$,
c/Å	11.6341(1)	Daten/Restraints/Parameter	$R_{sigma} = 0.0186$ 5882/0/265
$\alpha/^\circ$	111.615(1)	GooF S	1.097
$\beta/^\circ$	94.978(1)	R-Indizes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0164$, $wR_2 = 0.0401$
$\gamma/^\circ$	93.525(1)	R-Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.0167$, $wR_2 = 0.0402$
Volumen/Å ³	1138.30(3)	$\Delta\rho_{max/min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.73/-0.32
Z	1		
ρ_{calcg}/cm^3	1.462		
$\mu/mm-1$	3.325		

**Abbildung 4.2** – Logische Einheit der Verbindung $[K([18]Krone-6)NH_3]_2[Pt(CN)_4] \cdot 4 NH_3$

4.1.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindungen $[K([18]\text{Krone-6})\text{NH}_3]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4 \text{ NH}_3$ und $[K([18]\text{Krone-6})\text{NH}_3]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 4 \text{ NH}_3$ kristallisieren isostrukturell. Stellvertretend wird nachfolgend die Nickelverbindung beschrieben. Das Komplexanion weist an zwei gegenüberliegenden Cyanido-Liganden je zu einem $[(18)\text{Krone-6})\text{K}(\text{NH}_3)]^+$ -Kationenkomplex einen Kontakt auf. Das Anion ist ideal planar, was durch die Lage des Übergangsmetallatoms auf einem Inversionszentrum bedingt ist. Die Bindungslängen und -winkel, welche im Komplexanion auftreten, sind in der Tabelle 4.3 zusammengefasst und sind gut mit der Literatur vergleichbar (Tabelle 4.4). Neben den Kontakten der Cyanido-Liganden zu Kaliumatomen und den Kalium-Kronenetherkomplexen ist die Struktur der beiden Verbindungen durch Wasserstoffbrückenbindungen dominiert. Die Wasserstoffatome an N3 bilden Kontakte zu zwei Sauerstoffatomen im Kronenethermolekül und zu N5 aus. Zwei Wasserstoffatome an N5 bilden ebenfalls Wasserstoffbrückenbindungen zu je einem Sauerstoffatom in zwei benachbarten Kronenethermolekülen aus (Abbildung 4.3). Dadurch bilden sich unendliche eindimensionale Stränge aus. Winkel und Längen der Ammoniakmoleküle und deren Wasserstoffbrücken sind in der Tabelle 4.5 aufgelistet.

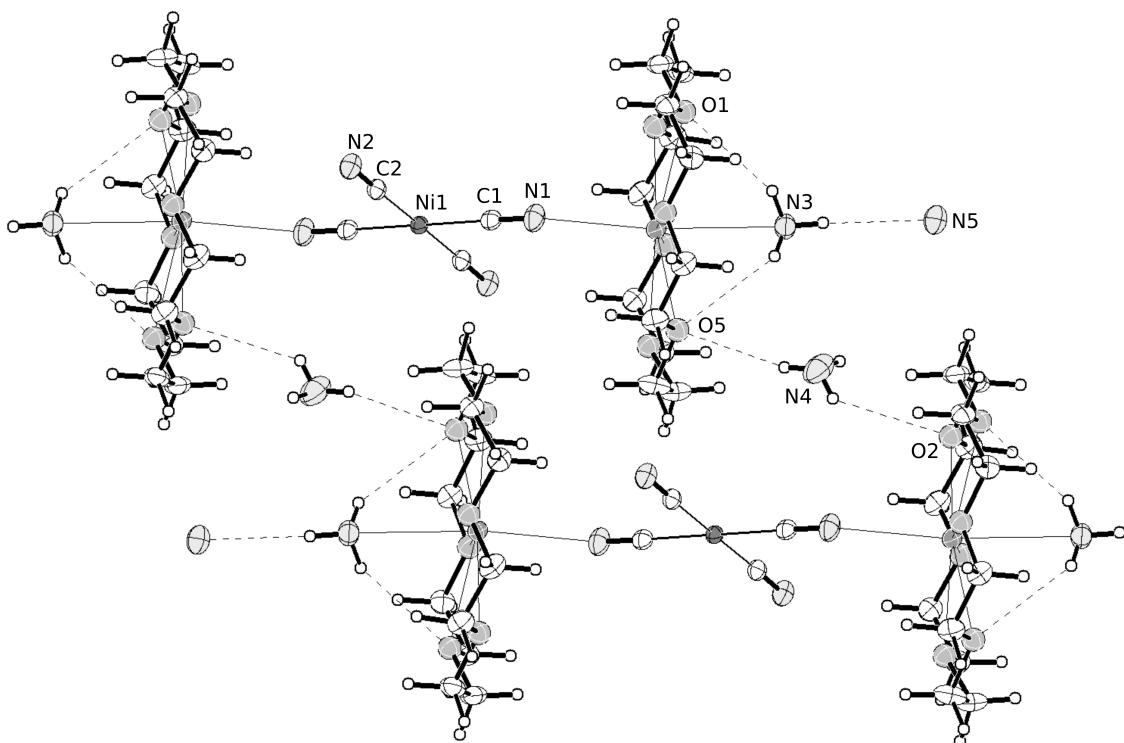


Abbildung 4.3 – Wasserstoffbrückenbindungen in $[K([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4 \text{ NH}_3$

Tabelle 4.3 – Bindungslängen und -winkel in den Komplexanionen $[Ni(CN)_4]^{2-}$ und $[Pt(CN)_4]^{2-}$

Atome	$d[\text{\AA}]$	Atome	Winkel [°]
Ni1–C1	1.8691(16)	Ni1–C1–N1	178.00(16)
Ni1–C2	1.8734(17)	Ni1–C2–N2	178.43(18)
C1–N1	1.147(2)	C2–Ni1–C1	89.57(7), 90.43(7)
C2–N2	1.149(2)		
Pt1–C1	1.9950(16)	Pt1–C1–N1	178.59(15)
Pt1–C2	1.9933(17)	Pt1–C2–N2	178.96(17)
C1–N1	1.147(2)	C2–Pt1–C1	89.59(7), 90.41(7)
C2–N2	1.152(2)		

Tabelle 4.4 – Bindungslängen und -winkel in $K_2[Ni(CN)_4]$ und $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3 H_2O$ [46, 47]

	M–C	C–N	M–C–N	C–M–C
$K_2[Ni(CN)_4]$	1.84 - 1.90 Å	1.11 - 1.15 Å	175 °	88 - 92 °, 180 °
$K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3 H_2O$	1.99 Å	1.16 Å	179 - 180 °	89 - 91 °, 180 °

Tabelle 4.5 – Abstände und Winkel von Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung $[K([18]Krone-6)(NH_3)]_2[Ni(CN)_4] \cdot 4 NH_3$

D–H···A	D–H [Å]	H···A [Å]	D–H···A [°]
N3–H3A–N5	0.85(3)	2.46(3)	176(3)
N3–H3B–O1	0.89(4)	2.61(4)	143(2)
N3–H3C–O5	0.85(3)	2.74(3)	141(3)
N4–H4C–O5	0.83(4)	2.58(4)	161(3)
N4–H4D–O2	0.76(5)	2.72(4)	133(4)
N4–N4E	0.85(4)	–	–

Tabelle 4.6 – Abstände und Winkel von Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung $[K([18]Krone-6)(NH_3)]_2[Pt(CN)_4] \cdot 4 NH_3$

D–H···A	D–H [Å]	H···A [Å]	D–H···A [°]
N3–H3A–N5	0.84(3)	2.45(3)	176(3)
N3–H3B–O1	0.84(4)	2.77(4)	143(2)
N3–H3C–O5	0.83(4)	2.69(3)	141(3)
N4–H4C–O5	0.85(5)	2.67(6)	151(4)
N4–H4D–O2	0.77(6)	2.70(5)	142(4)
N4–N4E	0.89(5)	–	–

4.2 $[K([2.2.2]\text{Kryptand})_2[Pd(CN)_4] \cdot 4\text{NH}_3$ (3)

4.2.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallisation von $[K([2.2.2]\text{Kryptand})_2[Pd(CN)_4] \cdot 4\text{NH}_3$ erfolgte in einem Schlenkrohr. Nach dem Lösen von Kalium (8.6 mg, 0.2 mmol), $K_2[Pd(CN)_4]$ (63.5 mg, 0.2 mmol), [18]Krone-6 (58 mg, 0.2 mmol), [2.2.2]Kryptand (20 mg, 0.1 mmol) und CsSnBi (nominelle Zusammensetzung, 100 mg, 0.2 mmol) in etwa 2 mL flüssigem Ammoniak wurde Gasentwicklung beobachtet und der Ansatz bei -34 °C gelagert. In der farblosen Lösung mit metallisch-schwarzem Bodensatz wurden nach 8 Wochen farblose Kristalle beobachtet, welche röntgenographisch charakterisiert wurden. Die Strukturlösung erfolgte mit SHELXT in der Raumgruppe $P2_1/n$, die Strukturverfeinerung mit SHELXL. Die Wasserstoffatome am Kryptandmolekül wurden mit AFIX 137 erzeugt und mittels Reitermodell verfeinert. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden aus der Differenzfourierkarte der Elektronendichte bestimmt und frei verfeinert. Die Überprüfung mit Platon ergab keine übersehene Symmetrie oder Verzwilligung. Die kristallographischen Daten zu dieser Verbindung sind in Tabelle 4.7 aufgelistet.

Tabelle 4.7 – Kristallographische Daten zur Verbindung $[K([2.2.2]\text{Kryptand})_2[Pd(CN)_4] \cdot 4\text{NH}_3$

Summenformel	$C_{40}H_{84}K_2N_{12}PdO_{12}$	$F(000)$	1176.0
Molare Masse	1109.79	Kristallgröße/mm ³	$0.275 \times 0.247 \times 0.206$
Temperatur/K	123.00(10)	Strahlung	$\text{MoK}_\alpha (\lambda = 0.71073 \text{ \AA})$
Kristallsystem	Monoklin	2Θ -Bereich/°	6.884 – 74.802
Raumgruppe	$P2_1/n$	hkl -Bereich	$-19 \leq h \leq 19$
a/Å	11.4208(1)	Gemessene Reflexe	94900
b/Å	20.2104(1)	Unabhängige Reflexe	$13880, R_{int} = 0.0322,$ $R_{sigma} = 0.0203$
c/Å	12.3814(1)	Daten/Restraints/Parameter	13880/0/328
$\alpha/^\circ$	90	GooF S	1.048
$\beta/^\circ$	107.029(1)	R-Indizes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0242, wR_2 = 0.0598$
$\gamma/^\circ$	90	R-Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.0312, wR_2 = 0.0630$
Volumen/Å ³	2732.56(4)	$\Delta\rho_{max/min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.60/-0.47
Z	2		
$\rho_{calc} g/cm^3$	1.289		
μ/mm^{-1}	0.679		

4.2.2 Strukturbeschreibung

Das Komplexanion (Abbildung 4.4) ist ideal planar, was durch die Lage des Palladiumatoms auf einem Inversionszentrum bedingt ist. Bindungslängen und -winkel des Anions sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst und stimmen gut mit bekannten Strukturen überein, welche das Anion enthalten.[48] Außerdem ist es, trotz keinerlei Kontakte seiner Liganden zu Kaliumatomen, nicht fehlgeordnet. Der Grund dafür sind die Wasserstoffbrückenbindungen, welche die Struktur dominieren. Zwei der Ammoniakmoleküle weisen Kontakte zu gegenüberliegenden Cyanido-Liganden des Komplexanions und benachbarten

Kationen-Kryptand-Komplexen auf. Die zwei restlichen Ammoniakmoleküle haben Kontakte zu den anderen beiden Liganden des Anions, je einem Ammoniakmolekül und zum Kationen-Kryptand-Komplex. Dadurch bildet sich in der gesamten Struktur ein dreidimensionales Netzwerk aus. Abstände und Winkel im Zusammenhang mit diesem Wasserstoffbrückennetzwerk sind in Tabelle 4.10 aufgelistet.

Tabelle 4.8 – Bindungslängen und -winkel im Komplexanion $[Pd(CN)_4]^{2-}$

Atome	$d[\text{\AA}]$	Atome	Winkel [°]
Pd1–C1	2.0005(8)	Pd1–C1–N1	177.77(8)
Pd1–C2	1.9987(8)	Pd1–C2–N2	178.31(8)
C1–N1	1.1550(11)	C2–Pd1–C1	89.70(3), 90.30(3)
C2–N2	1.1545(11)		

Tabelle 4.9 – Bindungslängen und -winkel in $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ und $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ [48]

	M–C	C–N	M–C–N	C–M–C
$K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$	1.98 - 1.99 Å	1.14 - 1.15 Å	177 - 180 °	90 °, 180 °
$K_2[Pd(CN)_4]$	1.98 - 1.99 Å	1.11 - 1.18 Å	180 °	90 °, 180 °

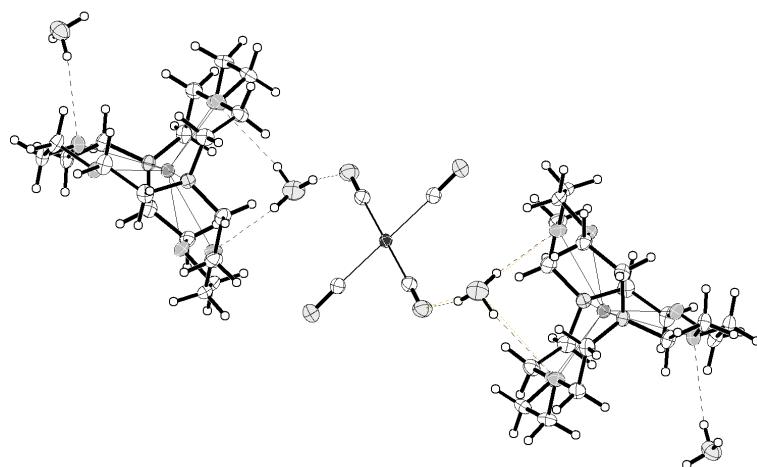


Abbildung 4.4 – Logische Einheit der Verbindung $[K([2.2.2]\text{Kryptand})_2[Pd(CN)_4] \cdot 4 NH_3$

4.3 [(tmeda)Pd(CN)₂] (4)

4.3.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Die Darstellung des Komplexes [(tmeda)Pd(CN)₂] (tmeda = N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin) erfolgt zweistufig entsprechend der Synthese von [(en)Pd(CN)₂].[49] Dazu wird K₂[PdCl₄] (100 mg, 0.31 mmol) in 10 mL entionisiertem Wasser gelöst und unter Rühren tmeda (0.05 mL, 0.33 mmol) zugegeben, wobei sich [(tmeda)PdCl₂] in Form eines gelben Niederschlags bildet. Nach 17 Stunden Lagerung bei 7 °C wird die klare, leicht gelbliche Lösung abfiltriert, der gelbe Feststoff mit kleinen Mengen kaltem entionisiertem Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet (88 mg, 0.3 mmol, 97 %). Der gelbe Feststoff und AgCN (40 mg, 0.3 mmol) werden in 20 mL entionisiertem Wasser suspendiert und 10 Minuten mit Ultraschall behandelt. Die gelbliche Suspension wird anschließend 18 Stunden lang bei 40 °C im Dunkeln gerührt und die leicht bräunliche Lösung vom grau-braunen Feststoff abfiltriert. Durch Kondensation des Wassers in eine Kühlzelle wird [(tmeda)Pd(CN)₂] in Form eines leicht gräulichen Pulvers erhalten (26 mg, 0.09 mmol, 32 %). In dem weißen Pulver sind auch kristalline farblose Plättchen von [(tmeda)Pd(CN)₂] enthalten. Die Röntgenmessung wird bei Raumtemperatur durchgeführt, da bei Kühlung die Kristallqualität dieser Verbindung stark abnimmt. [(tmeda)Pd(CN)₂] kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}2_1m$ mit zwei symmetrieunabhängigen Lagen von Komplexeinheiten (Abbildung 4.5). Durch jede Komplexebene und senkrecht dazu durch die C–C-Bindung der tmeda-Liganden verlaufen Spiegelebenen (Abbildung 4.6). Der Kristall ist ein Inversionszwillling mit einem BASF-Wert von 0.5(2).

4.3.2 Strukturbeschreibung

Die Komplexe sind symmetriegerichtet ideal planar. Der Winkel zwischen den Liganden und Längen von vergleichbaren Bindungen sind sehr ähnlich zum Komplex [(en)Pd(CN)₂] (Tabellen 4.12).

Tabelle 4.10 – Abstände und Winkel von Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung [K([2.2.2]Kryptand)]₂[Pd(CN)₄] · 4 NH₃

D–H···A	D–H [Å]	H···A [Å]	D–H···A [°]
N3–H3C–N2	0.882(17)	2.433(15)	156.5(13)
N3–H3D–O6	0.888(15)	2.433(17)	172.2(14)
N3–H3E–O1	0.832(16)	2.705(19)	168.5(15)
N4–H4C–N3	0.856(15)	2.452(16)	162.9(12)
N4–H4D–N1	0.883(17)	2.472(17)	172.4(14)
N4–N4E–O3	0.888(18)	2.675(17)	163.1(14)

Tabelle 4.11 – Kristallographische Daten zur Verbindung $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{CN})_2]$

Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Pd}$	$F(000)$	552.0
Molare Masse	274.65	Kristallgröße/mm ³	$0.199 \times 0.138 \times 0.017$
Temperatur/K	295.0(6)	Strahlung	$\text{MoK}_\alpha (\lambda = 0.71073 \text{ \AA})$
Kristallsystem	Tetragonal	2Θ -Bereich/°	6.86 – 66.28
Raumgruppe	$P - 42_1m$	hkl -Bereich	$-12 \leq h \leq 12$
a/Å	8.3992(3)		$-10 \leq k \leq 12$
b/Å	8.3992(3)		$-24 \leq l \leq 10$
c/Å	16.1370(8)	Gemessene Reflexe	8139
$\alpha/^\circ$	90	Unabhängige Reflexe	$2331, R_{int} = 0.0271,$ $R_{sigma} = 0.0257$
$\beta/^\circ$	90	Daten/Restraints/Parameter	2331/6/85
$\gamma/^\circ$	90	GooF S	1.070
Volumen/Å ³	1138.41(10)	R-Indizes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0528, wR_2 = 0.1248$
Z	4	R-Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.0690, wR_2 = 0.1372$
ρ_{calcg}/cm^3	1.602	$\Delta\rho_{max/min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.83/-1.73
μ/mm^{-1}	1.595	Flack	0.5(2)

**Abbildung 4.5** – Beide symmetrieeinabhängigen Komplexe in der Struktur von $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{CN})_2]$ dargestellt als logische Einheiten.

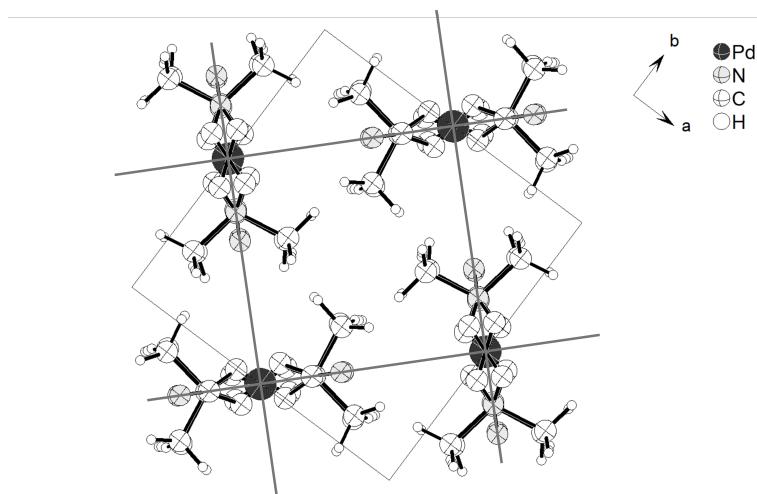


Abbildung 4.6 – Spiegelebenen in der Struktur von $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{CN})_2]$.

Tabelle 4.12 – Bindungslängen (oben) und -winkel (unten) in den Komplexen $[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{CN})_2]$ und $[(\text{en})\text{Pd}(\text{CN})_2]$.[49]

$d[\text{\AA}]$	$(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{CN})_2$	$(\text{en})\text{Pd}(\text{CN})_2$
Pd–N	2.102(9), 2.114(10)	2.063(2), 2.068(2)
Pd–C	1.955(11), 1.959(10)	1.948(3), 1.964(3)
C–N (Cyanid)	1.135(14), 1.143(14)	1.133(4), 1.144(3)
Winkel [°]	$(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{CN})_2$	$(\text{en})\text{Pd}(\text{CN})_2$
N–Pd–C	93.0(4), 93.8(4), 179.2(4), 179.6(4)	93.92(9), 94.11(9), 175.26(10), 176.54(11)
C–Pd–C	86.6(6), 87.8(6)	88.73(10)
N–Pd–N	85.8(5), 86.2(5)	83.10(8)
Pd–C–N	178.0(9), 178.7(11)	175.2(3), 178.5(2)

4.4 Computerchemische Betrachtungen

Die Geometrieeoptimierung der Metallkomplexe wurde stets mit dem Funktional BP86 und dem Basisatz def2-TZVPP durchgeführt. Diese Kombination wird in dieser Arbeit konsistent verwendet, um die Vergleichbarkeit, auch mit nachfolgenden Verbindungen, zu gewährleisten. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel, welche in Tabelle 4.13 aufgelistet sind, passen sehr gut zu den Bindungslängen aus den Einkristallstrukturen. Die ähnliche $M\text{--C}$ -Bindungslänge in den homoleptischen Palladium- und Platinkomplexen ist der f-Block-Kontraktion geschuldet, während diese Bindung im Nickelkomplex kürzer ausfällt. Außerdem sind alle Komplexe nahezu ideal planar.

Tabelle 4.13 – Berechnete Bindungslängen und -winkel in den Komplexen $[M(\text{CN})_4]^{2-}$ ($M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) und $(\text{tmida})\text{Pd}(\text{CN})_2$ (BP86/def2-TZVPP).

Bindung [\AA]/Winkel [$^\circ$]	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[(\text{tmida})\text{Pd}(\text{CN})_2]$
$M\text{--C}$	1.862	1.996	1.998	1.950
Pd–N (Amin)	–	–	–	2.148
C–N (Cyanid)	1.175	1.173	1.173	1.173
$C\text{--}M\text{--}C$	90, 180	90, 180	90, 180	87.9
$M\text{--C--N}$ (Cyanid)	179.7, 179.9	180	179.9, 180	179.5
C–Pd–N (Amin)	–	–	–	178.5

Bei der Bestimmung der Elektronenlokalisierungsfunktion fällt auf, dass die Werte der lokalisierten Elektronendichten in Basin A und B in allen Komplexen auf eine C–N-Einfachbindung und ein freies Elektronenpaar am Stickstoffatom hindeutet. Die Zahl der lokalisierten Elektronen steigt außerdem von der Metall–C-Bindung in Richtung des Stickstoffatoms an, was dem Elektronegativitätsunterschied der beteiligten Elementatome zugeschrieben werden kann. Die ELF-Basins sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Die entlang der Bindungsachse zwischen den C- und N-Atomen der Cyanido-Liganden liegenden Basins sind rotationssymmetrisch. Das weist auf eine formale Dreifachbindung zwischen den Atomen hin.

Um Hinweise auf den Aufbau der Lewis-Valenzstrichformel zu bekommen, werden die Natürlichen Bindungsorbitale berechnet (Zusammenfassung siehe Tabelle 4.15). In sämtlichen Komplexen sind die Zentralatome merklich positiv geladen ($> +0.3$). Im Falle der homoleptischen Komplexe bestehen diese aus jeweils drei Fragmenten ($M(\text{CN})_2$ und zwei CN), der $[(\text{tmida})\text{Pd}(\text{CN})_2]$ -Komplex aus zwei Fragmenten ($\text{Pd}(\text{CN})_2$ und $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2 = \text{tmida}$). Alle Cyanido-Liganden weisen drei C–N-Bindungen und ein sp-hybridisiertes freies Elektronenpaar am Stickstoffatom auf. Ausschließlich in den homoleptischen Komplexen bilden räumlich gegenüberliegende Liganden außerdem C–M–C-Bindungen aus, die jeweils mit vier Elektronen besetzt sind. In allen Komplexen sind die koordinierenden Elektronenpaare der Fragmente, in denen das Zentralatom nicht beteiligt ist, in gegenüberliegende Metall-Kohlenstoff-Antibindungen delokalisiert. Diese Antibindungen werden dadurch mit 0.53 Elektronen für alle homoleptischen Komplexe und mit 0.35 Elektronen im heteroleptischen Komplex besetzt. Alle Cyanido-Liganden sind also mit einem gewissen kovalenten Bindungsanteil an die Metallatome gebunden und weisen

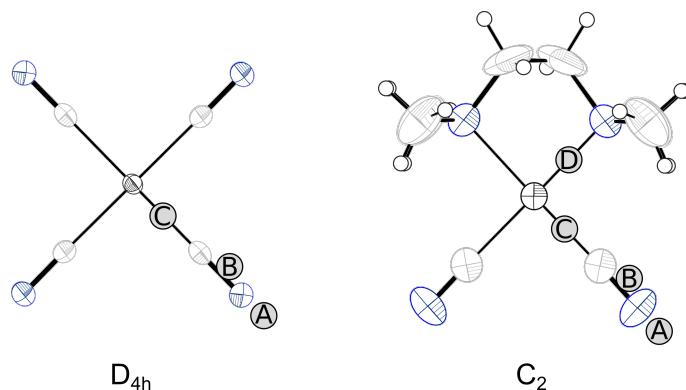


Abbildung 4.7 – Lage ausgewählter Basins in den Verbindungen $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M = \text{Ni, Pd, Pt}$) (links) und $(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{CN})_2$ (rechts)

Tabelle 4.14 – Population (P), Summe der Delokalisierungsindizes (DI), Varianz σ^2 (V) und Lokalisierungsindizes (LI) von ausgewählten ELF-Basins der Komplexe $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M = \text{Ni, Pd, Pt}$) und $(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{CN})_2$. Die Lage der Basins A – D ist an Abbildung 4.7 angelehnt

Verbindung	Basin				
	A	B	C	D	
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	P	3.55	3.72	2.54	–
	DI	2.54	3.09	2.66	–
	V	1.27	1.54	1.33	–
	LI	2.28	2.18	1.21	–
$[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$	P	3.52	3.74	2.48	–
	DI	2.53	3.09	2.60	–
	V	1.26	1.54	1.30	–
	LI	2.26	2.20	1.18	–
$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	P	3.54	3.76	2.49	–
	DI	2.53	3.10	2.64	–
	V	1.27	1.55	1.32	–
	LI	2.27	2.21	1.17	–
$[(\text{tmeda})\text{Pd}(\text{CN})_2]$	P	3.52	3.78	2.44	2.04
	DI	2.54	3.12	2.66	2.23
	V	1.27	1.56	1.33	1.12
	LI	2.25	2.22	1.11	0.92

C–N-Dreifachbindungen auf. Der tmida-Ligand hingegen ist ausschließlich durch Delokalisation der freien Elektronenpaare an seinen Stickstoffatomen an das Metall gebunden.

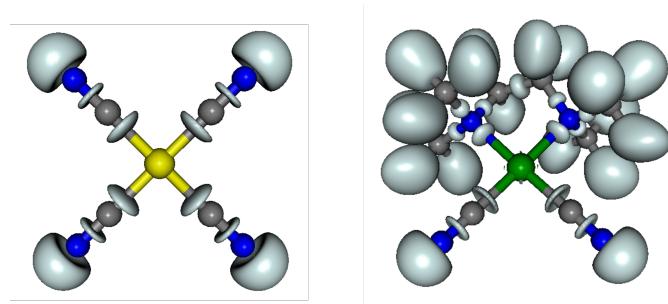


Abbildung 4.8 – Lage ausgewählter Basins in den Verbindungen $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M = Ni, Pd, Pt$) (links) exemplarisch an der Nickelverbindung und $[(tmada)Pd(CN)_2]$ (rechts) bei einem ELF-Wert von $\eta = 0.85$.

Tabelle 4.15 – NBO-Analyse der Verbindungen $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M = Ni, Pd, Pt$) und $[(tmada)Pd(CN)_2]$ im Hinblick auf die Natürliche Populationsanalyse (NPA), sowie Hybridisierung der Elektronenpaare und Anzahl der Bindungen in den Cyanido-Liganden (BD(C–N)) sowie der 3-Zentren-4-Elektronenbindungen (3z-4e-BD) und signifikanten Delokalisationsphänomene.

	NPA(M)	Cyanid	3z-4e-BD	Delokalisation, e^- in BD*
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	+0.36	LP(N) = sp, 3 BD(C–N)	2 C–Ni–C	LP(C) \rightarrow BD*(Ni–C), 0.53
$[Pd(CN)_4]^{2-}$	+0.31	LP(N) = sp, 3 BD(C–N)	2 C–Pd–C	LP(C) \rightarrow BD*(Pd–C), 0.53
$[Pt(CN)_4]^{2-}$	+0.34	LP(N) = sp, 3 BD(C–N)	2 C–Pt–C	LP(C) \rightarrow BD*(Pt–C), 0.53
$[(tmada)Pd(CN)_2]$	+0.48	LP(N) = sp, 3 BD(C–N)	–	LP(N) \rightarrow BD*(Pd–C), 0.34

4.5 Zusammenfassung

Die Bindungslängen und -winkel der beschriebenen und bereits gut untersuchten homoleptischen Komplexe stimmen erwartungsgemäß gut mit der Literatur überein. Das ist auch für den Komplex $[(tmada)Pd(CN)_2]$ der Fall, welcher mit dem ähnlichen Komplex $[(en)Pd(CN)_2]$ verglichen wurde. Durch die Ergänzung der Daten von ELF und NBO können diese Komplexe nun mit ähnlichen Verbindungen in diesem theoretischen Hinblick verglichen werden. Besonders interessant hierbei sind die Einflüsse der Cyanido-Liganden auf die Bindungssituation in den folgenden Komplexen.

5 Darstellung und Charakterisierung von [($\mu,\eta^{2:2}$ -E₂)(Ni(CN)₂)₂]⁴⁻-Komplexen (E = P, As)

5.1 K_xRb_{4-x}[($\mu,\eta^{2:2}$ -P₂)(Ni(CN)₂)₂] · 3 NH₃ (x = 2.1, 2.2) (5)

5.1.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallisation von K_{2.2}Rb_{1.8}[($\mu,\eta^{2:2}$ -P₂)(Ni(CN)₂)₂] · 3 NH₃ erfolgte in einem Schlenkrohr. Nach dem Lösen von Kalium (24 mg, 0.61 mmol), K₂[Ni(CN)₄] (36 mg, 0.15 mmol), Benzo-[18]Krone-6 (94 mg, 0.30 mmol), und Rb₃P₇ (nominelle Zusammensetzung, 142 mg, 0.30 mmol) in etwa 5 mL flüssigem Ammoniak wurde eine sofortige Braunfärbung beobachtet und der Ansatz bei -34 °C gelagert. In der braunen Suspension wurden nach 7 Wochen orange Kristalle von **5** beobachtet. Diese wurden röntgenographisch charakterisiert. Die Strukturlösung erfolgte mit SHELXT in der Raumgruppe C2/m, die Strukturverfeinerung mit SHELXL. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden aus der Differenzfourierkarte der Elektronendichte bestimmt und frei verfeinert. Die Überprüfung mit Platon ergab keine übersehene Symmetrie oder Verzwilligung. Die kristallographischen Daten zu dieser Verbindung sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Die Kristallisation von K_{2.1}Rb_{1.9}[($\mu,\eta^{2:2}$ -P₂)(Ni(CN)₂)₂] · 3 NH₃ erfolgte in einem Schlenkrohr. Nach dem Lösen von Kalium (33 mg, 0.84 mmol), K₂[Ni(CN)₄] (101 mg, 0.42 mmol), Benzo-[18]Krone-6 (111 mg, 0.36 mmol), und Rb₃P₇ (nominelle Zusammensetzung, 100 mg, 0.21 mmol) in etwa 5 mL flüssigem Ammoniak wurde eine sofortige Braunfärbung beobachtet und der Ansatz bei -34 °C gelagert. In der braunen Suspension wurden nach 3 Wochen orange Kristalle von **5** beobachtet. Diese wurden röntgenographisch charakterisiert. Die Strukturlösung erfolgte mit SHELXT in der Raumgruppe C2/m, die Strukturverfeinerung mit SHELXL. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden aus der Differenzfourierkarte der Elektronendichte bestimmt und frei verfeinert. Die Überprüfung mit Platon ergab keine übersehene Symmetrie oder Verzwilligung. Die kristallographischen Daten zu dieser Verbindung sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Die Abweichungen der in der Besetzung der Kalium- und Rubidiumatome dieser Verbindung röhrt möglicherweise von Unterschieden bei der Darstellung und der Charakterisierung mit unterschiedlichen Wellenlängen bei der Einkristallstrukturanalyse her. Es handelt sich um dieselbe Verbindung, weswegen in den nachfolgenden Abbildungen nur K_{2.1}Rb_{1.9}[($\mu,\eta^{2:2}$ -P₂)(Ni(CN)₂)₂] · 3 NH₃ dargestellt wird.

Tabelle 5.1 – Kristallographische Daten zur Verbindung $K_{2.2}Rb_{1.8}[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 3 NH_3$

Summenformel	$C_4H_9K_{1.8}N_7Ni_2P_2Rb_{2.2}$	$F(000)$	1106.0
Molare Masse	574.41	Kristallgröße/mm ³	$0.162 \times 0.104 \times 0.073$
Temperatur/K	123.0(10)	Strahlung	$MoK_\alpha (\lambda = 0.71073 \text{ \AA})$
Kristallsystem	Monoklin	2Θ -Bereich/°	6.546 – 58.464
Raumgruppe	$C2/m$	hkl -Bereich	$-21 \leq h \leq 21$
a/Å	16.3553(8)		$-10 \leq k \leq 10$
b/Å	8.1358(4)		$-16 \leq l \leq 16$
c/Å	13.0818(7)	Gemessene Reflexe	9945
$\alpha/^\circ$	90	Unabhängige Reflexe	$2257, R_{int} = 0.0534,$ $R_{sigma} = 0.0514$
$\beta/^\circ$	96.123(4)	Daten/Restraints/Parameter	2257/0/127
$\gamma/^\circ$	90	GooF S	1.052
Volumen/Å ³	1730.78(15)	R-Indizes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0411, wR_2 = 0.0824$
Z	4	R-Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.0659, wR_2 = 0.0902$
$\rho_{calc} g/cm^3$	2.204		
μ/mm^{-1}	7.913	$\Delta\rho_{max/min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.23/-0.67

5.1.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Struktur beinhaltet ein halbes Komplexanion mit einem Phosphoratom und je zwei Nickelatomen und zwei Cyanido-Liganden. Die P–P-Bindungslänge mit etwa 2.1 Å und die Ni–P–Bindungslängen mit etwa 2.2 Å stimmen gut mit bereits bekannten, vergleichbaren Literaturverbindungen überein (siehe Tabelle 5.3).[50, 51] Einzig der Diederwinkel Ni–P–P–Ni ist in den

Tabelle 5.2 – Kristallographische Daten zur Verbindung $K_{2.1}Rb_{1.9}[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 3 NH_3$

Summenformel	$C_4H_9K_{1.9}N_7Ni_2P_2Rb_{2.1}$	$F(000)$	1127.0
Molare Masse	588.32	Kristallgröße/mm ³	$0.1084 \times 0.037 \times 0.0334$
Temperatur/K	123.0(10)	Strahlung	$CuK_\alpha (\lambda = 1.54184 \text{ \AA})$
Kristallsystem	Monoklin	2Θ -Bereich/°	6.86 – 66.28
Raumgruppe	$C2/m$	hkl -Bereich	$-13 \leq h \leq 19$
a/Å	16.4341(11)		$-8 \leq k \leq 9$
b/Å	8.1621(5)		$-14 \leq l \leq 15$
c/Å	13.1442(8)	Gemessene Reflexe	4212
$\alpha/^\circ$	90	Unabhängige Reflexe	$1653, R_{int} = 0.0220,$ $R_{sigma} = 0.0234$
$\beta/^\circ$	96.009(5)	Daten/Restraints/Parameter	1653/0/126
$\gamma/^\circ$	90	GooF S	1.067
Volumen/Å ³	1753.43(19)	R-Indizes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0277, wR_2 = 0.0677$
Z	4	R-Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.0326, wR_2 = 0.0700$
$\rho_{calc} g/cm^3$	2.229		
μ/mm^{-1}	15.466	$\Delta\rho_{max/min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.19/-0.51

bereits bekannten Verbindungen größer, was den sterisch anspruchsvolleren Liganden und der fehlenden Koordination an den Alkalimetallatomen geschuldet ist (siehe Tabelle 5.4). Die Geometrie des Komplexanions wird in Abschnitt 5.5 zu quantenchemischen Rechnungen genauer betrachtet.

Tabelle 5.3 – Ausgewählte Bindungsabstände im Komplexanion $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2]$ und vergleichbare Bindungsabstände in den Komplexen $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(iPr_2Im)_2)_2]$ (iPr_2Im = Diisopropylimidazolium) und $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(depe))_2]$ ($depe$ = 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan).[50, 51]

	$d[\text{\AA}]$	$[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(iPr_2Im)_2)_2]$	$[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(depe))_2]$
P1–P1	2.091(2)	2.0906(8)	2.121(6)
P1–Ni1	2.2414(12)	2.2354(7) - 2.2648(8)	2.231(5) - 2.238(5)
P1–Ni2	2.2451(12)		
Ni1–C1	1.877(4)	1.893(2) - 1.926(2)	
Ni2–C2	1.871(4)		
C1–N1	1.161(5)		
C2–N2	1.157(5)		

Eine Formeleinheit des Komplexanions wird von 14 Alkalimetallatomen umgeben. Die Kontakte beschränken sich dabei auf die Stickstoffatome der Cyanido-Liganden und die Atome der P_2 -Hantel, wie in Abbildung 5.2 dargestellt ist. Zwei der 4 symmetrieeunabhängigen Positionen der Alkalimetallatome weisen eine Fehlbesetzung auf ($K_1 : Rb_1 = 0.6 : 0.4$; $K_2 : Rb_2 = 0.3 : 0.7$). Die Koordinationszahl aller Al-

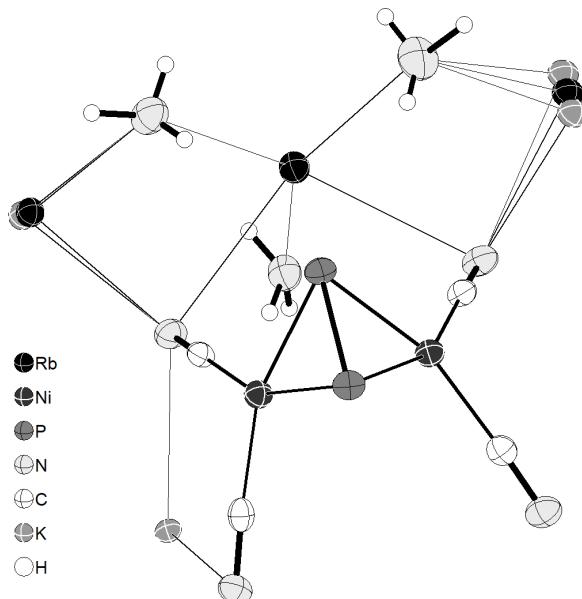


Abbildung 5.1 – logische Einheit der Verbindung $K_{2.1}Rb_{1.9}[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 3 NH_3$ mit Fehlordnung auf den Alkalimetallpositionen.

kalimetallatome ist $KoZ = 7$. Auffallend ist dabei, dass das Atom K3 Kontakte zu den Kohlenstoffatomen von zwei Cyanido-Liganden statt zu deren Stickstoffatomen aufweist. Außerdem ist bei der Koordination der Alkalimetallatome die Verbrückung benachbarter Cyanido-Liganden des Komplexanions zu bemerken. Die Abstände der Alkalimetallatome zum Komplexanion und den Ammoniakmolekülen sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Die Cyanido-Liganden sind dadurch aus der idealen planaren Koordinationssphäre zur Komplexmitte hin ausgelenkt und ein Faltungswinkel $Ni-P-P-Ni$ von $86.87(5)^\circ$ entsteht.

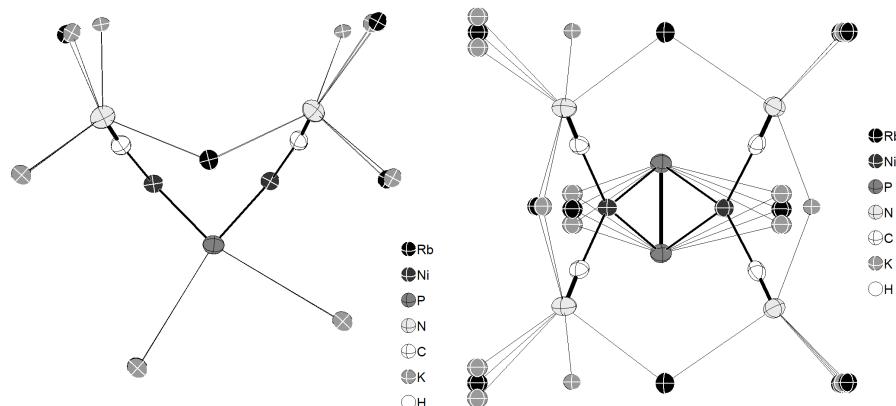


Abbildung 5.2 – Alkalimetallpositionen mit direktem Kontakt zum $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ -Anion mit Blickrichtung von seitlich (links) und oben (rechts) auf den Komplex.

Insgesamt entsteht durch die Verbrückung der Alkalimetallatome durch Koordinationen von Komplexanionen und Ammoniakmolekülen eine dreidimensional ausgedehnte Struktur, wie in Abbildung 5.3 dargestellt ist.

Tabelle 5.4 – Ausgewählte Bindungswinkel, Faltungswinkel und Auslenkung der Cyanido-Liganden aus der planaren Ebene im Komplexanion $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2]$ und Vergleichswerte in den Komplexen $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(iPr_2Im)_2)_2]$ (iPr_2Im = Diisopropylimidazolium) und $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(depe))_2]$ ($depe$ = 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan).[50, 51].

	Winkel [°]	Radius et al.	Schäfer et al.
P1–Ni1–P1	55.62(5)		
P1–Ni2–P1	55.52(6)	55.36(3), 55.39(2)	56.7(2)
C1–Ni1–C1	103.2(2)		
C2–Ni2–C2	101.1(2)	101.20(8), 101.82(8)	
Ni1–P1–P1–Ni2	86.87(5)	102.951	95.4, 98.3
C1–Ni1–C1/P1–Ni1–P1	7.24(12)		
C2–Ni2–C2/P1–Ni2–P1	5.09(18)		

Tabelle 5.5 – Ausgewählte Abstände von Alkalimetallatomen zum Komplexanion $[(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)(Ni(CN)_2)_2]$ (links) und zu Stickstoffatomen von Ammoniakmolekülen (rechts)

	$d[\text{\AA}]$		$d[\text{\AA}]$
N1-K1	3.00(3)	N3-K2	3.066(11)
	2.99(3)	N3-Rb2	3.033(6)
N1-Rb1	3.090(17)	N3-Rb3	3.252(6)
	2.932(17)	N4-K1	3.05(3)
N1-K3	3.059(3)	N4-Rb1	2.93(2)
	3.725(3)	N4-Rb3	3.304(6)
C1-K3	3.307(4)	N5-K1	3.41(3)
N1-Rb3	3.205(3)	N5-Rb1	3.55(2)
N2-K1	3.10(2)	N5-K3	2.910(5)
N2-Rb1	3.115(14)	N5-Rb3	3.157(5)
N2-K2	2.727(12)		
	3.161(14)		
N2-Rb2	2.936(4)		
N2-K3	2.783(3)		
N2-Rb3	3.224(3)		
P1-K2	3.444(9)		
	3.656(10)		
P1-Rb2	3.5216(16)		

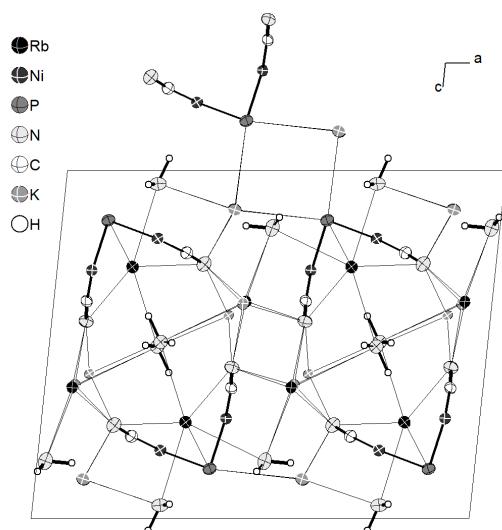


Abbildung 5.3 – Elementarzelle von 5 entlang der kristallographischen b-Achse.

5.2 [K([2.2.2]-Kryptand)]K₃[($\mu,\eta^{2:2}$ -P₂)(Ni(CN)₂)₂] · 5 NH₃ (6)

5.2.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallisation von [K([2.2.2]-Kryptand)]K₃[($\mu,\eta^{2:2}$ -P₂)(Ni(CN)₂)₂] · 5 NH₃ erfolgte in einem Schlenkrohr. Nach dem Lösen von Kalium (24 mg, 0.61 mmol), K₂[Ni(CN)₄] (36 mg, 0.15 mmol), Benzo-[18]Krone-6 (94 mg, 0.30 mmol), [2.2.2]-Kryptand (113 mg, 0.30 mmol), und K₃P₇ (nominelle Zusammensetzung, 100 mg, 0.30 mmol) in etwa 5 mL flüssigem Ammoniak wurde eine sofortige Braunfärbung beobachtet und der Ansatz bei -34 °C gelagert. In der braunen Suspension wurden nach 7 Monaten orange Kristalle von **6** beobachtet. Diese wurden röntgenographisch charakterisiert. Die Messung erfolgte an einem Gerät mit MoK_α-Strahlung der Wellenlänge 0.71073 Å, die Strukturlösung erfolgte mit SHELXT in der Raumgruppe P₂₁/c, die Strukturverfeinerung mit SHELXL. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten nicht lokalisiert werden. Die Fehlordnung des Kryptandmoleküls (Besetzung 0.505(4):0.495(4)) konnte unter Zuhilfenahme von Constraints gelöst werden. Die Überprüfung mit Platon ergab keine übersehene Symmetrie oder Verzwilligung. Die kristallographischen Daten zu dieser Verbindung sind in Tabelle 5.6 aufgelistet.

Tabelle 5.6 – Kristallographische Daten zur Verbindung (K([2.2.2]-crypt))K₃[($\mu,\eta^{2:2}$ -P₂)(Ni(CN)₂)₂] · 5 NH₃

Summenformel	C ₂₂ H ₅₁ K ₄ N ₁₁ Ni ₂ O ₆ P ₂	F(000)	1880.0
Molare Masse	901.49	Kristallgröße/mm ³	0.265 × 0.2523 × 0.0787
Temperatur/K	123.01(10)	Strahlung	MoK _α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Kristallsystem	Monoklin	2Θ-Bereich/°	6.018 – 54.202
Raumgruppe	P ₂ ₁ /c	hkl-Bereich	-23 ≤ h ≤ 23 -19 ≤ k ≤ 19 -18 ≤ l ≤ 18
a/Å	18.3300(3)	Gemessene Reflexe	80432
b/Å	15.4148(3)	Unabhängige Reflexe	8795, $R_{int} = 0.0421$, $R_{sigma} = 0.0219$
c/Å	14.3256(3)	Daten/Restraints/Parameter	8795/6/597
$\alpha/^\circ$	90	GooF S	1.204
$\beta/^\circ$	98.680(2)	R-Indizes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0674$, $wR_2 = 0.1785$
$\gamma/^\circ$	90	R-Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.0718$, $wR_2 = 0.1842$
Volumen/Å ³	4001.38(13)	$\Delta\rho_{max/min} / e \cdot \text{Å}^{-3}$	1.21/-0.75
Z	4		
ρ_{calc} g/cm ³	1.496		
μ/mm^{-1}	1.485		

5.2.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit (siehe Abbildung 5.4) der Struktur besteht aus einem zweikernigen Komplexanion, einem Kryptand-Kalium-Komplex, drei Kaliumatomen und 5 Ammoniakmolekülen. Der P–P-Abstand beträgt 2.092(2) Å, die Ni–P-Abstände liegen zwischen 2.2254(17) Å und 2.2499(18) Å (siehe Tabelle 5.7). Das Komplexanion weist einen Faltungswinkel von 97.86(8)° und P–Ni–P-Winkel von 55.7° auf (siehe Tabelle 5.8). Diese Atomabstände und Bindungswinkel stimmen gut mit bereits bekannten, verwandten Verbindungen überein.[50, 51]

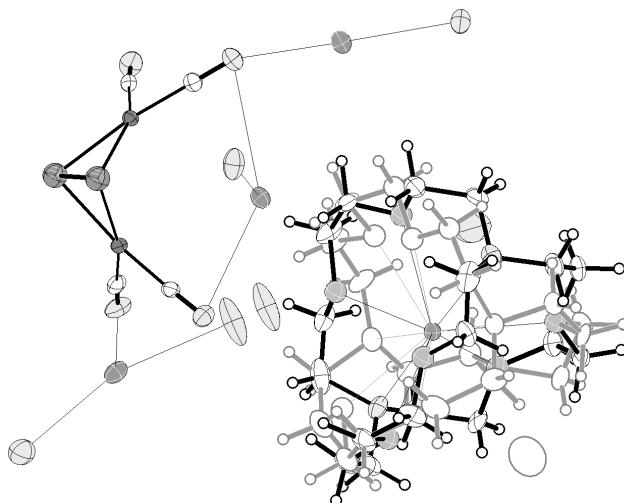


Abbildung 5.4 – Asymmetrische Einheit der Verbindung $(K([2.2.2]-\text{crypt}))K_3[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 5 NH_3$. Die weniger besetzte Komponente des fehlgeordneten Kryptand-Moleküls und des benachbarten Ammoniakmoleküls ist grau umrandet dargestellt

Der zweikernige Komplex ist von 8 Kaliumatomen umgeben. Von diesen weist die eine Hälfte nur je einen Kontakt zu Cyanido-Liganden eines Komplexanions auf, die andere Hälfte hat Kontakte zu je zwei benachbarten Cyanido-Liganden eines Komplexanions, wie in Abbildung 5.5 zu erkennen ist. Im Gegensatz zu **5** sind hier keine Kontakte der P_2 -Hantel zu Kaliumatomen vorhanden.

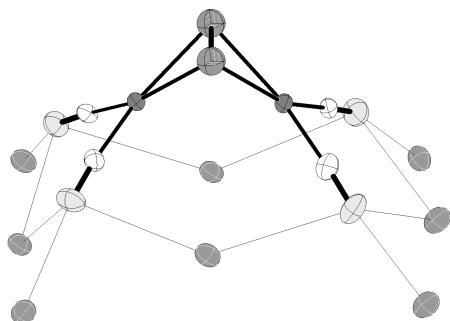


Abbildung 5.5 – Umgebung des $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ -Anions mit Kaliumatomen.

Tabelle 5.7 – Ausgewählte Bindungsabstände im Komplexanion $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ und vergleichbare Bindungsabstände in den Komplexen $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(iPr_2Im)_2)_2]$ (iPr_2Im = Diisopropylimidazolium) und $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(depe))_2]$ ($depe$ = 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan) [50, 51]

	$d[\text{\AA}]$	$[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(iPr_2Im)_2)_2]$	$[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(depe))_2]$
P1–P2	2.092(2)	2.0906(8)	2.121(6)
P1–Ni1	2.2499(18)		
P1–Ni2	2.2324(17)		
P2–Ni1	2.2254(17)	2.2354(7) - 2.2648(8)	2.231(5) - 2.238(5)
P2–Ni2	2.2453(18)		
Ni1–C1	1.872(6)		
Ni1–C2	1.874(7)		
Ni2–C3	1.871(7)	1.893(2) - 1.926(2)	
Ni2–C4	1.874(7)		
C1–N1	1.157(8)		
C2–N2	1.152(9)		
C3–N3	1.162(9)		
C4–N4	1.157(9)		

Tabelle 5.8 – Ausgewählte Bindungswinkel und Faltungswinkel im $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ -Anion und Vergleichswerte in den Komplexen $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(iPr_2Im)_2)_2]$ (iPr_2Im = Diisopropylimidazolium) und $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(depe))_2]$ ($depe$ = 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan). [50, 51].

	Winkel [$^{\circ}$]	Radius et al.	Schäfer et al.
P1–Ni1–P1	55.74(6)		
P1–Ni2–P1	55.71(6)	55.36(3), 55.39(2)	56.7(2)
C1–Ni1–C1	102.4(3)		
C2–Ni2–C2	102.9(3)	101.20(8), 101.82(8)	
Ni1–P1–P1–Ni2	97.86(8)	102.951	95.4, 98.3

Insgesamt bilden von Kryptand-Molekülen koordinierte Kaliumatome Schichten parallel zur $b\text{-}c$ -Ebene aus. Zwischen diesen Schichten bilden die restlichen Kaliumatome mit Komplexanionen ebenfalls zweidimensionale Schichten aus (siehe Abbildung 5.6). In diesen Schichten sättigen Ammoniakmoleküle die Koordinationssphären der Kaliumatome ab, sodass sich an diesen Koordinationszahlen zwischen fünf und sieben ergeben. Zwischen den Schichten sind keine koordinativen Kontakte erkennbar, sodass sich die Wechselwirkung auf elektrostatische Anziehung zwischen den Ionen beschränkt.

Tabelle 5.9 – Ausgewählte Abstände von Alkalimetallatomen zum Komplexanion $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2]$ und zu Stickstoffatomen von Ammoniakmolekülen.

	$d[\text{\AA}]$		$d[\text{\AA}]$		$d[\text{\AA}]$
N1–K1	2.798(6)	N4–K3	3.308(7)	N11b–K4	2.991(11)
N1–K2	3.006(6)	N5–K2	2.821(7)	O1–K4	2.880(5)
	3.314(6)	N5–K3	3.151(7)	O2–K4	2.881(5)
N2–K1	3.038(7)	N6–K1	2.999(7)	O3a–K4	2.788(9)
N2–K2	3.093(7)	N6–K2	3.384(7)	O3b–K4	2.83(1)
N2–K3	2.768(6)	N7–K3	2.949(8)	O4a–K4	2.815(10)
N3–K1	3.107(7)	N8a–K3	2.993(8)	O4b–K4	2.837(10)
N3–K3	2.958(6)	N8b–K3	3.91(8)	O5a–K4	2.821(10)
	2.843(6)	N10a–K4	2.971(11)	O5b–K4	2.846(9)
N4–K1	2.770(6)	N10b–K4	2.999(11)	O6a–K4	2.781(9)
N4–K2	3.168(7)	N11a–K4	2.993(11)	O6b–K4	2.832(9)

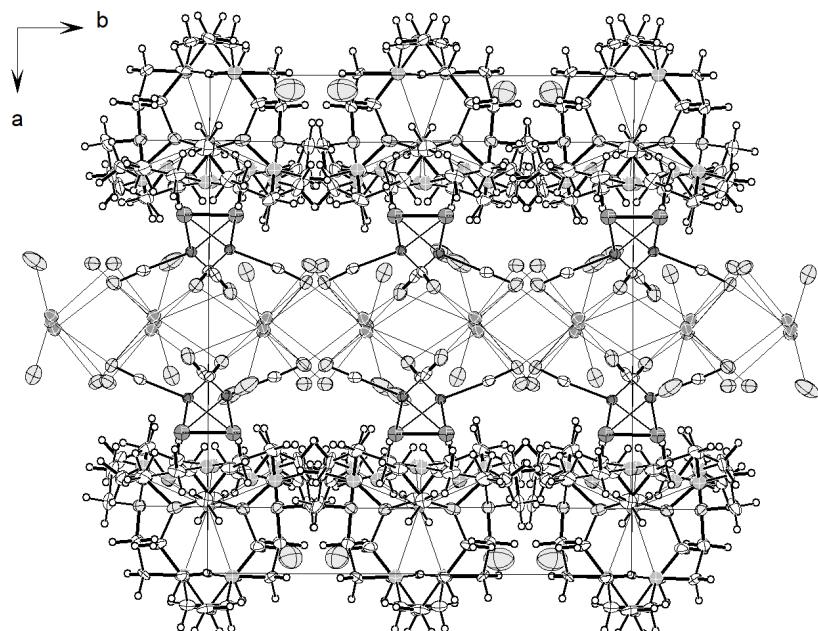


Abbildung 5.6 – Elementarzelle von $(K([2.2.2]-\text{crypt}))K_3[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 5 NH_3$ in Richtung der c -Achse.

5.3 $K_6(OH)_2[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 7 NH_3$ (7)

5.3.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallisation von $K_6(OH)_2[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 7 NH_3$ erfolgte in einem Schlenkrohr. Nach dem Lösen von Kalium (7 mg, 0.2 mmol), $K_2[Ni(CN)_4]$ (22 mg, 0.1 mmol) und K_3As_7 (nominelle Zusammensetzung, 58 mg, 0.1 mmol) in etwa 5 mL flüssigem Ammoniak wurde eine sofortige Braunfärbung beobachtet und der Ansatz bei -34 °C gelagert. In der braunen Suspension wurden nach 12 Wochen orange Kristalle beobachtet, welche röntgenographisch charakterisiert wurden. Die Messung erfolgte an einem Gerät mit MoK α -Strahlung der Wellenlänge 0.71073 Å, die Strukturlösung erfolgte mit SHELXT in der Raumgruppe *Pnma*, die Strukturverfeinerung mit SHELXL. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten nicht lokalisiert werden. Die Wasserstoffatome der Hydroxid-Ionen konnten in der Differenzfourier-Karte lokalisiert werden, jedoch mussten die Koordinaten des H1-Atoms und der isotrope Auslenkungsparameter des H2-Atoms fixiert werden, da eine Verfeinerung sonst nicht möglich war. Die kristallographischen Daten zu dieser Verbindung sind in Tabelle 5.10 aufgelistet.

Tabelle 5.10 – Kristallographische Daten zur Verbindung $K_6(OH)_2[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 7 NH_3$

Summenformel	$As_2C_4K_6N_{11}Ni_2O_2H_{23}$	$F(000)$	1504.0
Molare Masse	759.19	Kristallgröße/mm ³	$0.3699 \times 0.3092 \times 0.2648$
Temperatur/K	123.01(10)	Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Kristallsystem	Orthorhombisch	2Θ-Bereich/°	5.846 – 55.754
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>hkl</i> -Bereich	$-33 \leq h \leq 33$
a/Å	25.1670(6)		$-13 \leq k \leq 14$
b/Å	10.6805(2)		$-12 \leq l \leq 12$
c/Å	9.8784(2)	Gemessene Reflexe	91938
$\alpha/^\circ$	90	Unabhängige Reflexe	$3315, R_{int} = 0.0668,$
$\beta/^\circ$	90		$R_{sigma} = 0.0191$
$\gamma/^\circ$	90	Daten/Restraints/Parameter	3315/0/161
Volumen/Å ³	2655.28(10)	GoOF S	1.252
Z	4	R-Indizes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0708, wR_2 = 0.1679$
ρ_{calcg}/cm^3	1.899	R-Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.0733, wR_2 = 0.1689$
μ/mm^{-1}	4.854	$\Delta\rho_{max/min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.69/-2.16

5.3.2 Strukturbeschreibung

Die in Abbildung 5.7 dargestellte Formeleinheit der Verbindung besteht aus der doppelten asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur, welche in Bezug auf das Komplexanion die beiden Arsenatome des Komplexes sowie ein Nickelatom mit seinen beiden Cyanido-Liganden enthält. Die Abstände und Winkel mit Beteiligung der Arsenatome stimmen gut mit dem von Graßl gefundenen Komplex überein (Tabellen 5.11 und 5.12).[16] Der Faltungswinkel weicht mit $99.13(4)^\circ$ deutlich von der bereits bekannten Verbindung ab. Das röhrt daher, dass hier keine direkten Kontakte der benachbarten $(Ni(CN)_2)$ -Einheiten über Kaliumatome vorhanden sind, sondern über direkte Kontakte dieser Einheiten zu den Kaliumatomen ($d \lesssim 3 \text{ \AA}$) der Komplex aufgefaltet wird, was an den Cyanido-Liganden ersichtlich ist. Diese werden aus der idealen Koordinationsebene nach außen gebogen (Abbildung 5.8). Auch der kleinere Winkel zwischen den Cyanido-Liganden am Nickelatom im Vergleich zur Verbindung von Graßl lässt sich dadurch erklären.

Tabelle 5.11 – Ausgewählte Bindungsabstände im Komplexanion $[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ und vergleichbare Bindungsabstände des Komplexes in $[(K_{0.7}Rb_{0.3})([18]\text{Krone-6})(NH_3)_{1.5}]K(K_{0.14}Rb_{0.86})(K_{0.33}Rb_{0.67})[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 3.5 NH_3$.[16]

	$d[\text{\AA}]$	Graßl
As1–As2	2.3229(18)	2.3074(11)
As1–Ni1	2.3387(13)	2.3417(12) - 2.3499(12)
As2–Ni1	2.3323(13)	
Ni1–C1	1.863(8)	
Ni1–C2	1.877(8)	1.856(8) - 1.872(8)
C1–N1	1.157(11)	
C2–N2	1.149(11)	1.161(10) - 1.175(10)

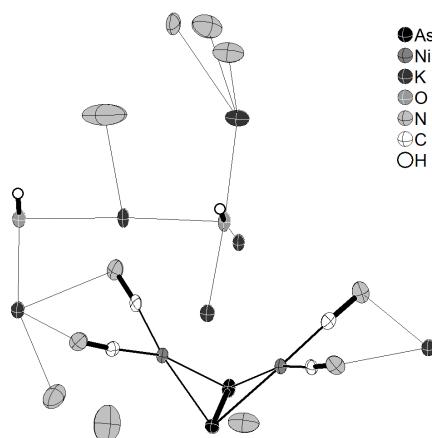


Abbildung 5.7 – Formeleinheit der Verbindung $K_6(OH)_2[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 7 NH_3$.

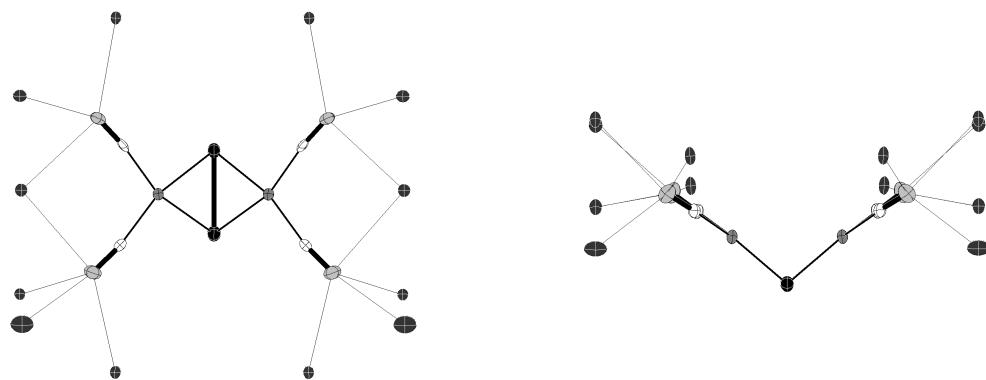


Abbildung 5.8 – Umgebung des $[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2]^{4-}$ -Ions mit Kaliumatomen von oben (links) und seitlich (rechts)

Tabelle 5.12 – Ausgewählte Bindungswinkel und Faltungswinkel im $[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2]^{4-}$ -Anion und Vergleichswerte in $[(\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3})([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_{1.5}] \text{K}(\text{K}_{0.14}\text{Rb}_{0.86})(\text{K}_{0.33}\text{Rb}_{0.67})[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2] \cdot 3.5 \text{ NH}_3$.[16]

	Winkel [$^\circ$]	Graßl
As1–Ni1–As1	59.64(5)	58.89(6), 59.02(6)
C1–Ni1–C1	96.9(3)	100.2(6), 103.8(6)
Ni1–As1–As2–Ni1	99.13(4)	94.73(6)

Die Ladungen der insgesamt sechs Kaliumatome der Formeleinheit werden neben dem Komplexanion durch zwei Hydroxidionen ausgeglichen. Diese sind typisch quadratisch pyramidal von Kaliumatomen umgeben, wie zum Beispiel aus der Verbindung $\text{Cs}_5\text{Sn}_9(\text{OH}) \cdot 4 \text{ NH}_3$ bekannt ist.[52]

Tabelle 5.13 – Ausgewählte Abstände von Alkalimetallatomen zum Komplexanion $[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2]$, zu Sauerstoffatomen der Hydroxidionen und zu Stickstoffatomen von Ammoniakmolekülen.

	$d[\text{\AA}]$		$d[\text{\AA}]$		$d[\text{\AA}]$
K1–N1	2.976(8)	K3–N1	2.9828(8)	K4–N3	2.901(12)
K1–O1	2.740(9)	K3–N2	3.046(8)	K4–O1	2.6562(17)
K1–O2	2.777(8)	K3–N5	2.960(18)	K4–O2	2.7055(19)
K2–N1	3.371(8)	K3–O2	2.580(9)	K5–N2	2.944(8)
K2–N2	2.927(8)	K4–N1	2.873(7)	K5–N4	2.907(14)
K2–O1	2.613(8)		3.176(8)	K5–N7b	2.961(19)
K2–O2	2.783(8)	K4–N2	2.989(8)	K5–O1	2.726(9)

Alle quadratischen Pyramiden sind an den Grundflächen mit benachbarten Pyramiden eckenverknüpft.

Dadurch bildet sich ein zweidimensionales Netzwerk aus, welches in Abbildung 5.9 dargestellt ist. Die Flächen der Schichten werden durch Ammoniakmoleküle und Komplexanionen abgesättigt.

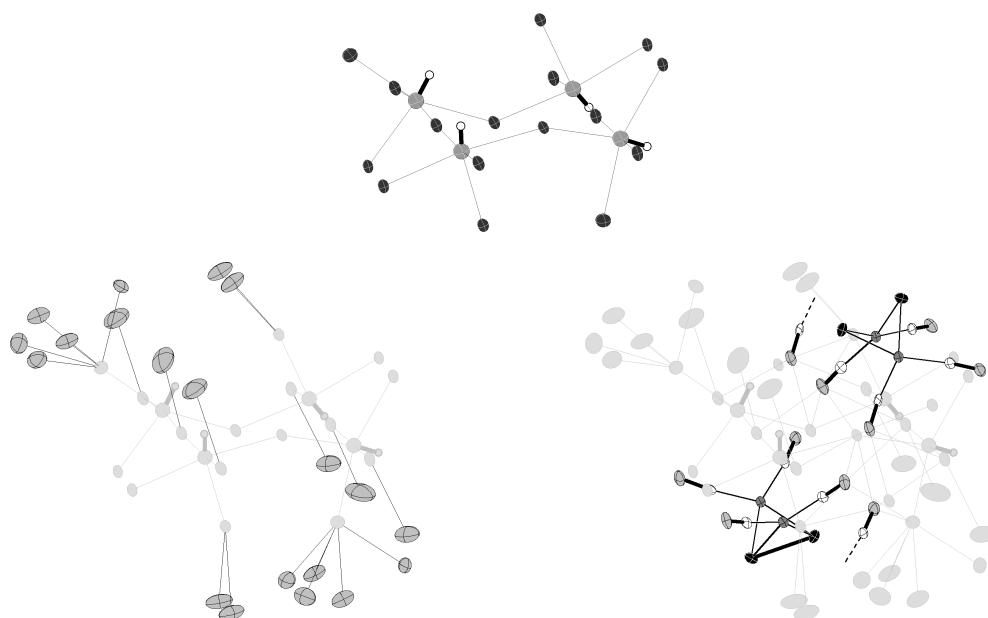


Abbildung 5.9 – Zweidimensionales Netzwerk aus $K_6(OH)$ -Einheiten (oben). Absättigung des Netzwerk durch Ammoniakmoleküle (links) und Komplexanionen (rechts). Die Kaliumatome und Hydroxidionen (links) sowie zusätzlich die Ammoniakmoleküle (rechts) sind zur besseren Übersicht ausgegraut.

Die besprochenen Schichten liegen in der Kristallstruktur parallel zur b-c-Ebene vor. Zwischen diesen Schichten befinden sich ausschließlich Ammoniakmoleküle (Abbildung 5.10). Der Einfluss von Wasserstoff-Brückenbindungen kann nicht diskutiert werden, da eine Verfeinerung der Wasserstoffatome nicht möglich war.

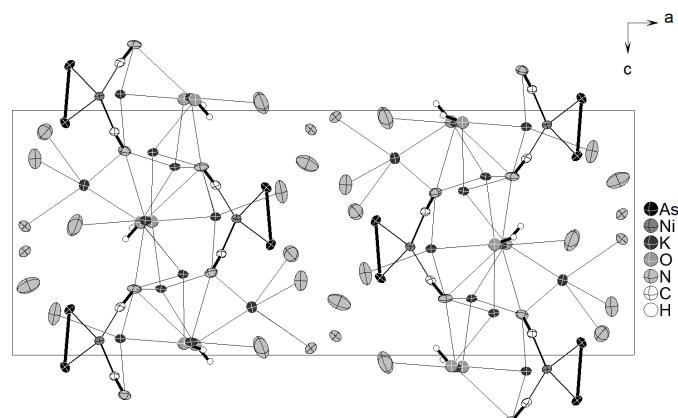


Abbildung 5.10 – Elementarzelle der Verbindung 7 mit Blickrichtung entlang der b-Achse.

5.4 $K_{2.2}Rb_{2.8}[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2] \cdot 5 \text{NH}_3$ (8)

5.4.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallisation von $K_{2.2}Rb_{2.8}[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2] \cdot 5 \text{NH}_3$ erfolgte in einem Schlenkrohr. Nach dem Lösen von Rubidium (27 mg, 0.32 mmol), $K_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (38 mg, 0.16 mmol), [2.2.2]-Kryptand (82 mg, 0.22 mmol) und $K_3\text{As}_7$ (nominelle Zusammensetzung, 100 mg, 0.16 mmol) in etwa 5 mL flüssigem Ammoniak wurde eine sofortige Braunfärbung beobachtet und der Ansatz bei -34 °C gelagert. In der braunen Suspension wurden nach 6 Monaten orange Kristalle beobachtet, welche röntgenographisch charakterisiert wurden. Die Messung erfolgte an einem Gerät mit MoK α -Strahlung der Wellenlänge 0.71073 Å, die Strukturlösung erfolgte mit SHELXT in der Raumgruppe $P\bar{1}$, die Strukturverfeinerung mit SHELXL. Die Atome K3/Rb3 wurden mittels Constraint auf dieselbe Position verfeinert. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten nicht lokalisiert werden. Die kristallographischen Daten zu dieser Verbindung sind in Tabelle 5.14 aufgelistet.

Tabelle 5.14 – Kristallographische Daten zur Verbindung $K_{2.2}Rb_{2.8}[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2] \cdot 5 \text{NH}_3$.

Summenformel	$\text{As}_2\text{C}_4\text{K}_{2.2}\text{N}_9\text{Ni}_2\text{Rb}_{1.8}\text{H}_{15}$	$F(000)$	634.0
Molare Masse	696.31	Kristallgröße/mm ³	$0.2174 \times 0.1392 \times 0.1126$
Temperatur/K	122.99(12)	Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Kristallsystem	Triklin	2Θ-Bereich/°	7.092 – 64.73
Raumgruppe	$P\bar{1}$	hkl -Bereich	$-11 \leq h \leq 12$
a/Å	8.2328(4)		$-13 \leq k \leq 13$
b/Å	9.1643(5)		$-22 \leq l \leq 21$
c/Å	14.7146(4)	Gemessene Reflexe	16633
$\alpha/^\circ$	84.169(3)	Unabhängige Reflexe	6482, $R_{int} = 0.0442$,
$\beta/^\circ$	87.890(3)		$R_{sigma} = 0.0519$
$\gamma/^\circ$	64.348(5)	Daten/Restraints/Parameter	6482/6/201
Volumen/Å ³	995.56(9)	GooF S	1.088
Z	2	R-Indizes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0524$, $wR_2 = 0.1390$
$\rho_{calc} g/cm^3$	2.268	R-Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.0648$, $wR_2 = 0.1478$
μ/mm^{-1}	9.956	$\Delta\rho_{max/min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	2.00/-1.56

5.4.2 Strukturbeschreibung

Die in Abbildung 5.11 dargestellte asymmetrische Einheit besteht aus einer Formeleinheit von Verbindung 8. Die Abstände und Winkel mit Beteiligung der Arsenatome stimmen gut mit dem von Graßl gefundenen Komplex überein (siehe Tabellen 5.15 und 5.16).[16] Der Faltungswinkel ist mit $85.93(4)^\circ$ deutlich kleiner als in der bereits bekannten Verbindung. Die verbrückenden Rubidiumatome Rb1, welche direkte Kontakte zu den benachbarten $(Ni(CN)_2)_2$ -Einheiten ausbilden, liegen so zum Komplexanion, dass die elektrostatische Wechselwirkung den Komplex stärker faltet (siehe Abbildung 5.8).

Tabelle 5.15 – Ausgewählte Bindungsabstände im Komplexanion $[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ und vergleichbare Bindungsabstände des Komplexes in $[K_{0.7}Rb_{0.3}([18]\text{Krone-6})(NH_3)_{1.5}] K(K_{0.14}Rb_{0.86})(K_{0.33}Rb_{0.67})[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 3.5 NH_3$.[16]

	$d[\text{\AA}]$	Graßl
As1–As2	2.3009(7)	2.3074(11)
As1–Ni1	2.3443(8)	
As2–Ni1	2.3471(8)	
As1–Ni2	2.3461(9)	2.3417(12) - 2.3499(12)
As2–Ni2	2.3399(9)	
Ni1–C1	1.865(5)	
Ni1–C2	1.865(5)	
Ni2–C3	1.867(5)	1.856(8) - 1.872(8)
Ni2–C4	1.864(6)	
C1–N1	1.175(7)	
C2–N2	1.166(7)	
C3–N3	1.169(7)	1.161(10) - 1.175(10)
C4–N4	1.161(7)	

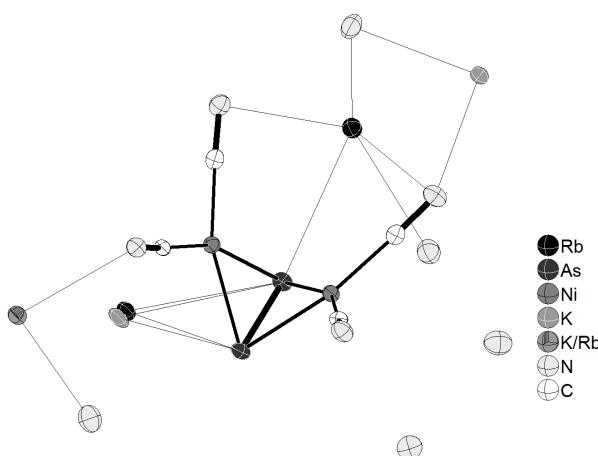


Abbildung 5.11 – Asymmetrische Einheit der Verbindung $K_{2.2}Rb_{2.8}[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 5 NH_3$.

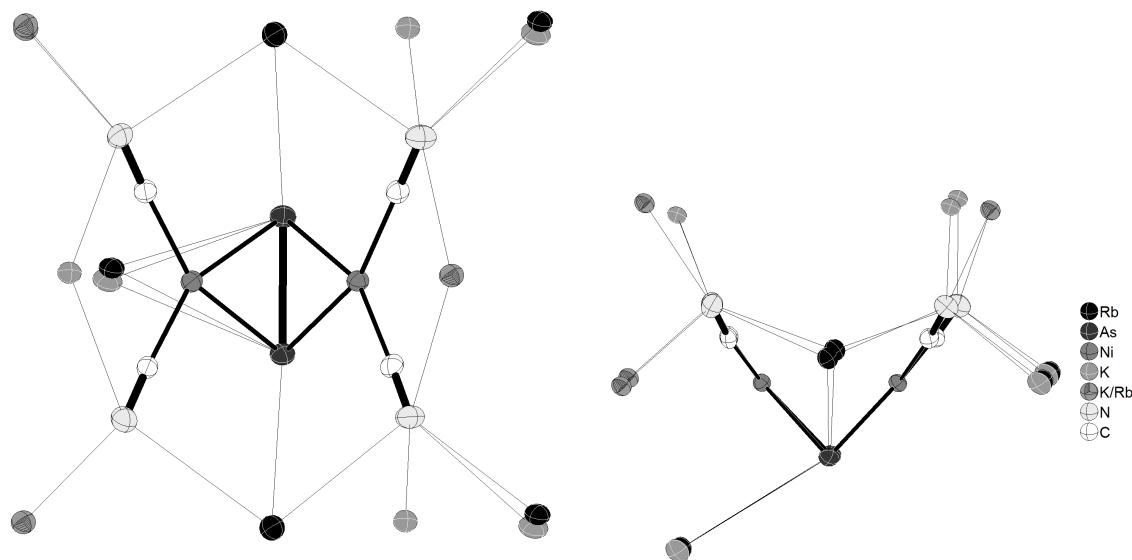


Abbildung 5.12 – Umgebung des $[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2]^{4-}$ -Ions mit Kalium- und Rubidiumatomen von oben (links) und seitlich (rechts)

Tabelle 5.16 – Ausgewählte Bindungswinkel und Faltungswinkel im $[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2]^{4-}$ -Anion und Vergleichswerte in $[(\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3})([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_{1.5}] \text{K}(\text{K}_{0.14}\text{Rb}_{0.86})(\text{K}_{0.33}\text{Rb}_{0.67})[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2] \cdot 3.5 \text{ NH}_3$.[16]

	Winkel [°]	Graßl
As1–Ni1–As2	58.74(2)	
As1–Ni2–As2	58.82(2)	58.89(6), 59.02(6)
C1–Ni1–C2	104.3(2)	
C3–Ni2–C4	102.6(2)	100.2(6), 103.8(6)
Ni1–As1–As2–Ni1	85.93(4)	94.73(6)

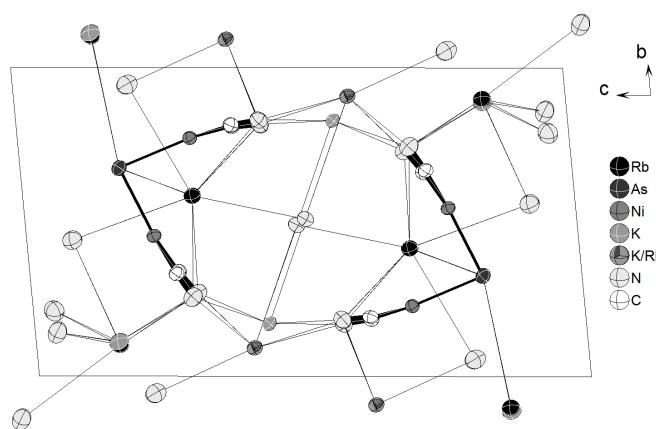


Abbildung 5.13 – Elementarzelle der Verbindung 8 mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse.

5.5 Geometrieoptimierung, ELF und NBO von $[(\mu,\eta^{2:2}\text{-}E_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2]^{4-}$ -Komplexen ($E = \text{P, As}$)

Vor der Diskussion der Ergebnisse computerchemischer Rechnungen wird hier zusammenfassend ein Überblick ausgewählter Atomabstände und Bindungswinkel gegeben (vergleiche Tabelle 5.18). Die Atomabstände stimmen gut überein und sind quasi nicht von der Koordinationsumgebung des jeweiligen Anions abhängig. Anders verhält es sich bei den Winkeln zwischen den Cyanido-Liganden eines Nickelatoms und dem Ni–E–E–Ni-Faltungswinkel ($E = \text{P, As}$). Auf diese übt die Verbrückung der

Tabelle 5.17 – Ausgewählte Abstände von Alkalimetallatomen zum Komplexanion $[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2]$ und zu Stickstoffatomen von Ammoniakmolekülen.

	$d[\text{\AA}]$		$d[\text{\AA}]$		$d[\text{\AA}]$
K1–N1	3.071(5)	K3–N1	3.016(5),	Rb1–N5	3.080(5)
K1–N2	3.090(5)		2.939(5)	Rb1–N6	3.409(6)
K1–N3	2.760(5)	K3–N2	3.021(5),	Rb1–N7	3.434(6)
K1–N4	2.772(5)		2.967(5)	Rb2–As1	3.89(1)
K1–N5	2.949(5)	K3–N3	3.202(5)	Rb2–As2	3.661(9)
K2–As1	3.90(3)	K3–N4	3.104(5)	Rb2–N3	3.063(11)
K2–As2	3.80(2)	K3–N5	3.464(5)	Rb2–N4	3.933(11)
K2–N3	2.91(3)	K3–N7	2.896(6)	Rb2–N6	3.085(11)
K2–N4	3.03(3)	Rb1–N1	3.147(5)	Rb2–N8	3.062(12)
K2–N6	2.98(3)	Rb1–N2	3.188(5)	Rb2–N9	3.503(11),
K2–N8	2.18(3)	Rb1–N3	3.229(5)		2.946(10)
K2–N9	2.75(2)	Rb1–N4	3.165(5)		

Liganden mit Alkalimetallionen erwartungsgemäß großen Einfluss aus, sodass sie bis zu 10° voneinander abweichen können. Die berechnete Energie, abhängig vom Faltungswinkel (siehe Abbildung 5.14), lässt für die Komplexe beider Elemente einen flachen Verlauf um das jeweilige Energieminimum erkennen. Bis zu einem gewissen Grad kann der Komplex also durch elektrostatische Kräfte von außen, wie zum Beispiel durch die Ladungen der Alkalimetallionen, aus dem optimalen Winkel ausgelenkt werden.

Tabelle 5.18 – Atomabstände (oben) und Winkel (unten) in bekannten $[(\mu,\eta^{2:2}-E_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ -Komplexen ($E = P, As$) im Vergleich.

	$[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$	$[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$		
	(5)	(6)	(7)	Graßl[16]
$E-E$	2.091(2)	2.092(2)	2.3229(18)	2.3074(11)
$M-E$	2.2414(12), 2.2451(12)	2.2254(17) - 2.2499(18)	2.3323(13), 2.3387(13)	2.3417(12) - 2.3499(12)
$M-C$	1.871(4), 1.877(4)	1.871(7) - 1.874(7)	1.863(8), 1.877(8)	1.856(8) - 1.872(8)
$C-N$	1.157(5), 1.161(5)	1.152(9) - 1.162(9)	1.149(11), 1.157(11)	1.161(10) - 1.175(10)
$E-M-E$	55.52(6), 55.62(5)	55.71(6), 55.74(6)	59.64(5)	58.89(6), 59.02(6)
$C-M-C$	101.1(2), 103.2(2)	102.4(3), 102.9(3)	96.9(3)	100.2(6), 103.8(6)
$Ni-E-E-Ni$	86.87(5)	97.86(8)	99.13(4)	94.73(6)

Die Stabilisierungsenergie als Differenz zwischen der Energie des planaren Komplexes und der Minimumsenergie ist mit 107 $\frac{kJ}{mol}$ für den Phosphorkomplex und 104 $\frac{kJ}{mol}$ für den Arsen-Komplex nahezu identisch. Auch der vergleichbare Komplex $[\{Pt(iPr_2Im)_2\}_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)]^1$ weist mit 100 $\frac{kJ}{mol}$ eine vergleichbare Stabilisierung auf.[50] Die P-P- und As-As-Bindungslängen bestätigen sich auch in den Geometrieoptimierungsrechnungen (P-P: (2.113 Å); As-As: (2.352 Å)) und sind im Vergleich zu den bekannten Bindungen in Diphosphanen (2.212(1) Å) und Diarsanen (2.429(1) Å) kürzer.[16, 53] Zu den bereits bekannten Längen der jeweiligen Doppelbindungen (P=P: 2.031(3) Å, As=As: 2.2741(5) Å) sind die berechneten Bindungslängen in etwa so weit entfernt und liegen zwischen Einfach- und Doppelbindung.[54, 55] Eine Einortung kann daher rein durch die Bindungslängen nicht vorgenommen werden.

Um mehr Informationen über die Pniktogen-Pniktogen-Bindungen zu erhalten, werden zunächst die ELF der Komplexe betrachtet. Ausschlaggebend hierbei sind die disynaptischen Basins zwischen den Pniktogen-Atomen. Hier ist bei beiden Komplexen zu erkennen, dass jeweils eine Population dieser

¹iPr₂Im = 1,3-diisopropylimidazolin-2-ylidene

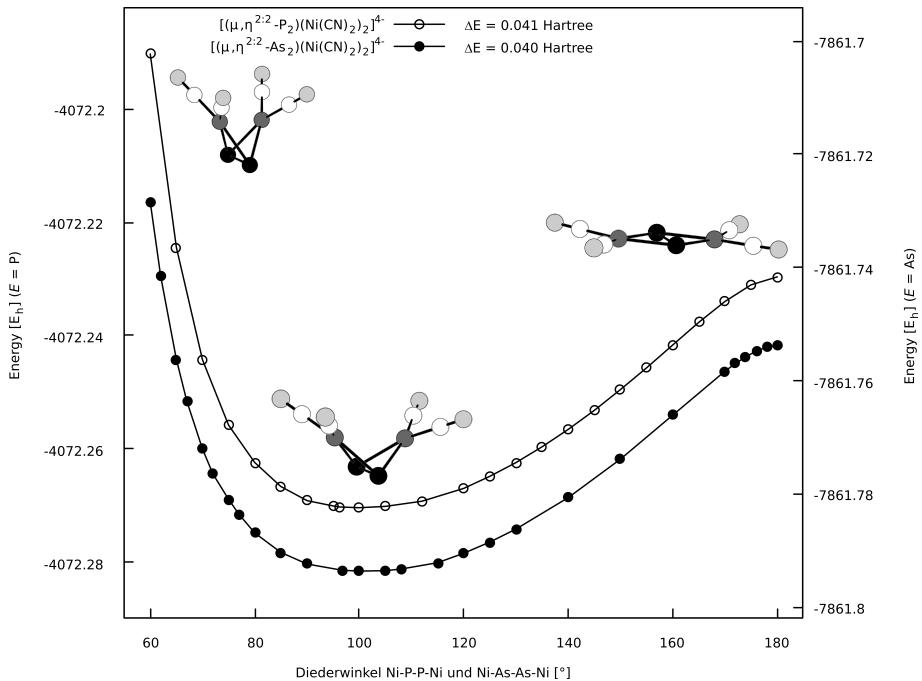


Abbildung 5.14 – Single-Point-Energie der $[(\mu,\eta^{2:2}-E_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ -Komplexe ($E = P, As$) abhängig vom Faltungswinkel.

Basins mit weniger als zwei Elektronen vorliegt (siehe Abbildungen 5.15 und 5.16). Diese Tatsache weist eher auf das Vorliegen von formalen Einfachbindungen als von Doppelbindungen hin.

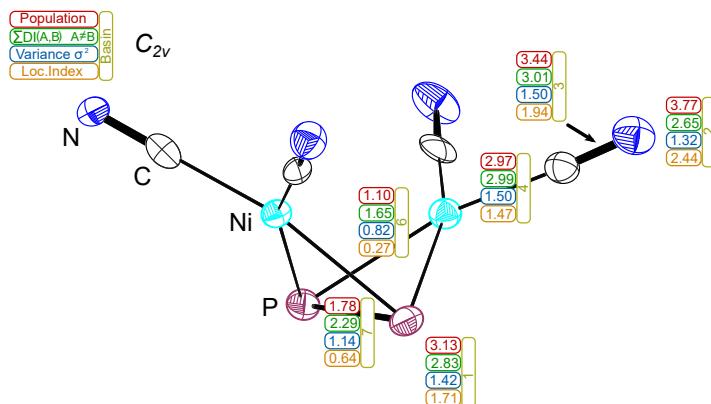


Abbildung 5.15 – Ausgewählte ELF-Basins des $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ -Komplexes.

Die Geometrien der Basins, welche in Abbildung 5.17 dargestellt sind, deuten ebenfalls eher auf das Vorliegen von Einfachbindungen hin, die jedoch von der Kernverbindungsachse der Pniktogenatome nach außen hin verschoben sind. Typisch für eine koordinative Bindung sind die Isoflächen der Basins zwischen Nickel- und Pniktogenatomen schüsselförmig. Beide zuvor besprochene Arten von Basins verschmelzen zu niedrigeren ELF-Werten mit den Basins in der Region der freien Elektronenpaare

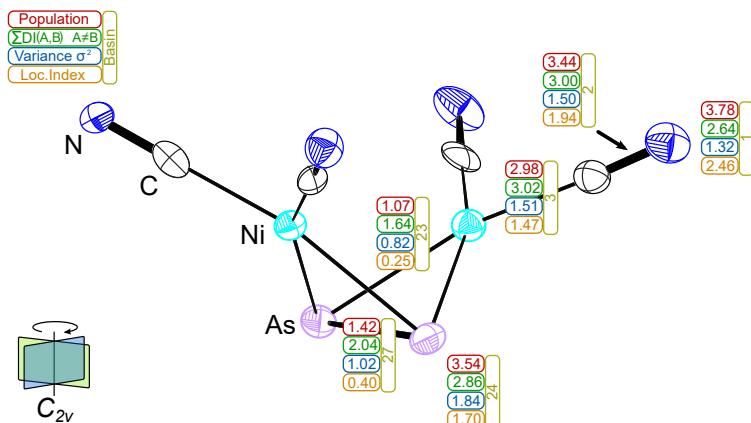


Abbildung 5.16 – Ausgewählte ELF-Basins des $[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2]^{4-}$ -Komplexes.[16]

der Pniktogenatome. Die Elektronendichte in diesen ist vor allem zu den Basins zwischen den Pniktogenatomen und den Basins zwischen Nickel- und Pniktogenatomen delokalisiert. Die Geometrie der Isoflächen von Basins mit Beteiligung der Cyanido-Liganden ist quasi identisch zu Verbindung 1 ($[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$), die Population verschiebt sich jedoch hier von der Region zwischen den Kohlenstoff- und Stickstoffatomen zum Basin zwischen Kohlenstoff- und Nickelatom und zur Region des Elektronenpaars des Stickstoffatoms. Bei den Basins an den Pniktogenatomen ist erkennbar, dass sich die Lokalisation der Elektronen von Phosphor zu Arsen stärker in die Region der freien Elektronenpaare verschiebt.

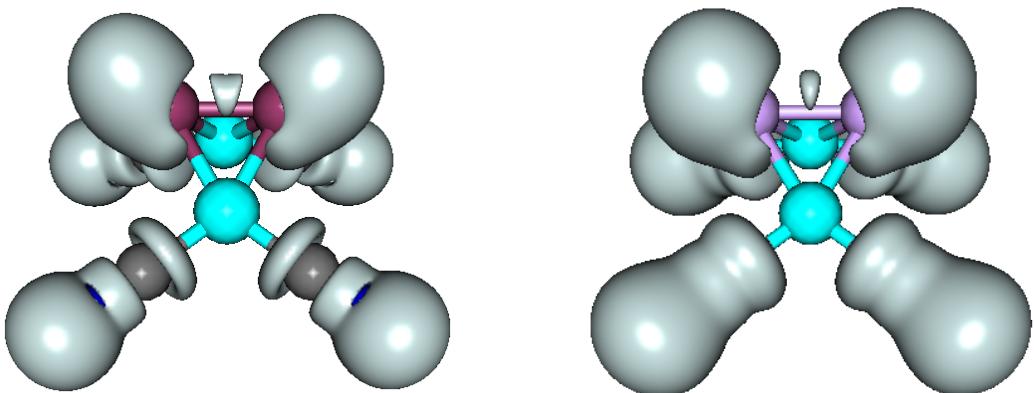


Abbildung 5.17 – ELF-Isoflächen der Komplexe $[(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2]^{4-}$ (links, $\eta = 0.75$) und $[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2]^{4-}$ (rechts, $\eta = 0.63$)

Bei Betrachtung der NPA ist erkennbar, dass sich die Verteilung der negativen Ladungen im Komplex quasi auf die Pniktogenatome (-0.6) und die Stickstoffatome (-0.7) beschränkt. Diese Tatsache lässt auf einen anionischen Pniktogen-Liganden schließen. In den Abbildungen 5.18 und 5.19 sind die Daten ausgewählter NBOs zusammengefasst. Auffallend ist der ausgeprägte p-Charakter der an Bindungen beteiligten Orbitale der P- und As-Atome sowie der ausgeprägte s-Charakter deren freier Elektronenpaare.

Diese Tatsache erklärt auch den gewinkelten Aufbau der beiden Komplexe. Die Bindung zwischen den Pniktogenatomen wird jeweils durch eine einzelne Bindung beschrieben, welche mit je 1.99 Elektronen besetzt sind. Die Nickel-Pniktogen-Bindungen sind hingegen unterbesetzt und signifikant besetzte Antibindungen sind vorhanden. Je ein Pniktogen-Atom, ein Nickelatom und ein Kohlenstoffatom bilden zudem entlang der grün markierten Linie² eine 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung aus.

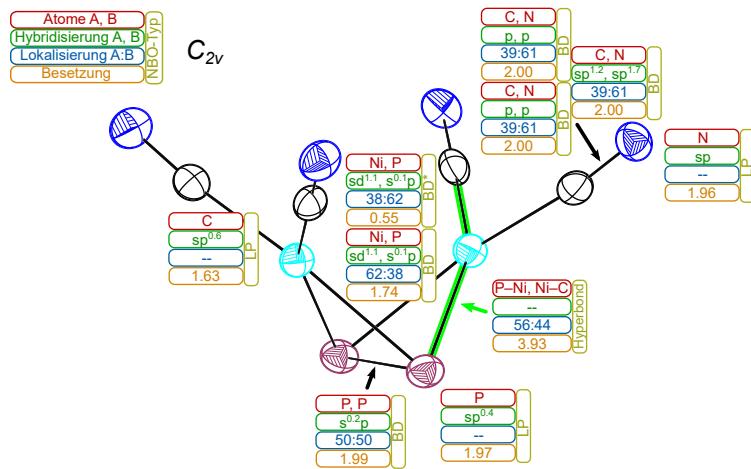


Abbildung 5.18 – Ausgewählte NBOs des $[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ -Komplexes. Orbitale mit einem gerundeten Hybridisierungsanteil < 0.1 werden nicht betrachtet.

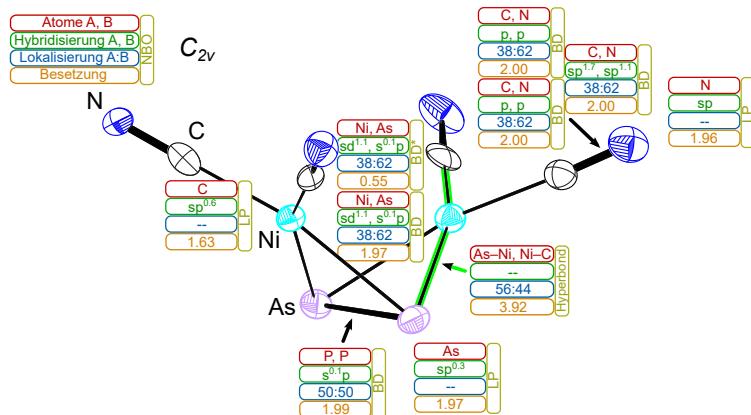


Abbildung 5.19 – Ausgewählte NBOs des $[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ -Komplexes. Orbitale mit einem gerundeten Hybridisierungsanteil < 0.1 werden nicht betrachtet.

Insgesamt bestätigen sowohl die ELF als auch die NBOs der Komplexe das Vorliegen einer formalen Einfachbindung zwischen den Pniktogenatomen. Die Betrachtung der Population der Basins an den Pniktogenatomen, sowie deren NPA unterstützt zusätzlich die Aussage von Demange *et al.*, die in einem ähnlichen Platin-Komplex das Vorliegen eines formalen P_2^{4-} -Ions beschrieben.[56] Die gewinkelte

²und allen äquivalenten Linien

Struktur der Komplexe erklären die NBOs durch den p-Charakter der an den Bindungen beteiligten Orbitale der Pniktogenatome.

6 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}-E_{12})]^{6-}$ -Komplexen ($E = \text{As, Sb}$)

6.1 $\text{K}_4(\text{Li}(\text{NH}_3)_4)_2[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}-\text{As}_{12})] \cdot 11 \text{ NH}_3$ (9)

6.1.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallisation von $\text{K}_4(\text{Li}(\text{NH}_3)_4)_2[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}-\text{As}_{12})] \cdot 11 \text{ NH}_3$ erfolgte in einem Schlenkrohr. Nach dem Lösen von Lithium (4 mg, 0.58 mmol), $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (38 mg, 0.16 mmol), [18]Krone-6 (83 mg, 0.31 mmol) und K_3As_7 (nominelle Zusammensetzung, 100 mg, 0.16 mmol) in etwa 5 mL flüssigem Ammoniak wurde eine sofortige Braunfärbung beobachtet und der Ansatz bei -34 °C gelagert. In der braunen Suspension wurden nach 8 Monaten schwarze Kristalle beobachtet. Diese wurden röntgenographisch charakterisiert. Die Messung erfolgte an einem Gerät mit MoK_α -Strahlung der Wellenlänge 0.71073 Å, die Strukturlösung erfolgte mit SHELXT in der Raumgruppe $P2_1/n$, die Strukturverfeinerung mit SHELXL. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten nicht lokalisiert werden, die Lithiumatome wurden in der Differenz-Fourier-Karte gefunden. Alle Arsenatome in der Struktur liegen fehlgeordnet vor (Anion mit Ni1: 0.66 : 0.34; Anion mit Ni2: 0.82 : 0.18). Die Fehlordnung konnte unter Zuhilfenahme von Restraints gelöst werden. Die kristallographischen Daten zu dieser Verbindung sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Bei der Strukturbeschreibung werden der Übersichtlichkeit halber nur die Anionen mit höherer Besetzung betrachtet.

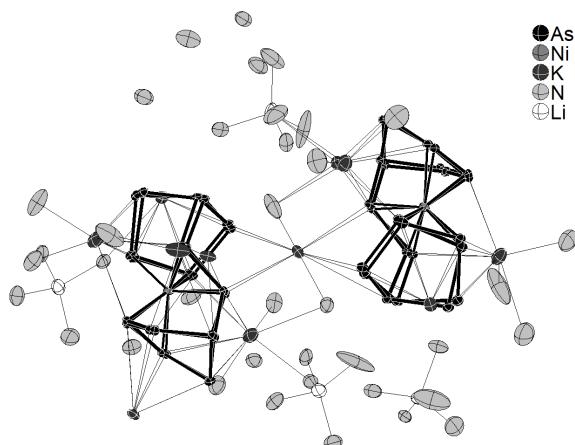


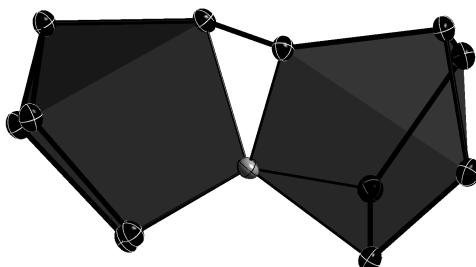
Abbildung 6.1 – Formeleinheit der Verbindung $\text{K}_4(\text{Li}(\text{NH}_3)_4)_2[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}-\text{As}_{12})] \cdot 11 \text{ NH}_3$.

Tabelle 6.1 – Kristallographische Daten zur Verbindung $K_4(Li(NH_3)_4)_2[Ni(\eta^{2:2:2}-As_{12})] \cdot 11 NH_3$

Summenformel	$As_{12}K_4Li_2N_{19}NiH_{57}$	$F(000)$	5113.0
Molare Masse	1451.61	Kristallgröße/mm ³	$0.1665 \times 0.1452 \times 0.1074$
Temperatur/K	123.01(10)	Strahlung	$MoK_\alpha (\lambda = 0.71073 \text{ \AA})$
Kristallsystem	Monoklin	2Θ -Bereich/°	6.756 – 61.338
Raumgruppe	$P2_1/n$	hkl -Bereich	$-14 \leq h \leq 17$
a/Å	11.9467(2)		$-29 \leq k \leq 30$
b/Å	21.6010(3)		$-51 \leq l \leq 48$
c/Å	35.8952(6)	Gemessene Reflexe	97369
$\alpha/^\circ$	90	Unabhängige Reflexe	26010, $R_{int} = 0.0676$, $R_{sigma} = 0.0716$
$\beta/^\circ$	94.484(2)	Daten/Restraints/Parameter	26010/774/924
$\gamma/^\circ$	90	GoOF S	1.070
Volumen/Å ³	9234.8(3)	R-Indizes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0561$, $wR_2 = 0.1235$
Z	8	R-Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.0864$, $wR_2 = 0.1432$
$\rho_{calc} g/cm^3$	2.006	$\Delta\rho_{max/min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.84/-0.95
μ/mm^{-1}	9.341		

6.1.2 Strukturbeschreibung

Das Kernstück dieser Kristallstruktur ist das sechsfach negativ geladene Komplexanion mit seinem sechszähnigen Arsen-Liganden, welcher mit drei $\{As_2\}$ -Fragmenten an das Nickelatom koordiniert, wie in Abbildung 6.2 dargestellt ist. Neben Kaliumatomen, die allesamt Kontakte zum Komplex aufweisen, wird die negative Ladung auch durch $[Li(NH_3)_4]^+$ -Ionen abgesättigt. Da in der Elementarzelle das Anion zwei Mal jeweils fehlgeordnet vorliegt, wird der Einfachheit halber nur eines der Anionen in Abbildungen zur Veranschaulichung verwendet. Bei den Fehlordnungen handelt es sich um leichte Drehungen um das Nickelatom der jeweiligen Komplexe. Der Komplex lässt sich durch bereits bekannte Strukturmotive beschreiben. Er besteht aus zwei As_7 -Käfigen, bei denen je eine Ecke durch ein Nickelatom ersetzt wurde und die über eine Bindung sowie das Nickelatom als gemeinsame Ecke verknüpft sind. Diese Käfige sind in Abbildung 6.2 durch Polyeder verdeutlicht.

**Abbildung 6.2** – Aufbau des $[Ni(\eta^{2:2:2}-As_{12})]^{6-}$ -Anions aus zwei verknüpften $NiAs_6$ -Käfigen.

Dadurch wird das Nickelatom durch ein stark verzerrtes Oktaeder koordiniert. Die $\{\text{As}_2\}$ -Fragmente bilden die verkürzten Kanten des Oktaeders, die Ecken der verlängerten Kanten sind nicht über Atombindungen verbunden. Das Komplexanion liegt sowohl als Δ - sowie auch als Λ -Isomer vor (siehe Abbildung 6.3). Die Geometrien der Isomere unterscheiden sich kaum, was sich durch das Fehlen von Substituenten an den Liganden erklären lässt.

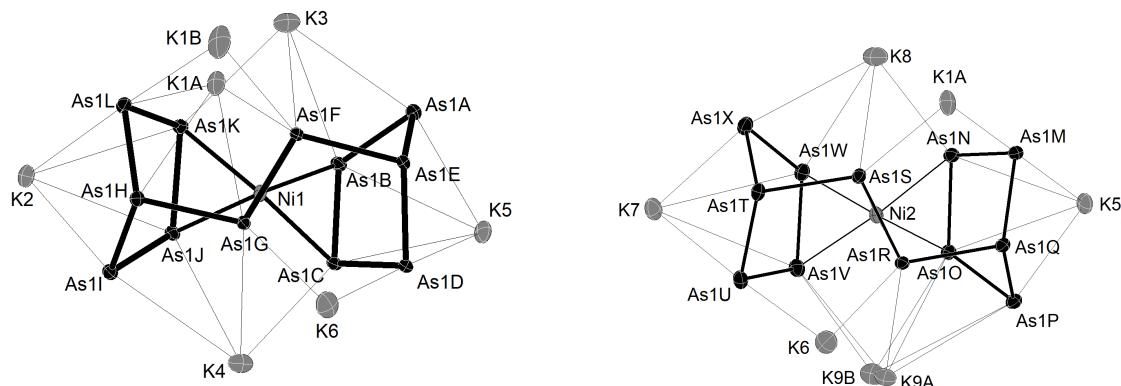


Abbildung 6.3 – Kontakte des Δ - (links) und des Λ -Isomers (rechts) von $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-As}_{12})]^{6-}$ zu Kaliumatomen

Die As–As-Bindungen (Tabelle 6.2) weisen Längen von $2.340(4)$ Å bis $2.471(2)$ Å auf und liegen damit im bekannten Bereich der Bindungslängen von As_7^{3-} -Käfigen.[57, 58] Die Atomabstände der Arsenatome zum Nickelatom sind im Vergleich zu den oben beschriebenen $[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2]^{4-}$ -Komplexen verlängert, was auf die Geometrie des Liganden und die geringere Ladungsdichte auf dessen Atomen zurückgeführt werden kann. Die Abstände der Kaliumatome zu den Arsenatomen (Tabelle 6.3) liegen ebenfalls im bekannten Bereich.[57, 58]

Tabelle 6.2 – Ausgewählte Atomabstände im Komplexanion $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-As}_{12})]^{6-}$

	$d[\text{\AA}]$		$d[\text{\AA}]$		$d[\text{\AA}]$
As1A–As1B	2.340(4)	As1M–As1N	2.389(3)	Ni1–As1B	2.416(3)
As1B–As1C	2.406(4)	As1N–As1O	2.457(3)	Ni1–As1C	2.371(3)
As1C–As1D	2.455(4)	As1O–As1P	2.4380(17)	Ni1–As1F	2.361(3)
As1D–As1E	2.381(3)	As1P–As1Q	2.4064(17)	Ni1–As1G	2.350(4)
As1E–As1A	2.424(3)	As1Q–As1M	2.403(2)	Ni1–As1J	2.360(4)
As1E–As1F	2.470(4)	As1Q–As1R	2.4627(17)	Ni1–As1K	2.407(3)
As1F–As1G	2.364(5)	As1R–As1S	2.354(2)	Ni2–As1N	2.398(3)
As1G–As1H	2.458(4)	As1S–As1T	2.471(2)	Ni2–As1O	2.3965(13)
As1H–As1I	2.412(4)	As1T–As1U	2.389(2)	Ni2–As1R	2.3679(15)
As1I–As1J	2.436(4)	As1U–As1V	2.435(2)	Ni2–As1S	2.3687(19)
As1J–As1K	2.416(5)	As1V–As1W	2.360(3)	Ni2–As1V	2.407(2)
As1K–As1L	2.423(4)	As1W–As1X	2.4358(17)	Ni2–As1W	2.3513(13)
As1L–As1H	2.389(4)	As1X–As1T	2.4130(17)		

Tabelle 6.3 – Ausgewählte Abstände von Kaliumatomen zum Komplexanion $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-As}_{12})]^{6-}$

	$d[\text{\AA}]$		$d[\text{\AA}]$
K1A–As1F	3.338(4)	K1A–As1M	3.455(3)
K1A–As1G	3.819(4)	K1A–As1S	3.339(3)
K1A–As1H	3.625(4)	K5–As1M	3.495(2)
K1A–As1L	3.629(3)	K5–As1O	3.4995(18)
K2–As1I	3.357(2)	K5–As1P	3.3711(17)
K2–As1J	3.517(3)	K6–As1R	3.2898(19)
K2–As1L	3.557(2)	K6–As1U	3.646(2)
K3–As1A	3.473(3)	K7–As1U	3.4792(15)
K3–As1B	3.561(3)	K7–As1W	3.7023(13)
K3–As1F	3.269(4)	K7–As1X	3.3104(12)
K3–As1K	3.339(4)	K8–As1N	3.258(3)
K4–As1C	3.379(3)	K8–As1S	3.269(2)
K4–As1G	3.438(4)	K8–As1W	3.739(2)
K4–As1I	3.558(3)	K8–As1X	3.562(2)
K4–As1J	3.721(4)	K9A–As1O	3.690(3)
K5–As1A	3.352(2)	K9A–As1P	3.598(3)
K5–As1D	3.448(3)	K9A–As1R	3.337(3)
K6–As1D	3.592(3)	K9A–As1V	3.482(3)
K6–As1G	3.315(4)		

6.2 $\text{Cs}_6[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-Sb}_{12})] \cdot 9 \text{NH}_3$ (10)

6.2.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallisation von $\text{Cs}_6[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-Sb}_{12})] \cdot 9 \text{NH}_3$ erfolgte in einem Schlenkrohr. Nach dem Lösen von Kalium (7 mg, 0.18 mmol), $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (22 mg, 0.09 mmol) und Cs_3Sb_7 (nominelle Zusammensetzung, 114 mg, 0.09 mmol) in etwa 5 mL flüssigem Ammoniak wurde nach etwa 2 Minuten eine Braunfärbung beobachtet und der Ansatz bei -34 °C gelagert. In der braunen Suspension wurden nach 11 Monaten schwarze, metallische Kristalle beobachtet. Diese wurden röntgenographisch charakterisiert. Die Messung erfolgte an einem Gerät mit MoK_α -Strahlung der Wellenlänge 0.71073 Å, die Strukturlösung erfolgte mit SHELXT in der Raumgruppe *Pnma*, die Strukturverfeinerung mit SHELXL. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten nicht lokalisiert werden. Die kristallographischen Daten zu dieser Verbindung sind in Tabelle 6.4 aufgelistet.

Tabelle 6.4 – Kristallographische Daten zur Verbindung $\text{Cs}_6[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-Sb}_{12})] \cdot 9 \text{NH}_3$

Summenformel	$\text{H}_{27}\text{N}_9\text{NiSb}_{12}\text{Cs}_6$	$F(000)$	4240.0
Molare Masse	2470.47	Kristallgröße/mm ³	$0.494 \times 0.126 \times 0.075$
Temperatur/K	123.00(10)	Strahlung	$\text{MoK}_\alpha (\lambda = 0.71073 \text{ \AA})$
Kristallsystem	Triklin	2Θ-Bereich/°	6.414 – 54.968
Raumgruppe	$\bar{P}\bar{I}$	hkl -Bereich	$-12 \leq h \leq 12$
a/Å	9.8272(2)		$-17 \leq k \leq 17$
b/Å	13.5533(4)		$-25 \leq l \leq 25$
c/Å	19.3539(4)	Gemessene Reflexe	34902
$\alpha/^\circ$	78.939(2)	Unabhängige Reflexe	10856, $R_{int} = 0.0715$,
$\beta/^\circ$	79.122(2)		$R_{sigma} = 0.0567$
$\gamma/^\circ$	71.239(2)	Daten/Restraints/Parameter	10856/0/280
Volumen/Å ³	2372.98(10)	GooF S	1.110
Z	4	R-Indizes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0758$, $wR_2 = 0.2245$
ρ_{calcg}/cm^3	6.915	R-Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.0805$, $wR_2 = 0.2266$
μ/mm^{-1}	23.276	$\Delta\rho_{max/min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	5.70/-3.46

6.2.2 Strukturbeschreibung

Diese Verbindung enthält den sechsfach negativ geladenen $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-Sb}_{12})]^{6-}$ -Komplex, welcher analog zum $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-As}_{12})]^{6-}$ -Komplex aufgebaut ist. Auch dieser Komplex liegt sowohl in der Δ- als auch in der Λ-Konformation vor, wobei aufgrund der Raumgruppe und der Lage des Komplexes in der Elementarzelle beide Konformere nicht symmetrieunabhängig sind (siehe Abbildung 6.7). Der Komplex besteht aus zwei sieben-atomigen Käfigen, die über eine Sb–Sb-Bindung und das Nickelatom als gemeinsame Ecke verknüpft sind (Abbildung 6.5). Das Koordinationspolyeder um das Nickelatom ist

ein stark verzerrtes Oktaeder. $\{\text{Sb}_2\}$ -Fragmente bilden die verkürzten Kanten des Oktaeders, die Ecken der verlängerten Kanten sind nicht über Atombindungen verbunden.

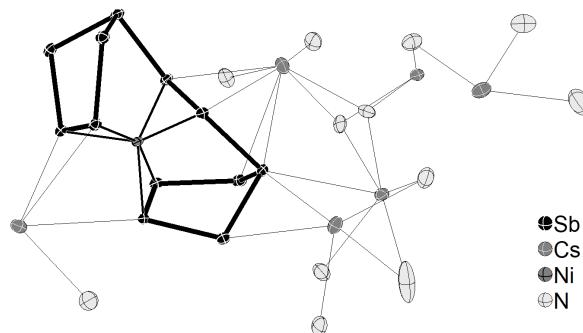


Abbildung 6.4 – Formeleinheit der Verbindung $\text{Cs}_6[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-Sb}_{12}) \cdot 9 \text{NH}_3]$.

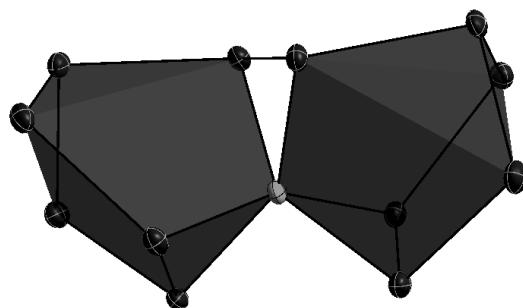
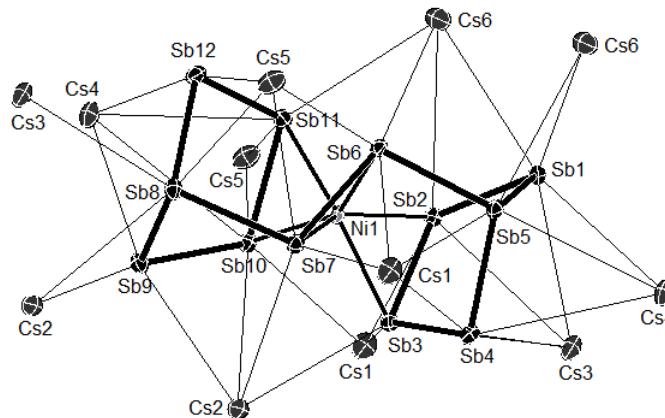


Abbildung 6.5 – Aus zwei eckenverknüpften NiSb_6 -Polyedern bestehendes $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-Sb}_{12})]^{6-}$ -Anion mit dem Nickelatom als gemeinsamer Ecke

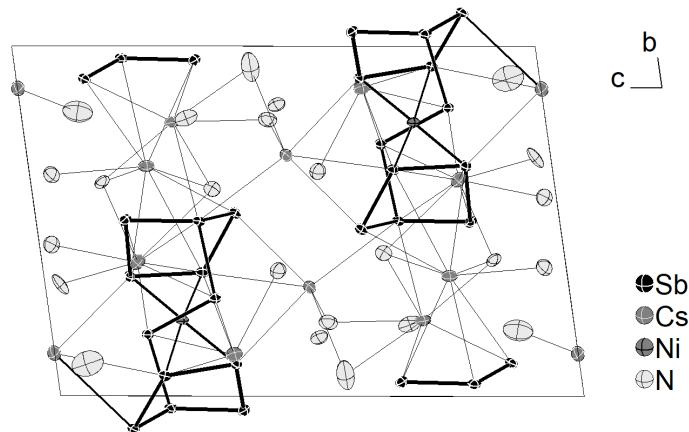
Mit Längen zwischen 2.7640(19) Å und 2.8630(18) Å (Tabelle 6.5) liegen die Sb–Sb-Bindungen des Komplexes im bekannten Bereich für polyatomare Antimon-Anionen.[57, 59] In seiner direkten Umgebung bildet das Anion außerdem Kontakte zu zwölf Cäsiumatomen aus (siehe Abbildung 6.6). Deren Abstände zum Anion sind in Tabelle 6.6 aufgeführt.

**Abbildung 6.6** – Cs-Atome in der Umgebung des $[Ni(\eta^{2:2:2}\text{-Sb}_{12})]^{6-}$ -Anions**Tabelle 6.5** – Ausgewählte Abstände und Winkel im Komplexanion $[Ni(\eta^{2:2:2}\text{-Sb}_{12})]^{6-}$

	$d[\text{\AA}]$		Winkel [°]
Ni1–Sb2	2.547(3)	Sb1–Sb2–Sb3	105.03(3)
Ni1–Sb3	2.547(3)	Sb1–Sb5–Sb6	87.98(5)
Ni1–Sb6	2.510(3)	Sb2–Ni1–Sb3	66.85(7)
Ni1–Sb7	2.530(3)	Sb2–Sb3–Sb4	106.02(5)
Ni1–Sb10	2.542(3)	Sb3–Sb4–Sb5	97.54(5)
Ni1–Sb11	2.564(3)	Sb4–Sb5–Sb1	101.50(6)
Sb1–Sb2	2.8094(19)	Sb4–Sb5–Sb6	104.14(5)
Sb1–Sb5	2.7896(19)	Sb5–Sb6–Sb7	101.12(6)
Sb2–Sb3	2.8061(18)	Sb6–Ni1–Sb7	66.51(7)
Sb3–Sb4	2.7924(18)	Sb6–Sb7–Sb8	105.99(6)
Sb4–Sb5	2.7702(18)	Sb7–Sb8–Sb9	92.17(5)
Sb5–Sb6	2.8565(18)	Sb7–Sb8–Sb12	103.22(6)
Sb6–Sb7	2.7640(19)	Sb8–Sb9–Sb10	96.57(5)
Sb7–Sb8	2.8630(18)	Sb9–Sb8–Sb12	101.84(6)
Sb8–Sb9	2.7832(18)	Sb9–Sb10–Sb11	105.09(6)
Sb8–Sb12	2.7644(19)	Sb10–Ni1–Sb11	66.75(7)
Sb9–Sb10	2.7892(18)	Sb10–Sb11–Sb12	105.99(6)
Sb10–Sb11	2.8089(18)	Sb11–Sb12–Sb8	96.80(5)
Sb11–Sb12	2.7967(18)		

Tabelle 6.6 – Ausgewählte Abstände von Cäsiumatomen zum Komplexanion $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-Sb}_{12})]^{6-}$

	$d[\text{\AA}]$		$d[\text{\AA}]$
Cs1–Sb2	4.0192(19)	Cs4–Sb4	4.2382(18)
Cs1–Sb3	4.0394(18)	Cs4–Sb5	4.0301(18)
Cs1–Sb4	4.1357(18)	Cs4–Sb9	3.9831(19)
Cs1–Sb5	4.083(2)	Cs4–Sb10	4.3878(18)
Cs1–Sb7	3.9358(18)	Cs4–Sb11	4.2842(18)
Cs1–Sb10	4.1867(18)	Cs4–Sb12	3.9144(18)
Cs2–Sb3	3.9635(17)	Cs5–Sb6	3.9072(18)
Cs2–Sb7	3.8594(19)	Cs5–Sb7	4.2522(19)
Cs2–Sb8	3.9989(18)	Cs5–Sb8	4.0188(19)
Cs2–Sb9	3.8965(19)	Cs5–Sb10	3.9107(19)
Cs2–Sb9	3.9401(19)	Cs5–Sb11	4.1701(19)
Cs2–Sb10	4.4873(19)	Cs5–Sb12	4.1197(19)
Cs3–Sb1	3.9741(18)	Cs6–Sb1	4.096(2)
Cs3–Sb2	4.0563(18)	Cs6–Sb1	4.024(2)
Cs3–Sb3	4.0739(18)	Cs6–Sb2	4.258(2)
Cs3–Sb4	4.0167(19)	Cs6–Sb5	4.021(2)
Cs3–Sb8	4.2453(18)	Cs6–Sb6	4.176(2)
Cs4–Sb1	4.3460(19)	Cs6–Sb11	3.951(2)

**Abbildung 6.7** – Elementarzelle der Verbindung $\text{Cs}_6[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-Sb}_{12})] \cdot 9 \text{NH}_3$ in Richtung der kristallographischen a-Achse

6.3 Geometrieoptimierung, ELF und NBO von $[Ni(\eta^{2:2:2}-E_{12})]^{6-}$ -Komplexen ($E = As, Sb$)

Durch die Geometrieoptimierung beider $[Ni(\eta^{2:2:2}-E_{12})]^{6-}$ -Komplexe hat sich keine wesentliche Änderung in den Atomabständen ergeben. Sie liegen weiterhin im Bereich von bekannten Polyarsen- und Polyantimonverbindungen.

Aus der Betrachtung der ELF ergeben sich Attraktoren, die den erwarteten klassischen Bindungen und Elektronenpaaren entsprechen (siehe Abbildungen 6.8). Pniktogenatome mit nur zwei Bindungen zu Atomen ihres Elements weisen je zwei Attraktoren im Bereich der freien Elektronenpaare beziehungsweise einen Attraktor im Bereich der freien Elektronenpaare und einen Attraktor zwischen dem Pniktogenatom und dem Nickelatom auf. Nachdem innerhalb des Liganden keine Anzeichen auf Mehrfachbindungen zu sehen sind, muss entweder zur Ladungskompensation des dadurch formal zehnfach negativ geladenen Liganden als Zentralatom ein Nickel(IV)-Atom vorliegen oder von einem Nickel(II)-Atom ausgegangen werden, wobei im Liganden eine delokalisierte Bindung vorliegt, welche durch die ELF nicht präzise lokalisiert werden kann. Da der Komplex in einer reduzierenden Umgebung entstanden ist, ist die erste Möglichkeit unwahrscheinlich. Eine delokalisierte Bindung könnte zwischen der $\{E_2\}$ -Hantel ($E = As$: Basin 41, $E = Sb$: Basin 31) und den beiden Fünfringen vorliegen, welche durch die Hantel verbunden sind. Diese Basins weisen eine höhere Population als die disynaptischen Basins der restlichen koordinierenden Hanteln auf.

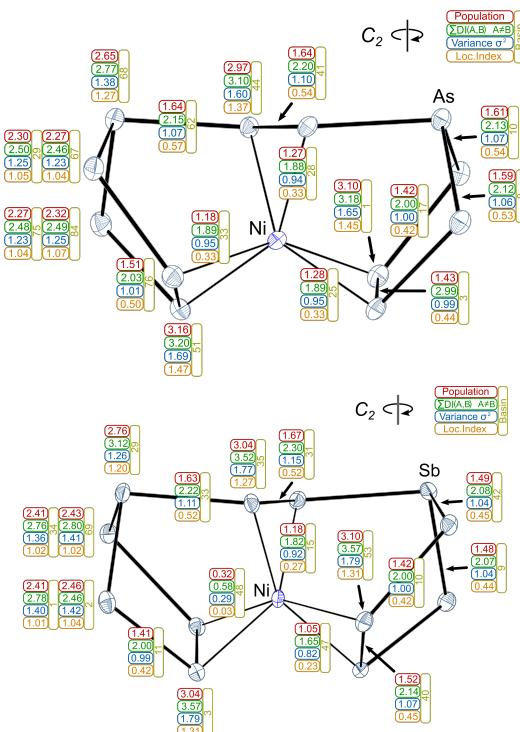


Abbildung 6.8 – Ausgewählte ELF-Basins der $[Ni(\eta^{2:2:2}-E_{12})]^{6-}$ -Komplexe.

In Abbildung 6.9 sind die Isoflächen der beiden $[Ni(\eta^{2:2:2}-E_{12})]^{6-}$ -Komplexe bei vergleichbaren ELF-Werten gegenübergestellt. Die Basins zwischen Nickel- und Antimonatomen erscheinen erst bei niedrigeren ELF-Werten während die Basins zwischen Nickel- und Arsenatomen bereits mit den monosynaptischen Basins in der Umgebung der entsprechenden Arsenatome verschmolzen sind. Generell sind die monosynaptischen Basins in der Antimonverbindung im Vergleich zu den disynaptischen Basins voluminöser als es bei der Arsenverbindung der Fall ist. Auch die Population der homosynaptischen Basins ist in der Antimonverbindung größer als in der Arsenverbindung.

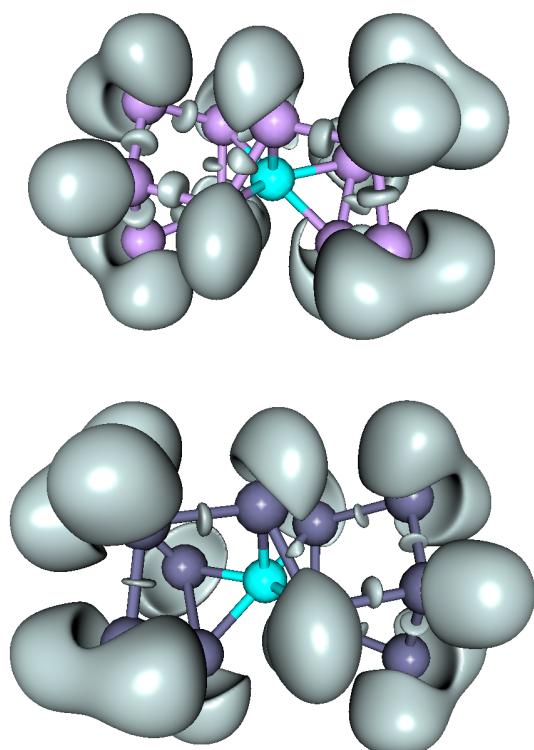


Abbildung 6.9 – ELF-Isoflächen der Komplexe $[Ni(\eta^{2:2:2}-As_{12})]^{6-}$ (links, $\eta = 0.68$) und $[Ni(\eta^{2:2:2}-Sb_{12})]^{6-}$ (rechts, $\eta = 0.65$)

Als Gemeinsamkeit der NBOs beider Verbindungen lässt sich erkennen, dass NBOs mit Beteiligung an Bindungen zwischen Pniktogen-Atomen alle einen hohen p-Orbital-Charakter besitzen. Die freien Elektronenpaare der Pniktogenatome hingegen haben einen ausgeprägten s-Orbital-Charakter. Die NBOs zwischen Pniktogen-Atomen der beiden Komplexe und die Anzahl ihrer freien Elektronenpaare deuten ausschließlich auf Einfachbindungen hin. Ungewöhnlich sind hier die in den Abbildungen 6.10 und 6.11 grün dargestellten NBOs. Diese stellen sowohl eine bindende als auch eine antibindende Wechselwirkung zwischen den entsprechenden Atomen dar. Diese donieren in (bindende NBOs) beziehungsweise akzeptieren aus (antibindende NBOs) der „Lone Vacancy“ des Nickelatoms. Zum Nickelatom benachbarte Pniktogen-Atome ohne Beteiligung an dieser langreichweitigen Wechselwirkung donieren über ihr p-hybridisiertes freies Elektronenpaar ebenfalls in die „Lone Vacancy“.

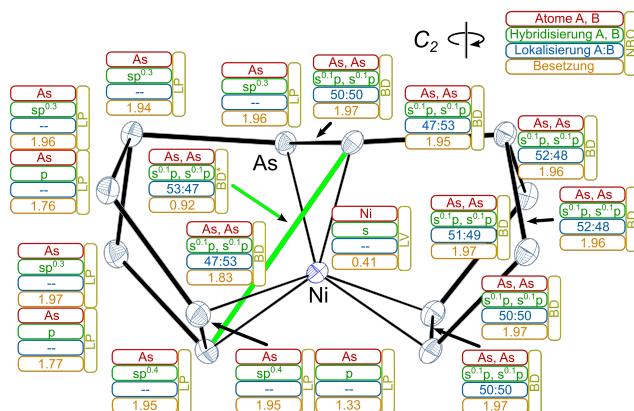


Abbildung 6.10 – Ausgewählte NBOs des $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-As}_{12})]^{6-}$ -Komplexes. Orbitale mit einem gerundeten Hybridisierungsanteil < 0.1 werden nicht betrachtet. Durch die Symmetrie des Komplexes äquivalente werden nicht dargestellt.

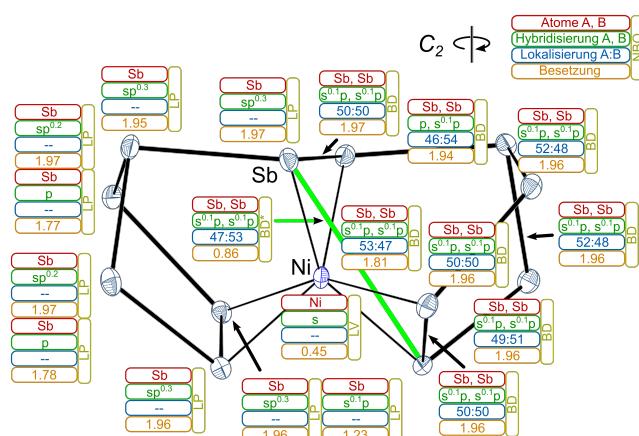


Abbildung 6.11 – Ausgewählte NBOs des $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-Sb}_{12})]^{6-}$ -Komplexes. Orbitale mit einem gerundeten Hybridisierungsanteil < 0.1 werden nicht betrachtet. Durch die Symmetrie des Komplexes äquivalente werden nicht dargestellt.

7 $[K([2.2.2]-\text{Kryptand})][Rb([18]\text{Krone-6})_2[(\eta^{2:2}-$ $\text{HP}_7)\text{Ni}(\text{CN})] \cdot 4.9 \text{NH}_3$ (11)

7.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallisation von $[K([2.2.2]-\text{Kryptand})][Rb([18]\text{Krone-6})_2[(\eta^{2:2}-\text{HP}_7)\text{Ni}(\text{CN})] \cdot 4.9 \text{NH}_3$ erfolgte in einem Schlenkrohr. Nach dem Lösen von Kalium (24 mg, 0.61 mmol), $K_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ (36 mg, 0.15 mmol), [18]Krone-6 (101 mg, 0.38 mmol), [2.2.2]Kryptand (113 mg, 0.30 mmol) und Rb_3P_7 (nominelle Zusammensetzung, 142 mg, 0.3 mmol) in etwa 5 mL flüssigem Ammoniak wurde eine sofortige Braunfärbung beobachtet und der Ansatz bei -34°C gelagert. In der braunen Suspension wurden nach 29 Monaten orange-rote Kristalle beobachtet, welche röntgenographisch charakterisiert wurden. Die Messung erfolgte an einem Gerät mit CuK_α -Strahlung der Wellenlänge 1.54184 Å, die Strukturlösung erfolgte mit SHELXT in der Raumgruppe $P2_1/m$, die Strukturverfeinerung mit SHELXL. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten nicht lokalisiert werden. Das Wasserstoffatom ist aufgrund der Symmetrie der Raumgruppe nur halb besetzt und musste mithilfe des Reitermodells konstruiert werden. Die kristallographischen Daten zu dieser Verbindung sind in Tabelle 7.1 aufgelistet.

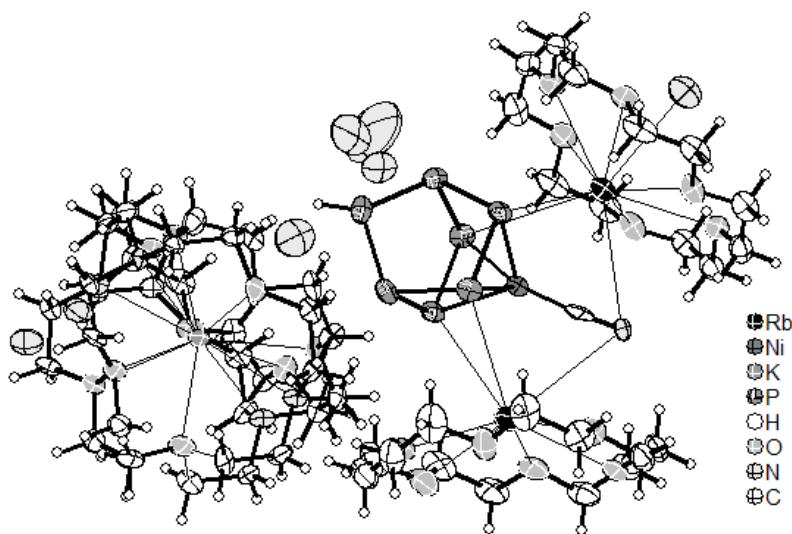


Abbildung 7.1 – Formeleinheit von Verbindung 10

Tabelle 7.1 – Kristallographische Daten zur Verbindung $[K([2.2.2]-\text{Kryptand})][Rb([18]\text{Krone}-6)]_2[(\eta^{2:2}-P_7H)\text{Ni}(\text{CN})] \cdot 4.9 \text{ NH}_3$

Summenformel	$C_{43}H_{85}KN_9NiO_{18}P_7Rb_2$	$F(000)$	1552.0
Molare Masse	1501.73	Kristallgröße/mm ³	$0.1358 \times 0.1018 \times 0.0246$
Temperatur/K	123.00(10)	Strahlung	$\text{CuK}_\alpha (\lambda = 1.54184 \text{ \AA})$
Kristallsystem	Monoklin	2Θ -Bereich/°	7.824 – 147.212
Raumgruppe	$P2_1/m$	hkl -Bereich	$-16 \leq h \leq 16$
a/Å	13.6824(7)		$-17 \leq k \leq 18$
b/Å	14.6906(8)		$-21 \leq l \leq 20$
c/Å	17.7089(8)	Gemessene Reflexe	21766
α /°	90	Unabhängige Reflexe	7306, $R_{int} = 0.0713$,
β /°	92.993(4)		$R_{sigma} = 0.0775$
γ /°	90	Daten/Restraints/Parameter	7306/24/448
Volumen/Å ³	3554.7(3)	GooF S	1.159
Z	2	R-Indizes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1152$, $wR_2 = 0.2550$
ρ_{calc} g/cm ³	1.403	R-Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.1412$, $wR_2 = 0.2664$
μ/mm^{-1}	4.606	$\Delta\rho_{max/min}$ / e·Å ⁻³	0.72/-1.84

7.2 Strukturbeschreibung

Die Struktur des Phosphor-Liganden im Komplexanion lässt sich von Norbornan ableiten. Die vier negativen Ladungen des Liganden liegen formal an den Phosphoratomen, welche das Nickelatom koordinieren. Bisher war als einzige analoge, durch Einkristallstrukturanalyse bestimmte, Struktur das $[(\eta^{2:2}-P_7)\text{Ni}(\text{CO})]^{3-}$ -Anion bekannt, welches von Eichhorn *et al.* erstmals beschrieben wurde.[60] Desse[n protonierte Form, das $[(\eta^{2:2}-P_7H)\text{Ni}(\text{CO})]^{2-}$ -Anion, konnten sie lediglich durch NMR-Spektroskopie nachweisen. Die beiden Komplexe sind in Abbildung 7.2 nebeneinander dargestellt. Analoge Bindungs-längen in den beiden Komplexen sind, wie in Tabelle 7.2 dargestellt, annähernd identisch. Bei der deprotonierten Form des Phosphor-Liganden handelt es sich formal um ein P_7^{5-} -Ion, bei dessen protonierter Form formal um ein HP_7^{4-} -Ion. Nachdem in der Verbindung keine Hinweise auf das Vorhandensein eines Ammonium-Ions vorhanden waren, wird im Weiteren davon ausgegangen, dass es sich hier um die protonierte Form des Liganden handelt. Das Proton wurde aufgrund formal-chemischer Überle-gungen am Atom P1 konstruiert. In der Auswertung ihres NMR-spektroskopischen Nachweises des $[(\eta^{2:2}-P_7H)\text{Ni}(\text{CO})]^{2-}$ -Komplexes und dem Vergleich mit ähnlichen Verbindungen bestätigten Eichhorn *et al.* diese Überlegung der bevorzugten Funktionalisierbarkeit dieses Atoms.

Die Ladung des Komplexes wird durch zwei $[Rb([18]\text{Krone}-6)]$ -Einheiten und eine $[K([2.2.2]\text{Kryptand})]$ -Einheit ausgeglichen. Während letztere keine Kontakte zum Anion aufweist, bilden die $[Rb([18]\text{Krone}-6)]$ -Einheiten über deren Rubidiumatome Kontakte zu den Atomen P3, P4 sowie N1 aus (Abbildung 7.3) und schirmen den Komplex durch ihre Sterik nach außen gegen weitere Koordination ab. Die Abstände der Rubidiumatome zu den genannten Atomen sowie ausgewählte Winkel im Komplexanion sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst.

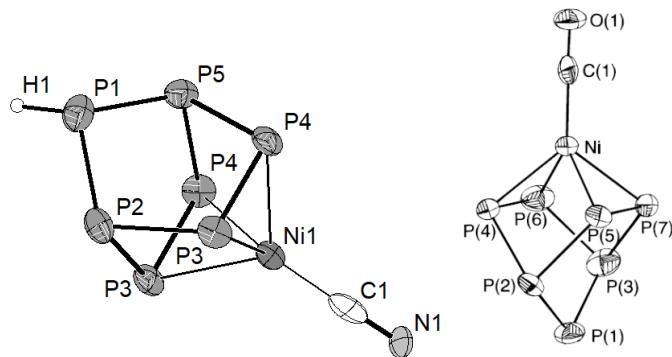


Abbildung 7.2 – Strukturen der Anionen $[(\eta^{2:2}\text{-P}_7\text{H})\text{Ni}(\text{CN})]^{3-}$ und $[(\eta^{2:2}\text{-P}_7)\text{Ni}(\text{CO})]^{3-}$ [60]

Tabelle 7.2 – Ausgewählte Abstände im Komplexanion $[(\eta^{2:2}\text{-P}_7\text{H})\text{Ni}(\text{CN})]^{3-}$ sowie vergleichbare Abstände im $[(\eta^{2:2}\text{-P}_7)\text{Ni}(\text{CO})]^{3-}$ -Komplex [60]

	$d[\text{\AA}]$	$[(\eta^{2:2}\text{-P}_7)\text{Ni}(\text{CO})]^{3-}$
P1–P2	2.139(6)	
P1–P5	2.140(6)	2.144(5)
P3–P4	2.138(4)	2.127(3) - 2.128(4)
P2–P3	2.232(4)	
P4–P5	2.213(4)	2.22(1) - 2.23(2)
Ni1–P3	2.313(3)	
Ni1–P4	2.341(3)	2.300(3) - 2.328(3)
Ni1–C1	1.732(19)	1.77(1)
C1–N1	1.16(2)	1.17(1)

Tabelle 7.3 – Ausgewählte Winkel im Komplexanion $[(\eta^{2:2}\text{-P}_7\text{H})\text{Ni}(\text{CN})]^{3-}$ sowie Abstände der Rubidiumatome zum Komplexanion, zu Kronenethermolekülen und zu Ammoniakmolekülen

	Winkel [°]		$d[\text{\AA}]$
P1–P2–P3	107.18(17)	Rb1–N1	3.566(12)
P1–P5–P4	106.18(17)	Rb1–N4	3.369(17)
P2–P1–P5	96.7(2)	Rb1–O1	2.888(11)
P2–P3–P4	103.35(17)	Rb1–O2	3.096(8)
P3–P2–P3	82.32(19)	Rb1–O3	2.903(7)
P3–P4–P5	104.14(17)	Rb1–O4	3.072(11)
P3–Ni1–P3	78.86(16)	Rb2–P3	3.588(3)
P3–Ni1–P4	54.7(1)	Rb2–N1	3.846(11)
P3–Ni1–P4	104.32(14)	Rb2–O5	2.998(12)
P3–Ni1–C1	128.8(3)	Rb2–O6	2.873(7)
P4–P5–P4	86.8(2)	Rb2–O7	3.073(9)
P4–Ni1–C1	126.9(3)	Rb2–O8	2.916(11)
Ni1–C1–N1	178.2(13)		

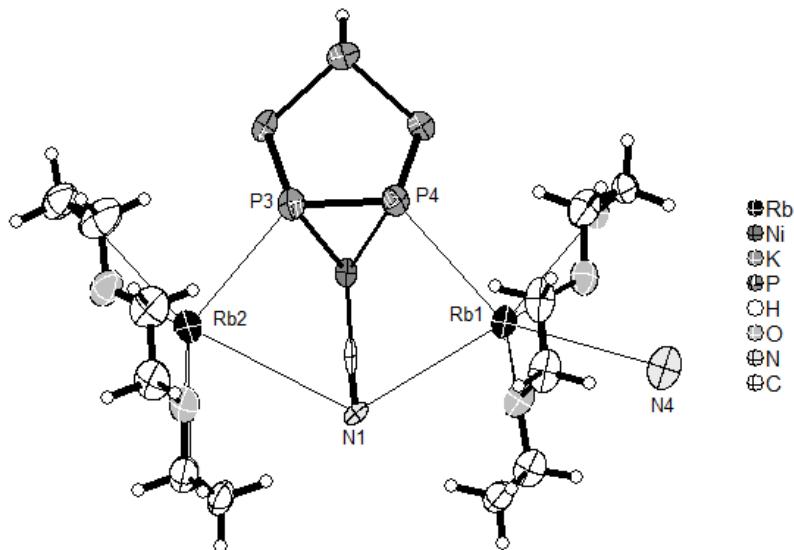


Abbildung 7.3 – Rubidiumatome in der Umgebung des $[(\eta^{2:2}\text{-HP}_7)\text{Ni}(\text{CN})]^{3-}$ -Anions

In ihrer Kristallstruktur bildet diese Verbindung an den Ecken der Elementarzelle kanalartige Hohlräume aus, welche mit Ammoniakmolekülen besetzt sind (Abbildung 7.4).

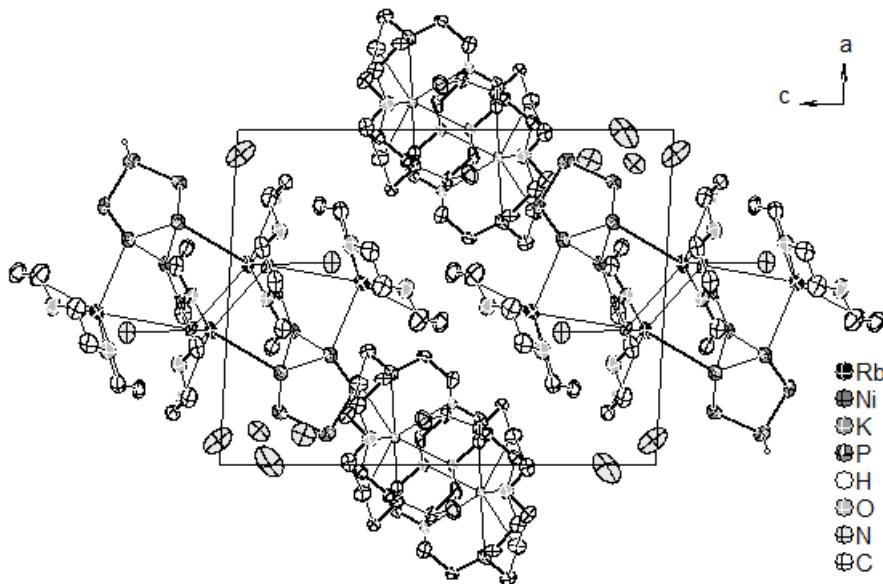


Abbildung 7.4 – Elementarzelle der Verbindung $[K([2.2.2]-\text{Kryptand})][Rb([18]\text{Krone-6})]_2[(\eta^{2:2}-P_7H)\text{Ni}(\text{CN})] \cdot 4.9 \text{NH}_3$ in Richtung der kristallographischen b-Achse

7.3 Geometrieoptimierung, ELF und NBO

Das protonierte Phosphoratom ist nach der Rechnung deutlich ausgelenkt. In der Kristallstruktur liegt das Atom auf einer Spiegelebene, die Auslenkung kann aus dem Ellipsoid erahnt werden. Die Atomabstände aus der Geometrieoptimierung sind tendenziell etwas länger als in der Kristallstruktur (Abbildung 7.4).

Aus den Populationen der Basins, welche in Abbildung 7.5 dargestellt sind, kann von Einfachbindungen zwischen allen P-Atomen ausgegangen werden. Generell ist die Elektronendichte des Liganden zu der Region der freien Elektronenpaare hin verschoben. Zwischen Nickelatom und den koordinierenden Phosphoratomen befindet sich kein separater Attraktor, die Koordination erfolgt vielmehr über die Attraktoren im Bereich der freien Elektronenpaare dieser Phosphoratome. Das lässt sich an den entsprechenden Isoflächen erkennen, welche sich in den Bereich zwischen Nickel- und Phosphoratomen ausbreiten (siehe Abbildung 7.6)

Die NBO-Analyse des Komplexes zeigt dessen Aufteilung in ein $\{\text{HP}_7\}$ - und ein $\{\text{NiCN}\}$ -Fragment. NBOs von Phosphoratomen, welche an Bindungen beteiligt sind, weisen einen dominanten p-Orbital-Charakter auf. Zwischen Phosphoratomen sind ausschließlich Einfachbindungen vorhanden. Ihre freien Elektronenpaare haben hingegen einen höheren s-Orbital-Anteil. Die vier zum Nickelatom benachbarten Phosphoratome wechselwirken unterschiedlich mit dem Zentralatom des Komplexes. Zwei der Atome haben jeweils zwei freie Elektronenpaare, von denen je das p-hybridisierte Elektronenpaar zum

Tabelle 7.4 – Vergleich der Atomabstände im Komplexanion $[(\eta^{2:2}\text{-P}_7\text{H})\text{Ni}(\text{CN})]^{3-}$ aus der Kristallstruktur und aus der Geometrieoptimierung

	$d[\text{\AA}]$	BP86/def2-TZVPP
P1–P2	2.139(6)	2.208 - 2.209
P1–P5	2.140(6)	
P3–P4	2.138(4)	2.191 - 2.216
P2–P3	2.232(4)	2.221 - 2.229
P4–P5	2.213(4)	
Ni1–P3	2.313(3)	2.308 - 2.349
Ni1–P4	2.341(3)	
Ni1–C1	1.732(19)	1.891
C1–N1	1.16(2)	1.192

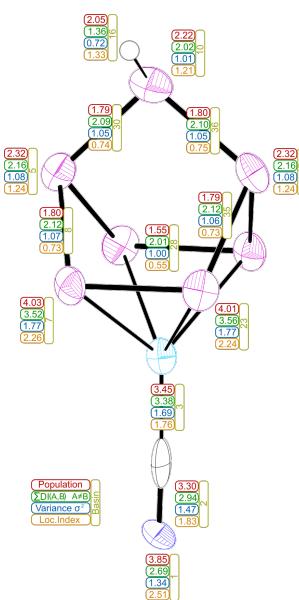


Abbildung 7.5 – Ausgewählte ELF-Basins des $[(\eta^{2:2}\text{-P}_7\text{H})\text{Ni}(\text{CN})]^{3-}$ -Komplexes

Nickelatom doniert. Die anderen beiden Phosphoratome bilden eine bindende und eine antibindende Wechselwirkung aus (in Abbildung 7.7 grün dargestellt). Die Bindung doniert zum Nickelatom, die Antibindung akzeptiert Elektronen vom Nickelatom.

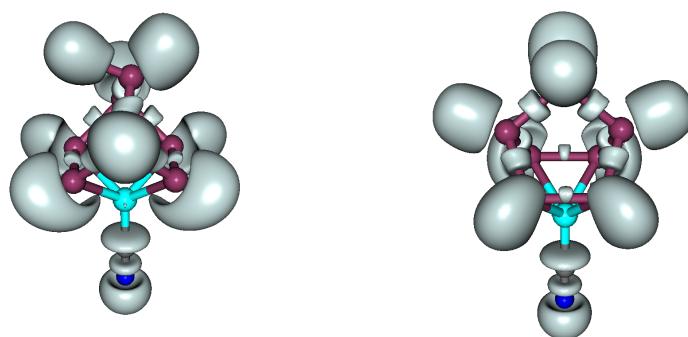


Abbildung 7.6 – ELF-Isoflächen des Komplexes $[(\eta^{2:2}-P_7H)Ni(CN)]^{3-}$ ($\eta = 0.80$)

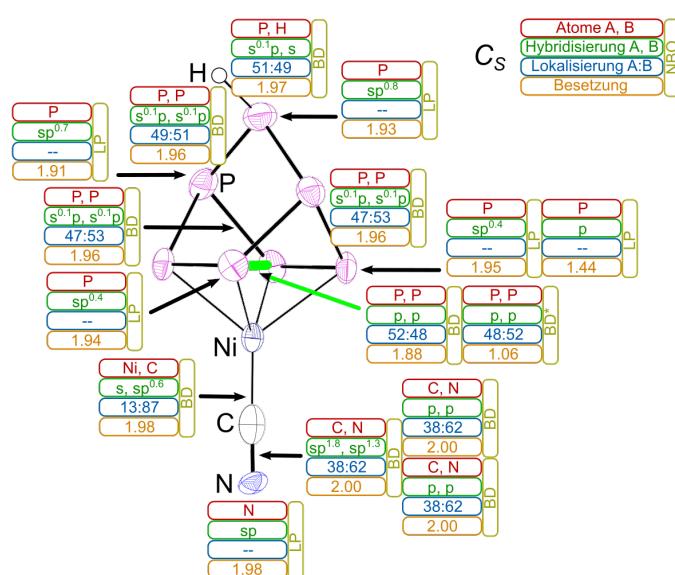


Abbildung 7.7 – Ausgewählte NBOs des $[(\eta^{2:2}-P_7H)Ni(CN)]^{3-}$ -Komplexes. Orbitale mit einem gerundeten Hybridisierungsanteil < 0.1 werden nicht betrachtet.

8 [K([2.2.2]–Kryptand)]₂[Ni(η^2 -P₂)₂]·2.5 NH₃ (12)

8.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallisation von [K([2.2.2]–Kryptand)]₂[Ni(η^2 -P₂)₂]·2.5 NH₃ erfolgte in einem Schlenkrohr. Nach dem Lösen von Kalium (24 mg, 0.61 mmol), K₂[Ni(CN)₄] (36 mg, 0.15 mmol), [18]Krone-6 (101 mg, 0.38 mmol), [2.2.2]Kryptand (113 mg, 0.30 mmol) und Rb₃P₇ (nominelle Zusammensetzung, 142 mg, 0.3 mmol) in etwa 5 mL flüssigem Ammoniak wurde eine sofortige Braunfärbung beobachtet und der Ansatz bei -34 °C gelagert. In der braunen Suspension wurden nach 6 Wochen orange Kristalle beobachtet, welche röntgenographisch charakterisiert wurden. Die Messung erfolgte an einem Gerät mit CuK α -Strahlung der Wellenlänge 1.54184 Å, die Strukturlösung erfolgte mit SHELXT in der Raumgruppe C2/c, die Strukturverfeinerung mit SHELXL. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten nicht lokalisiert werden. Die Wasserstoffatome der Kryptand-Moleküle wurden mittels Reitermodell verfeinert. Die kristallographischen Daten zu dieser Verbindung sind in Tabelle 8.1 aufgelistet.

Tabelle 8.1 – Kristallographische Daten zur Verbindung [K([2.2.2]–Kryptand)]₂[Ni(η^2 -P₂)₂]·2.5 NH₃

Summenformel	C ₃₆ H ₇₂ K ₂ N _{6.5} NiO ₁₂ P ₄	F(000)	2222.0
Molare Masse	1048.79	Kristallgröße/mm ³	0.151 × 0.083 × 0.035
Temperatur/K	122.96(15)	Strahlung	CuK α (λ = 1.54184 Å)
Kristallsystem	Monoklin	2Θ-Bereich/°	6.63 – 148.706
Raumgruppe	C2/c	hkl-Bereich	$-21 \leq h \leq 20$ $-25 \leq k \leq 25$ $-18 \leq l \leq 13$
a/Å	17.0902(6)	Gemessene Reflexe	11461
b/Å	21.3073(9)	Unabhängige Reflexe	5327, R_{int} = 0.0460, R_{sigma} = 0.0520
c/Å	14.8411(5)	Daten/Restraints/Parameter	5327/0/382
$\alpha/^\circ$	90	GooF S	1069
$\beta/^\circ$	91.499(3)	R-Indizes [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0539, wR_2 = 0.1393
$\gamma/^\circ$	90	R-Indizes [alle Daten]	R_1 = 0.0742, wR_2 = 0.1545
Volumen/Å ³	5404.1(4)	$\Delta\rho_{max/min}$ / e · Å ⁻³	0.70/-0.49
Z	4		
$\rho_{calc} g/cm^3$	1.289		
μ/mm^{-1}	3.489		

8.2 Strukturbeschreibung

Das Zentrum dieser Struktur bildet das $[\text{Ni}(\text{P}_2)_2]^{2-}$ -Anion, bei welchem es sich formal um zwei P_2^{2-} -Liganden handelt, welche an ein Ni^{2+} -Ion koordinieren und einen nahezu planaren Komplex bilden, der in Abbildung 8.2 dargestellt ist. Auch $\text{P}_2\text{H}_2^{2-}$ -Ionen sind als Liganden möglich, können aber durch IR-spektroskopische Untersuchung ausgeschlossen werden. Die charakteristische Bande für P–H-Bindungen zwischen 2350 cm^{-1} und 2440 cm^{-1} ist nicht im Spektrum (Abbildung 8.3) vorhanden.

Der Atomabstand der Phosphoratome zueinander ist zudem im Vergleich zu einer typischen P–P-Einfachbindung, welche im Bereich von 2.20 \AA liegt, mit 2.17 \AA etwas kürzer. Im Vergleich zu P–P-Doppelbindungen (ca. 2.05 \AA) ist der Atomabstand länger.[1] Da es sich um einen negativ geladenen Liganden handelt, kann davon ausgegangen werden, dass eine Doppelbindung vorliegt und es sich um P_2^{2-} -Liganden handelt. Eine verkürzte Einfachbindung ist aufgrund der negativen Ladungen an den Phosphoratomen unwahrscheinlich. Eine verlängerte Doppelbindung kann durch die elektrostatische Abstoßung der negativen Ladung beider Phosphoratome erklärt werden.

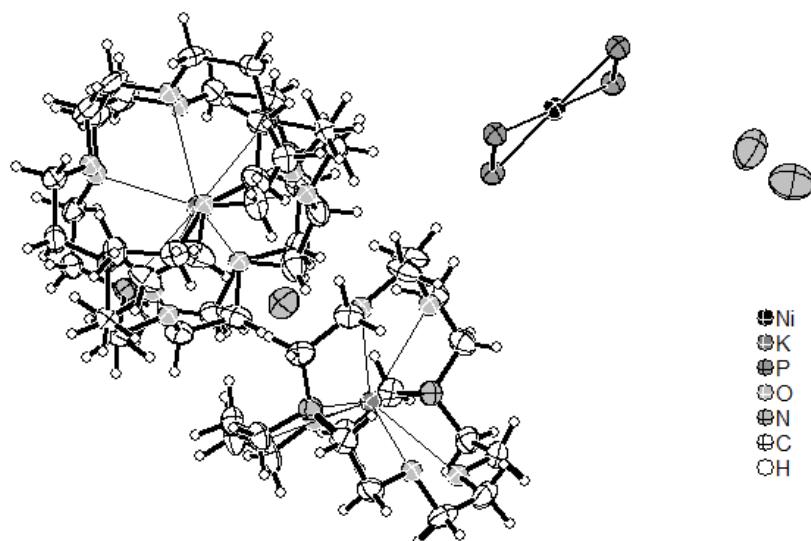


Abbildung 8.1 – Formeleinheit der Verbindung $[\text{K}(\text{2.2.2}-\text{Kryptand})]_2[\text{Ni}(\eta^2-\text{P}_2)_2] \cdot 2.5 \text{ NH}_3$

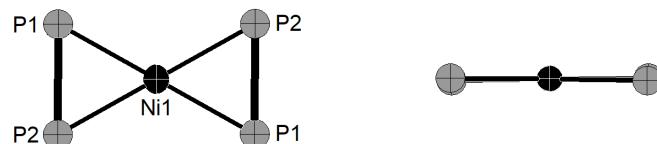


Abbildung 8.2 – Struktur des $[\text{Ni}(\eta^2-\text{P}_2)_2]^{2-}$ -Anions

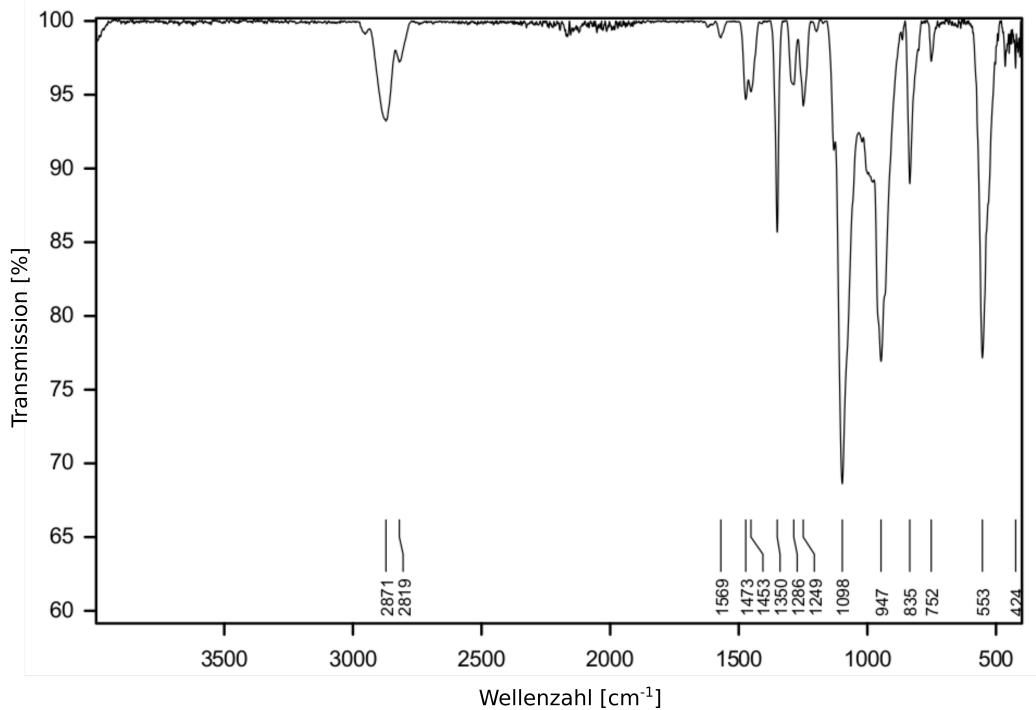


Abbildung 8.3 – Infrarotspektrum der Verbindung $[K([2.2.2]-\text{Kryptand})_2[Ni(\eta^2-\text{P}_2)_2] \cdot 2.5 \text{NH}_3$

Tabelle 8.2 – Ausgewählte Abstände und Winkel im Komplexanion $[Ni(\eta^2-\text{P}_2)_2]^{2-}$

	$d[\text{\AA}]$		Winkel [$^\circ$]
Ni1–P1	2.2057(7)	P1–Ni1–P1	177.80(7)
Ni1–P2	2.2129(7)	P1–Ni1–P2	58.79(3)
P1–P2	2.1687(10)	P1–Ni1–P2	121.22(3)

Innerhalb der Kristallstruktur befindet sich das Komplexanion in einem Hohlraum, welcher von zehn $[K([2.2.2]-\text{Kryptand})]$ -Einheiten aufgebaut wird. Diese bilden ein gerades Parallelepiped, welches auf den beiden schiefen Grundflächen überkappt ist. Das Komplexanion liegt mittig, ohne Fehlordnung und parallel zu den Grundflächen des Parallelepipeds in diesem Hohlraum. Zwischen den $[K([2.2.2]-\text{Kryptand})]$ -Einheiten ist keinerlei Wechselwirkung erkennbar, was darauf hindeutet, dass die Ordnung des Anions durch die Sterik des Hohlraums bedingt ist.

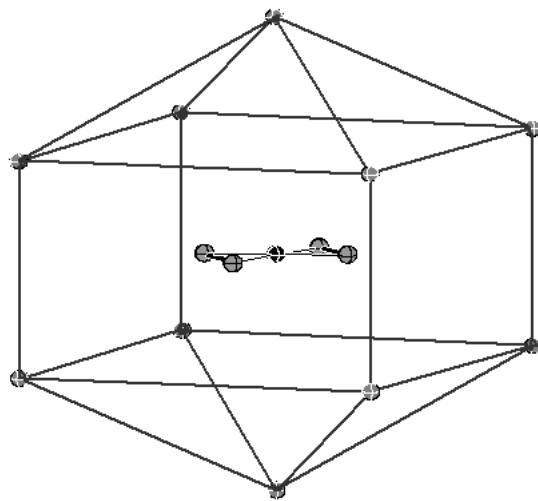


Abbildung 8.4 – Umgebung des $[Ni(\eta^2-\text{P}_2)_2]^{2-}$ -Anions

8.3 Geometrieoptimierung, NBO und ELF

Die Geometrieoptimierung des $[\text{Ni}(\eta^2\text{-P}_2)_2]^{2-}$ -Komplexes resultiert in einer planaren Struktur, deren Atomabstände gut mit der Kristallstruktur übereinstimmen (siehe Tabelle 8.3).

Tabelle 8.3 – Aus der Geometrieoptimierung resultierende Atomabstände im $[\text{Ni}(\eta^2\text{-P}_2)_2]^{2-}$ -Anion

	$d[\text{\AA}]$
P–P	2.084
P–Ni	2.208

Die ELF ergibt je einen Attraktor zwischen den Phosphoratomen eines Liganden, zwischen jedem Phosphoratom und dem Nickelatom und in der Region der freien Elektronenpaare jedes Phosphoratoms (siehe Abbildung 8.5). Der Basin in der Region der formalen Doppelbindung der Liganden ist mit einer Population von 2.31 unterbesetzt. Die Elektronendichte verschiebt sich stattdessen in die Region der freien Elektronenpaare. Die Basins zwischen Nickelatom und Phosphoratom liegen nicht direkt auf der Verbindungsachse zwischen den beiden Atomen, sondern sind auf der Komplexebene nach außen verschoben, wie in Abbildung 8.6 dargestellt ist.

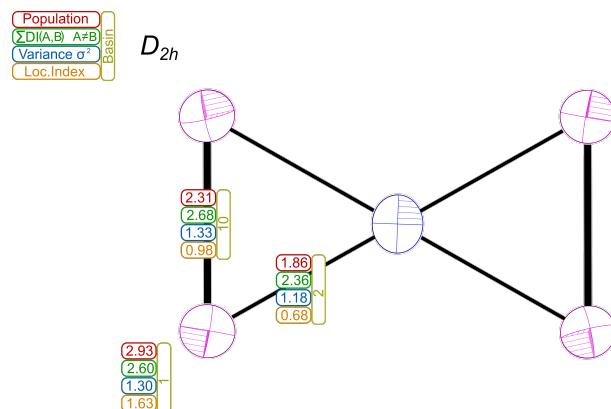


Abbildung 8.5 – Ausgewählte ELF-Basins des $[\text{Ni}(\eta^2\text{-P}_2)_2]^{2-}$ -Komplexes

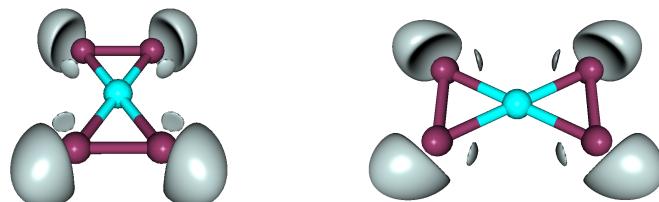


Abbildung 8.6 – ELF-Isoflächen des Komplexes $[\text{Ni}(\eta^2\text{-P}_2)_2]^{2-}$ ($\eta = 0.86$)

Die NBO-Analyse ergibt eine Doppelbindung innerhalb jedes Liganden. Je ein Phosphoratom der Liganden ist zudem mittels einer nahezu ausschließlich p-hybridisierten Bindung an das Nickelatombgebunden. Die anderen beiden Phosphoratome bilden mit dem Nickelatomb eine 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung aus (in Abbildung 8.7 grün dargestellt). Ein freies Elektronenpaar jedes Phosphoratoms weist einen hohen s-Orbital-Anteil auf. Das zusätzliche freie Elektronenpaar an den Phosphoratomen, welche an der Mehrzentrenbindung beteiligt sind, ist hingegen größtenteils p-hybridisiert.

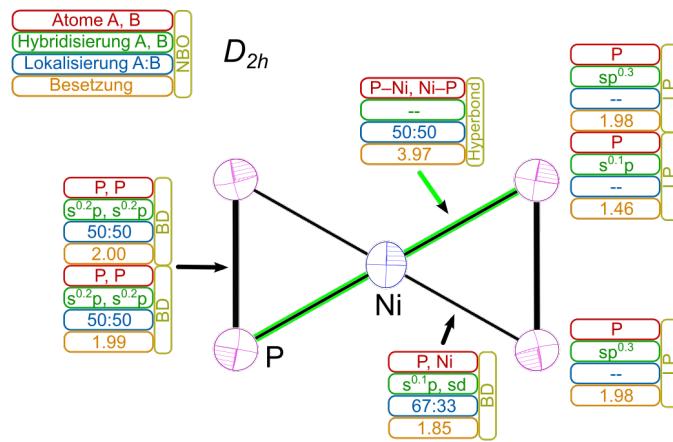


Abbildung 8.7 – Ausgewählte NBOs des $[\text{Ni}(\eta^2\text{-P}_2)_2]^{2-}$ -Komplexes. Orbitale mit einem gerundeten Hybridisierungsanteil < 0.1 werden nicht betrachtet.

9 [Cs([18]Krone-6)]₃[(η^2 -P₉)Ni(CN)₂]·8NH₃ (13)

9.1 Darstellung und Röntgenstrukturanalyse

Die Kristallisation von [Cs([18]Krone-6)]₃[(η^2 -P₉)Ni(CN)₂]·8NH₃ erfolgte in einem Schlenkrohr. Nach dem Lösen von Kalium (12.5 mg, 0.32 mmol), K₂[Ni(CN)₄] (39 mg, 0.16 mmol), [18]Krone-6 (85 mg, 0.32 mmol) und Cs₃P₇ (nominelle Zusammensetzung, 100 mg, 0.16 mmol) in etwa 5 mL flüssigem Ammoniak wurde eine sofortige Braunfärbung beobachtet und der Ansatz bei -34 °C gelagert. In der braunen Suspension wurden nach 40 Wochen orange Kristalle beobachtet, welche röntgenographisch charakterisiert wurden. Die Messung erfolgte an einem Gerät mit MoK_α-Strahlung der Wellenlänge 0.71073 Å, die Strukturlösung erfolgte mit SHELXT in der Raumgruppe P₂₁/c, die Strukturverfeinerung mit SHELXL. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten nicht lokalisiert werden. Die Fehlordnung des Kronenethermoleküls konnte mithilfe von Restraints gelöst werden, die Wasserstoffatome an den Kronenethermolekülen wurden mittels Reitermodell konstruiert. Die kristallographischen Daten zu dieser Verbindung sind in Tabelle 9.1 aufgelistet.

Tabelle 9.1 – Kristallographische Daten zur Verbindung [Cs([18]Krone-6)]₃[(η^2 -P₉)Ni(CN)₂]·8NH₃

Summenformel	C ₃₈ H ₉₆ N ₁₀ O ₁₈ P ₉ NiCs ₃	F(000)	3464.0
Molare Masse	1717.41	Kristallgröße/mm ³	0.147 × 0.083 × 0.014
Temperatur/K	122.98(11)	Strahlung	MoK _α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Kristallsystem	Monoklin	2θ-Bereich/°	6.334 – 49.426
Raumgruppe	P ₂ ₁ /c	hkl-Bereich	-19 ≤ h ≤ 19
a/Å	16.7959(11)		-14 ≤ k ≤ 16
b/Å	14.0861(10)		-34 ≤ l ≤ 34
c/Å	29.7575(18)	Gemessene Reflexe	35738
α/°	90	Unabhängige Reflexe	11787, $R_{int} = 0.1818$,
β/°	91.514(5)		$R_{sigma} = 0.2016$
γ/°	90	Daten/Restraints/Parameter	11787/1015/894
Volumen/Å ³	7037.8(8)	GooF S	0.975
Z	4	R-Indizes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0735$, $wR_2 = 0.1231$
$\rho_{calc} g/cm^3$	1.621	R-Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.1729$, $wR_2 = 0.1578$
μ/mm^{-1}	2.073	$\Delta\rho_{max/min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.97/-0.98

9.2 Strukturbeschreibung

Das $[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$ -Anion liegt in der Kristallstruktur als exo- und als endo-Isomer vor (siehe Abbildung 9.2). Sie liegen an der gleichen Stelle in der Elementarzelle und werden durch Fehlordnung im Nortricyclan-Teil des Phosphor-Liganden gebildet. Das Besetzungsverhältnis der beiden Isomere ist exo:endo = 4:1.

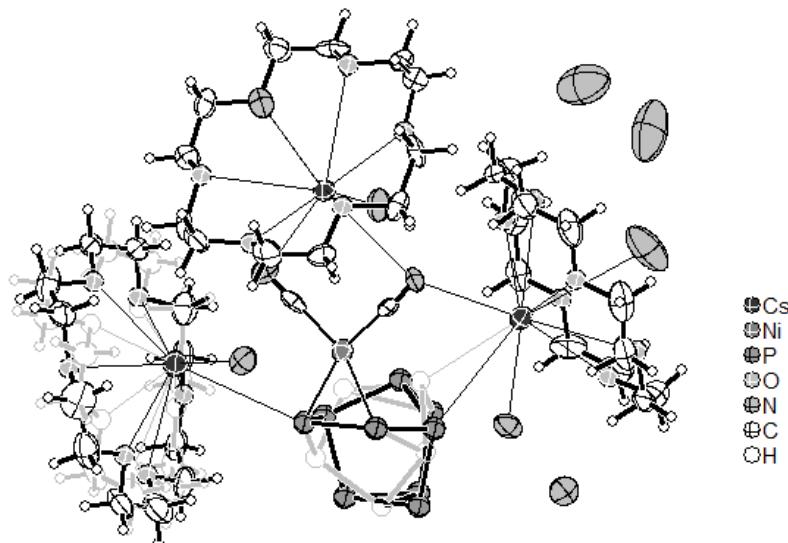


Abbildung 9.1 – Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_3[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2] \cdot 8 \text{NH}_3$

Die Koordinationsumgebung des Nickelatoms ist annähernd planar, jedoch sind die Cyanido-Liganden bei beiden Isomeren vom Polyphosphor-Liganden weg ausgelenkt. Die Diederwinkel um die koordinierten Phosphoratome liegen bei 91.6° (P5A-P1-P2-Ni1, exo-Isomer) und 249.5° (P3B-P1-P2-Ni1, endo-Isomer). Das Strukturmotiv des P_9^{3-} -Liganden ist bereits im $\text{P}_9(^t\text{Bu})_3$ -Molekül bekannt.[61] Es handelt sich um einen Nortricyclan-Käfig, bei dem zwei, im Nortricyclan jeweils zweibindige, Phosphoratome durch eine $\{\text{P}_2\}$ -Hantel verbrückt werden und alle formal negativ geladenen Phosphoratome des resultierenden Käfigs mit *tert*-Butyl-Gruppen abgesättigt sind. Die P–P-Abstände innerhalb des Liganden, welche in Tabelle 9.2 aufgeführt sind, liegen im Bereich für vergleichbare Atomabstände in P_7 -Nortricyclankäfigen, sind aber gegenüber des $\text{P}_9(^t\text{Bu})_3$ -Moleküls zu einem Großteil etwas verlängert.[16, 61]

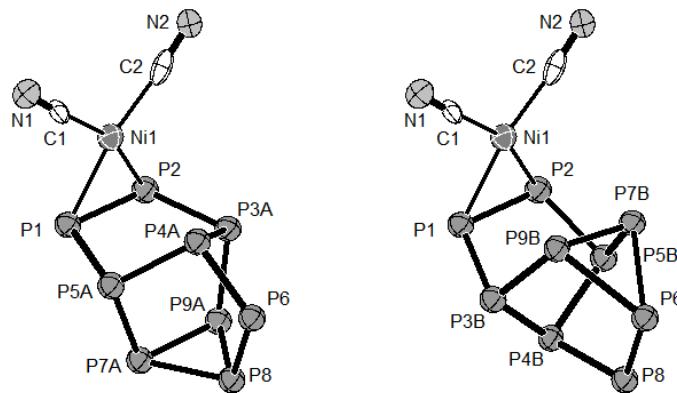


Abbildung 9.2 – Strukturen des exo-Isomers und des endo-Isomers des $[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$ -Anions in ihrer relativen Lage zueinander in der Kristallstruktur

Tabelle 9.2 – Ausgewählte Atomabstände im Komplexanion $[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$

	$d[\text{\AA}]$		$d[\text{\AA}]$
P1–P2	2.153(5)	P4B–P8	2.33(2)
P1–P3B	2.01(4)	P5A–P7A	2.199(10)
P1–P5A	2.235(9)	P5B–P7B	2.08(3)
P1–Ni1	2.236(4)	P6–P7B	2.68(2)
P2–P3A	2.263(6)	P6–P8	2.145(6)
P2–P5B	2.09(2)	P6–P9B	2.46(3)
P2–Ni1	2.228(4)	P7A–P8	2.179(7)
P3A–P4A	2.180(8)	P7A–P9A	2.208(7)
P3A–P9A	2.190(7)	P7B–P9B	2.22(4)
P3B–P4B	2.11(5)	P8–P9A	2.207(6)
P3B–P9B	2.19(5)	Ni1–C1	1.877(14)
P4A–P5A	2.173(9)	Ni1–C2	1.887(14)
P4A–P6	2.104(8)	C1–N1	1.155(17)
P4B–P5B	2.15(3)	C2–N2	1.143(18)

Die Isomere weisen sechs (exo) beziehungsweise fünf (endo) Kontakte zu Cäsiumatomen auf, wobei jeweils vier dieser Kontakte zu den Stickstoffatomen der Cyanido-Liganden ausgebildet sind (Abbildung 9.3).

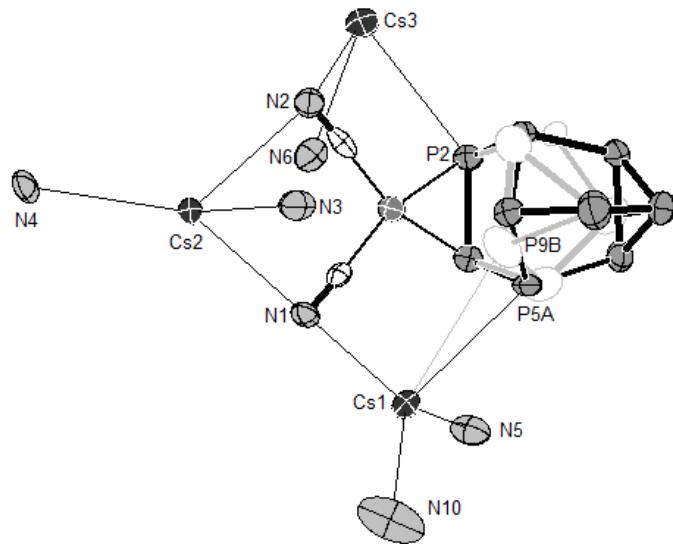


Abbildung 9.3 – Cäsiumatome in der Umgebung des $[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$ -Anions

9.3 Geometrieoptimierung, NBO und ELF

Die geometrieoptimierten Strukturen, welche in Abbildung 9.4 dargestellt sind, weisen vergleichbare Bindungslängen zueinander und zu den Komplexen aus der Kristallstruktur auf (Tabelle 9.3).

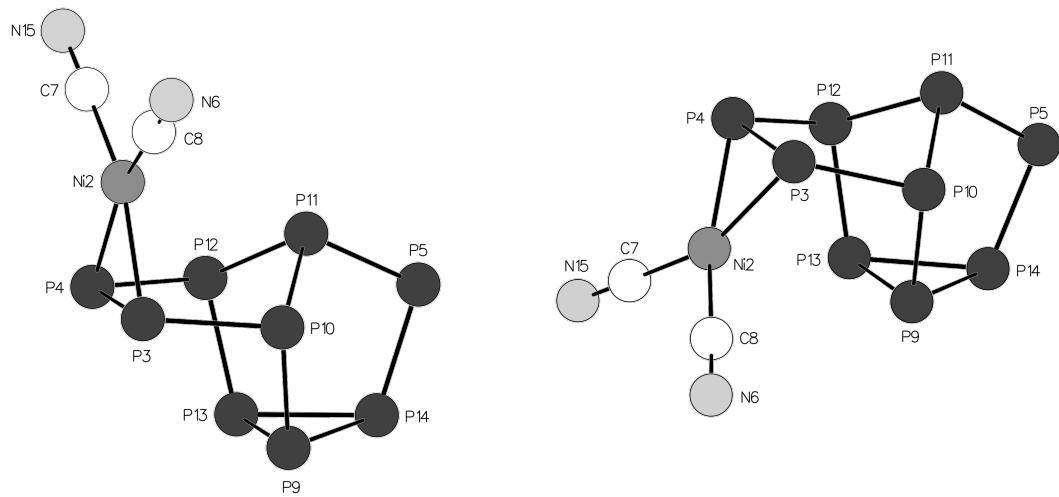


Abbildung 9.4 – Geometrieoptimierte Strukturen der beiden $[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$ -Isomeren

Tabelle 9.3 – Aus der Geometrieoptimierung resultierende Atomabstände des exo- und endo-Isomers des $[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$ -Anions

$d[\text{\AA}]$	exo	endo
P3–P4	2.184	2.183
P3–P10	2.249	2.236
P4–P12	2.250	2.236
P5–P11	2.149	2.165
P5–P14	2.200	2.190
P9–P10	2.222	2.224
P9–P13	2.237	2.255
P9–P14	2.261	2.254
P10–P11	2.236	2.228
P11–P12	2.237	2.228
P12–P13	2.222	2.223
P13–P14	2.262	2.255
Ni2–P3	2.258	2.256
Ni2–P4	2.259	2.255
Ni2–C7	1.867	1.868
Ni2–C8	1.867	1.868
C7–N15	1.181	1.181
C8–N6	1.181	1.181

Die single-point-Energie des Komplexes in Abhängigkeit vom P–P–P–Ni-Winkel ist in Abbildung 9.5 dargestellt. Die Isomere, welche in den beiden Minima liegen weisen Diederwinkel von 92.7° (exo-Isomer) und 257.5° (endo-Isomer) um die koordinierenden Phosphoratome auf. Diese stimmen gut mit den Diederwinkeln der gefundenen Komplexisomere überein. Bei inkrementeller Berechnung der Komplexenergie in Abhängigkeit des Diederwinkels ergeben sich die erwarteten Minima und ein Maximum bei etwa 178° . Im Vergleich ihrer Energien liegt das exo-Isomer tiefer als das endo-Isomer. Die Stabilisierung des exo-Isomers beträgt $238 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, beim endo-Isomer beträgt sie $221 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Das spiegelt sich auch im Besetzungsverhältnis der beiden Isomere in der Kristallstruktur wieder (exo > endo).

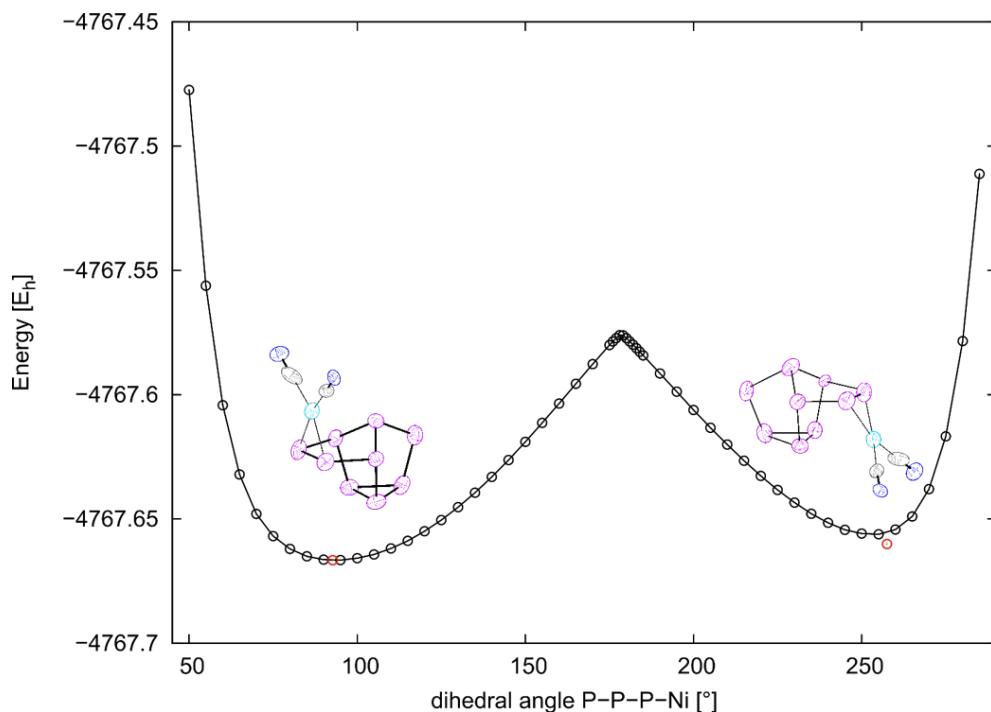


Abbildung 9.5 – Single-point-Energie des $[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$ -Komplexes in Abhängigkeit der Drehung um die koordinierte P–P-Hantel (Diederwinkel P10–P3–P4–Ni2); Ausgangspunkt der Rechnung ist das geometrieeoptimierte exo-Isomer; die rot markierten Werte stellen Energien und Diederwinkel der geometrieeoptimierten Komplexe dar

Aus den Populationen der Basins, welche in Abbildung 9.6 dargestellt sind, geht hervor, dass Einfachbindungen zwischen allen P-Atomen vorliegen. Generell ist die Elektronendichte des Liganden zu der Region der freien Elektronenpaare hin verschoben. Die Basins der Attraktoren zwischen dem Nickelatom und den koordinierenden Phosphoratomen wird bei einem ELF-Wert von etwa $\eta = 0.855$ sichtbar. Bereits bei einem ELF-Wert von etwa $\eta = 0.85$ verschmelzen diese Basins mit den Basins in der Region der freien Elektronenpaare dieser Phosphoratome. Die Basins an Phosphoratomen, welche in den beiden Isomeren räumliche Nähe zum Nickelatom aufweisen, verschieben sich zunehmend vom Nickelatom weg und werden weniger symmetrisch. Im exo-Isomer ist das beim Basin 6 der Fall, beim endo-Isomer bei den Basins 31 und 33. Die räumliche Verzerrung lässt sich in Abbildung 9.7 beim Vergleich der beiden Isomeren erkennen.

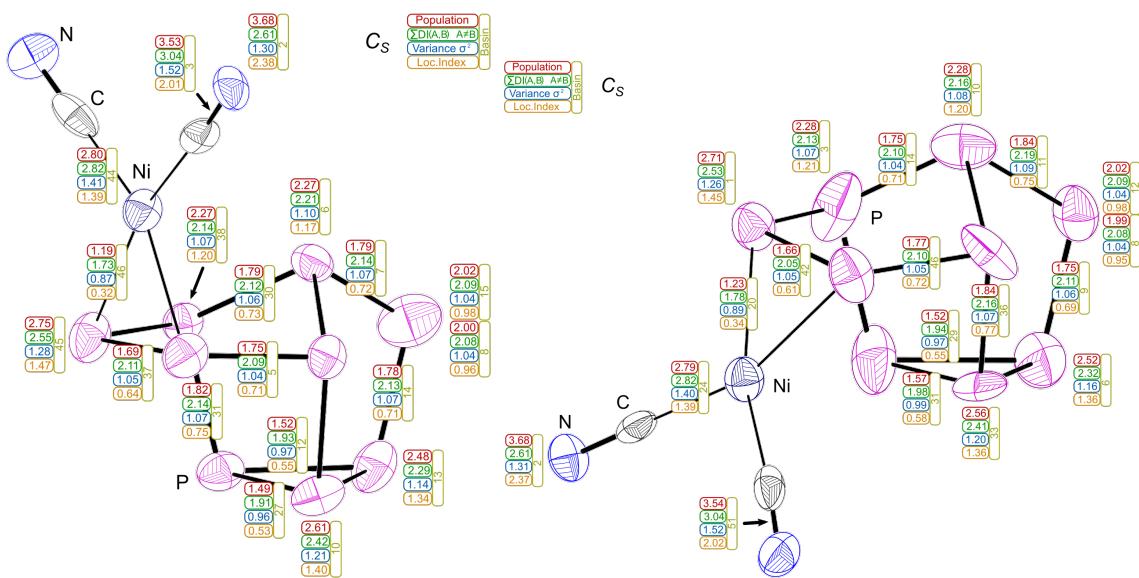


Abbildung 9.6 – Ausgewählte ELF-Basins des exo- und endo-Isomers des $[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$ -Komplexes

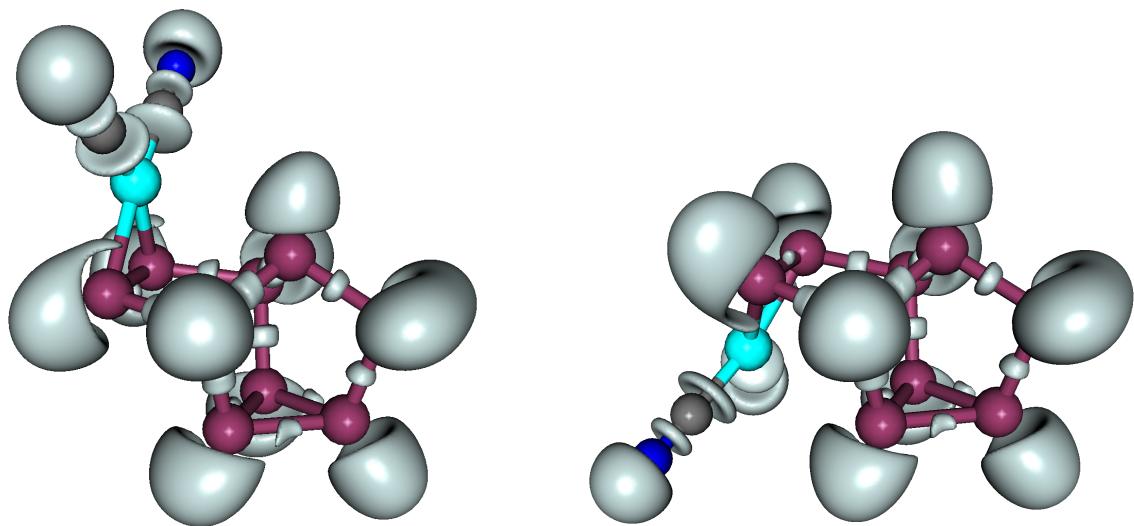


Abbildung 9.7 – ELF-Isoflächen des Komplexes $[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$ ($\eta = 0.83$)

Die NBO-Analyse ergibt zwischen den Phosphoratomen ausschließlich Einfachbindungen. NBOs von Phosphoratomen, welche an Bindungen beteiligt sind, weisen einen dominanten p-Orbital-Charakter auf. Ihre freien Elektronenpaare haben hingegen einen größeren s-Orbital-Anteil. Nur am Phosphoratom mit zwei freien Elektronenpaaren ist eines der beiden freien Elektronenpaare sp-hybridisiert. Zwischen dem Nickelatom und den benachbarten Phosphoratomen ist eine Bindung sowie eine merklich besetzte Antibindung vorhanden. Die Phosphoratome und das Nickelatom bilden ein Fragment. Die beiden Cyanido-Liganden sind ebenfalls als eigene Fragmente deklariert. Die bindenden Wechselwirkungen zum Nickelatom sind 4-Elektronen-3-Zentren-Bindungen, an denen je ein Phosphor-, das Nickel- und ein Kohlenstoffatom beteiligt sind (in Abbildung 9.8 grün dargestellt).

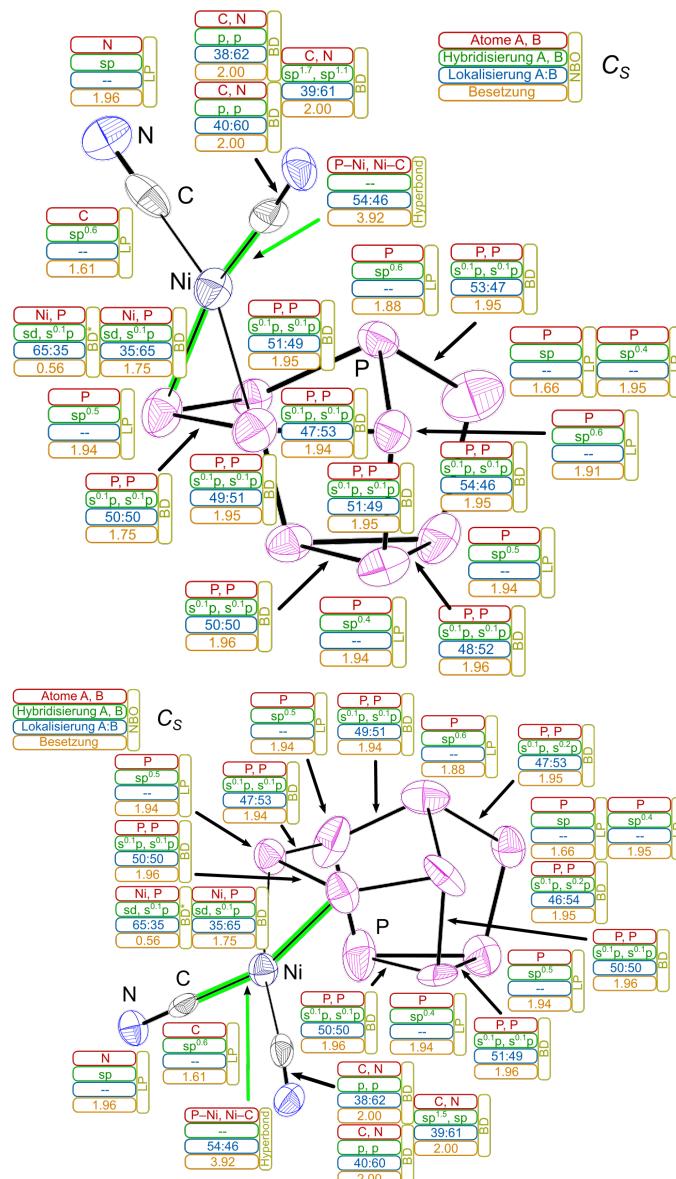


Abbildung 9.8 – Ausgewählte NBOs der Isomere des $[(\eta^2-\text{P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$ -Komplexes. Orbitale mit einem gerundeten Hybridisierungsanteil < 0.1 werden nicht betrachtet

10 $[K(NH_3)_2]_2AsH$ und $[K(NH_3)_2]_2SbH$

Bei der Umsetzung von Alkalimetallheptapniktiden der Elemente Arsen und Antimon mit $K_2[Ni(CN)_4]$ und einem starken Überschuss an Kalium (7 Äquivalente) entstehen nach einigen Wochen orange Kristalle, die nach dem Screening auf dem Einkristalldiffraktometer als $[K(NH_3)_2]_2AsH$ beziehungsweise $[K(NH_3)_2]_2SbH$ identifiziert werden konnten. Diese Verbindungen wurden bereits von Richter und Hanauer auf andere Weise dargestellt.[59, 62] Eine Umsetzung des AsH^{2-} - oder des SbH^{2-} -Anions mit $K_2[Ni(CN)_4]$ zu einer Komplexverbindung konnte nicht beobachtet werden.

11 Nebenverbindungen

11.1 $[K([18]Krone-6)(NH_3)_2][K([18]Krone-6)]_2K(NH_3)_3As_{14} \cdot 2 NH_3$ (14)

Die Kristallisation von $[K([18]Krone-6)(NH_3)_2][K([18]Krone-6)]_2K(NH_3)_3As_{14} \cdot 2 NH_3$ erfolgte in einem Schlenkrohr. Nach dem Lösen von Kalium (13 mg, 0.33 mmol), $K_2[Pt(CN)_4]$ (60 mg, 0.16 mmol), [18]Krone-6 (127 mg, 0.48 mmol) und K_3As_7 (nominelle Zusammensetzung, 100 mg, 0.16 mmol) in etwa 5 mL flüssigem Ammoniak wurde eine sofortige Braunfärbung beobachtet und der Ansatz bei -34 °C gelagert. In der braunen Suspension wurden nach 18 Tagen orange Kristalle beobachtet, welche röntgenographisch charakterisiert wurden. Die Messung erfolgte an einem Gerät mit CuK_α -Strahlung der Wellenlänge 1.54184 Å, die Strukturlösung erfolgte mit SHELXT in der Raumgruppe $P\bar{1}$, die Strukturverfeinerung mit SHELXL. Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten nicht lokalisiert werden. Die Fehlordnung des Kronenethermoleküls konnte mithilfe von Restraints gelöst werden, die Wasserstoffatome an den Kronenethermolekülen wurden mittels Reitermodell konstruiert. Die kristallographischen Daten zu dieser Verbindung sind in Tabelle 11.1 aufgelistet.

Tabelle 11.1 – Kristallographische Daten zur Verbindung $[Cs([18]Krone-6)]_3[(\eta^2-P_9)Ni(CN)_2] \cdot 8 NH_3$

Summenformel	$C_{36}H_{72}As_{14}K_4N_7O_{18}$	$F(000)$	1987.0
Molare Masse	2069.39	Kristallgröße/mm ³	$0.057 \times 0.066 \times 0.240$
Temperatur/K	122.94(19)	Strahlung	$CuK_\alpha (\lambda = 1.54184 \text{ \AA})$
Kristallsystem	Triklin	2Θ -Bereich/°	5.848 – 130.164
Raumgruppe	$P\bar{1}$	hkl -Bereich	$-12 \leq h \leq 10$
a/Å	10.3160(4)		$-12 \leq k \leq 14$
b/Å	12.3108(4)		$-35 \leq l \leq 33$
c/Å	30.3021(8)	Gemessene Reflexe	23851
$\alpha/^\circ$	91.357(2)	Unabhängige Reflexe	12772, $R_{int} = 0.0763$,
$\beta/^\circ$	93.507(3)		$R_{sigma} = 0.0859$
$\gamma/^\circ$	100.434(3)	Daten/Restraints/Parameter	12772/414/842
Volumen/Å ³	3775.2(2)	GoodF S	1.141
Z	2	R-Indizes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0953, wR_2 = 0.2772$
ρ_{calcg}/cm^3	1.820	R-Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.1255, wR_2 = 0.3167$
μ/mm^{-1}	9.408	$\Delta\rho_{max/min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.75/-2.72

Das in Abbildung 11.1 dargestellte As_{14}^{4-} -Ion wurde bereits von Hanauer mit Rubidium als Kation und von Graßl mit Cäsium als Kation beschrieben.[16, 59] Die vier negativen Ladungen werden von

Kaliumatomen abgesättigt, wobei die beiden $[K([18]Krone-6)(NH_3)_2]^+$ -Komplexe durch ihre Lage auf einem kristallographischen Inversionszentrum nur jeweils eine halbe positive Ladung beitragen. Das Anion besteht aus zwei Arsen-Nortricyclan-Einheiten, welche über je ein äquatoriales Atom durch eine kovalente Bindung verbunden sind. Während bei Graßl ein Racemat aus zwei chiralen Anionen vorliegt, handelt es sich in Verbindung **14** um ein meso-Isomer mit Inversionszentrum, was auch bei Hanauer der Fall ist. Die Atomabstände liegen mit $2.332(2)$ - $2.495(2)$ Å im Bereich der bereits bekannten Rubidium- und Cäsium-Verbindung. In Verbindung **14** weist das Anion jeweils vier Kontakte zu drei Kaliumatomen auf. Die K–As-Abstände liegen im Bereich von $3.361(6)$ - $3.926(3)$ Å. In der Kristallstruktur liegen eindimensionale Stränge vor, zwischen denen keinerlei ionische Wechselwirkung erkennbar ist (siehe Abbildung 11.2). Die Stränge liegen nicht parallel zu einer kristallographischen Achse.

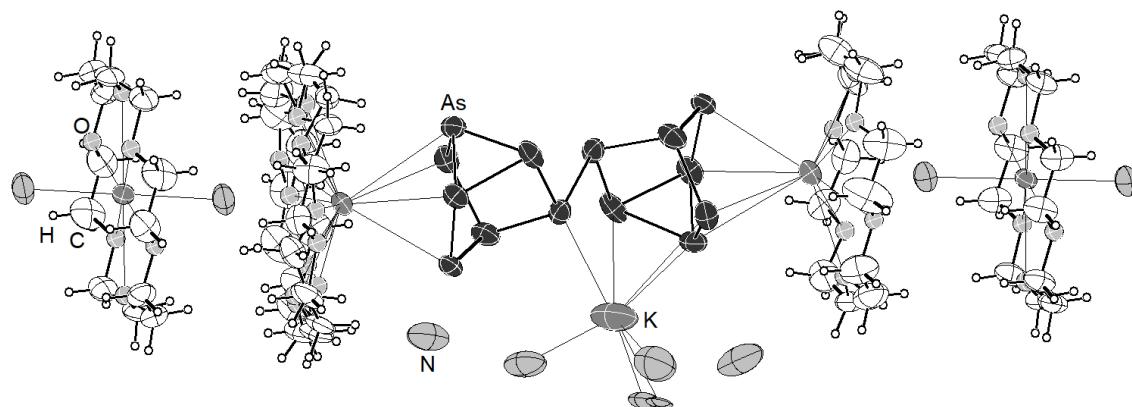


Abbildung 11.1 – Asymmetrische Einheit der Verbindung $[K([18]Krone-6)(NH_3)_2][K([18]Krone-6)_2K(NH_3)_3As_{14} \cdot 2 NH_3]$

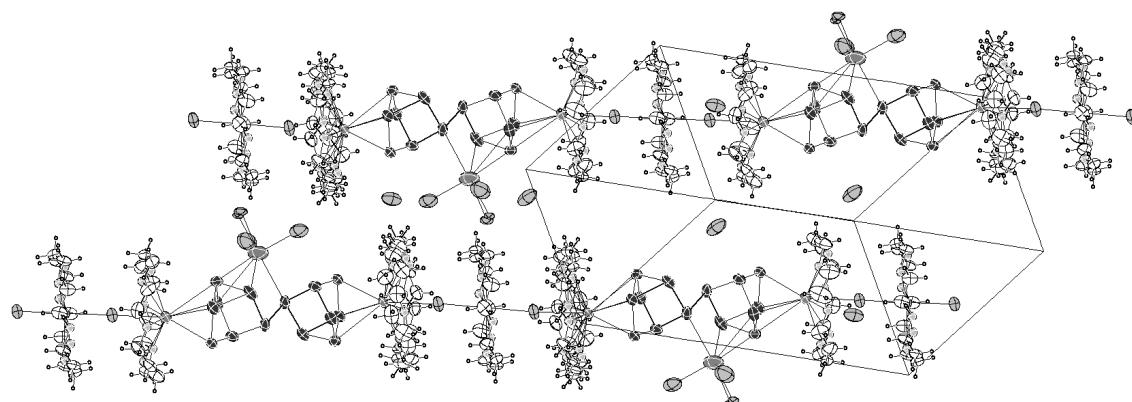


Abbildung 11.2 – Elementarzelle der Verbindung $[K([18]Krone-6)(NH_3)_2][K([18]Krone-6)_2K(NH_3)_3As_{14} \cdot 2 NH_3]$

11.2 [Rb([18]Krone-6)(NH₃)₃]NH₂·3NH₃ (15)

Die Kristallisation von [Rb([18]Krone-6)(NH₃)₃]NH₂·3NH₃ erfolgte in einem Schlenkrohr. Nach dem Lösen von Kalium (33 mg, 0.84 mmol), K₂[Ni(CN)₄] (101 mg, 0.42 mmol), [18]Krone-6 (111 mg, 0.42 mmol) und Rb₃P₇ (nominelle Zusammensetzung, 100 mg, 0.21 mmol) in etwa 5 mL flüssigem Ammoniak wurde eine sofortige Braunfärbung beobachtet und der Ansatz bei -34 °C gelagert. In der braunen Suspension wurden nach 12 Monaten orange Kristalle beobachtet, welche röntgenographisch charakterisiert wurden. Die Messung erfolgte an einem Gerät mit MoK_α-Strahlung der Wellenlänge 0.71073 Å, die Strukturlösung erfolgte mit SHELXT in der Raumgruppe $R\bar{3}$, die Strukturverfeinerung mit SHELXL. Die Wasserstoffatome des Ammoniakmoleküls konnten lokalisiert und verfeinert werden. Am Amidion war dies nicht der Fall. Die Wasserstoffatome an den Kronenethermolekülen wurden mittels Reitermodell konstruiert. Die Kristallgröße konnte nicht bestimmt werden, da der Kristall auf den Aufnahmen nicht sichtbar ist. Die kristallographischen Daten zu dieser Verbindung sind in Tabelle 11.2 aufgelistet.

Tabelle 11.2 – Kristallographische Daten zur Verbindung [Rb([18]Krone-6)(NH₃)₃]NH₂·3NH₃

Summenformel	C ₁₂ H ₄₄ N ₇ O ₆ Rb	F(000)	744.0
Molare Masse	465.99	Kristallgröße/mm ³	unbekannt
Temperatur/K	122.99(10)	Strahlung	MoK _α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Kristallsystem	Trigonal	2Θ-Bereich/°	7.754 – 60.94
Raumgruppe	$R\bar{3}$	hkl-Bereich	$-19 \leq h \leq 18$
a/Å	13.9169(9)		$-18 \leq k \leq 19$
b/Å	13.9169(9)		$-11 \leq l \leq 15$
c/Å	10.7413(10)	Gemessene Reflexe	6441
$\alpha/^\circ$	90	Unabhängige Reflexe	1225, $R_{int} = 0.0505$,
$\beta/^\circ$	90		$R_{sigma} = 0.0357$
$\gamma/^\circ$	120	Daten/Restraints/Parameter	1225/0/59
Volumen/Å ³	1801.7(3)	GooF S	1.109
Z	3	R-Indizes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0761$, $wR_2 = 0.2136$
$\rho_{calcd} g/cm^3$	1.288	R-Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.0988$, $wR_2 = 0.2317$
μ/mm^{-1}	2.097	$\Delta\rho_{max/min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.99/-1.17

Verbindung **15** kristallisiert nahezu isostrukturell zu den Verbindungen [Rb([18]Krone-6)]Cl·₅NH₃ und [Rb([18]Krone-6)]Br·₅NH₃, welche von Graßl beschrieben werden.[16] Während jedoch in diesen Verbindungen die Positionen der Ammoniakmoleküle zu 1/6 mit Chlor- beziehungsweise Bromatomen besetzt sind, liegt das Anion hier inmitten eines verzerrten Oktaeders, der von sechs Ammoniakmolekülen aufgespannt wird (siehe Abbildung 11.4). Dadurch ist die kristallographische c-Achse der Elementarzelle länger als in den Verbindungen von Graßl. Die Abstände der Ammoniakmoleküle zum Amidion betragen dabei 2.634(6) Å. Ammoniakmoleküle, welche an dasselbe Rubidiumatom koordinieren sind 3.875(11) Å voneinander entfernt, zu den anderen beiden jeweils benachbarten Ammoniakmolekülen beträgt der

Abstand 3.57(1) Å. Die Rubidiumatome weisen jeweils einen Besetzungsfaktor von 1/2 auf. Innerhalb der Kristallstruktur bilden sich unendliche eindimensionale Stränge aus, zwischen denen keine ionische oder koordinative Wechselwirkung erkennbar ist.

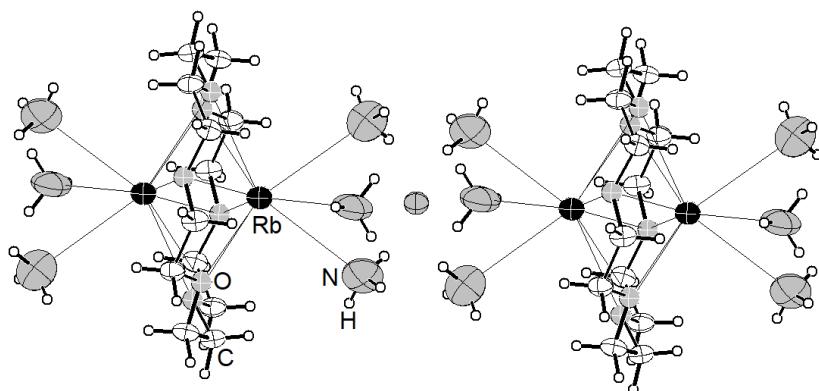


Abbildung 11.3 – Strukturausschnitt der Verbindung $[Rb([18]Krone-6)(NH_3)_3]NH_2 \cdot 3 NH_3$

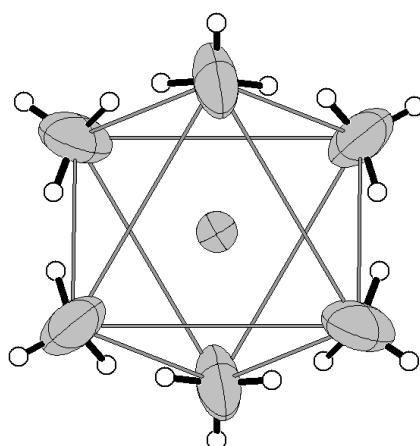


Abbildung 11.4 – Verzerrt oktaedrische Umgebung des Amidions in der Verbindung $[Rb([18]Krone-6)(NH_3)_3]NH_2 \cdot 3 NH_3$

11.3 $[(K_{0.17}|Rb_{0.83})(\text{Benzo-[18]Krone-6})][(K_{0.51}|Rb_{0.49})(\text{Benzo-[18]Krone-6})](K_{0.46}|Rb_{0.54})(P_7)_2 \cdot 11 NH_3$ (16)

Die Kristallisation von Verbindung **15** erfolgte in einem Schlenkrohr. Nach dem Lösen von Kalium (24 mg, 0.61 mmol), $K_2[Ni(CN)_4]$ (36 mg, 0.15 mmol), Benzo-[18]Krone-6 (94 mg, 0.30 mmol) und Rb_3P_7 (nominelle Zusammensetzung, 142 mg, 0.30 mmol) in etwa 5 mL flüssigem Ammoniak wurde eine sofortige Braunfärbung beobachtet und der Ansatz bei -34 °C gelagert. In der braunen Suspension wurden nach 40 Tagen orange Kristalle beobachtet, welche röntgenographisch charakterisiert wurden. Die Messung erfolgte an einem Gerät mit CuK_α -Strahlung der Wellenlänge 1.54184 Å, die Strukturlösung erfolgte mit SHELTXT in der Raumgruppe $P\bar{1}$, die Strukturverfeinerung mit SHELXL. Die Wasserstoffatome eines Ammoniakmoleküls konnten lokalisiert und verfeinert werden. Die Fehlordnung des Kronenethermoleküls und der mischbesetzten Alkalimetallpositionen konnte mithilfe von Restraints gelöst werden. Die Wasserstoffatome an den Kronenethermolekülen wurden mittels Reitermodell konstruiert. Die kristallographischen Daten zu dieser Verbindung sind in Tabelle 11.3 aufgelistet.

Tabelle 11.3 – Kristallographische Daten zur Verbindung $[(K_{0.17}|Rb_{0.83})(\text{Benzo-[18]Krone-6})][(K_{0.51}|Rb_{0.49})(\text{Benzo-[18]Krone-6})](K_{0.46}|Rb_{0.54})(P_7)_2 \cdot 11 NH_3$

Summenformel	$C_{64}H_{168}N_{11}O_{24}P_7K_{2.3}Rb_{3.7}$	$F(000)$	1212.0
Molare Masse	2315.83	Kristallgröße/mm ³	$0.304 \times 0.146 \times 0.096$
Temperatur/K	122.99(10)	Strahlung	$CuK_\alpha (\lambda = 1.54184 \text{ \AA})$
Kristallsystem	Triklin	2Θ -Bereich/°	6.334 – 49.426
Raumgruppe	$P\bar{1}$	hkl -Bereich	$-12 \leq h \leq 13$
a/Å	10.4756(3)		$-14 \leq k \leq 9$
b/Å	11.4018(4)		$-25 \leq l \leq 26$
c/Å	21.8125(3)	Gemessene Reflexe	18580
$\alpha/^\circ$	102.256(3)	Unabhängige Reflexe	9522, $R_{int} = 0.0360$,
$\beta/^\circ$	90.273(3)		$R_{sigma} = 0.0467$
$\gamma/^\circ$	100.785(3)	Daten/Restraints/Parameter	9522/24/590
Volumen/Å ³	2498.3(2)	GooF S	1.046
Z	1	R-Indizes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0406$, $wR_2 = 0.1016$
$\rho_{calc} g/cm^3$	1.539	R-Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.0492$, $wR_2 = 0.1070$
μ/mm^{-1}	5.835	$\Delta\rho_{max/min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.86/-0.69

In dieser Verbindung sind zwei der drei Kationen von Benzo-Kronenether-Molekülen umgeben. Auffällig sind außerdem die Kontakte von zwei Kationen zum apikalen Atom des Phosphor-Nortricyclan-Anions (siehe Abbildung 11.5). Die Atomabstände im Anion liegen mit 2.1381(11) - 2.2809(10) Å im bekannten Bereich für diese und strukturell verwandte Phosphor-Polyanionen.[16, 57] Einfluss auf die Ordnung in der Kristallstruktur hat neben der ionischen Wechselwirkungen außerdem eine

$\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkung. Wie in Abbildung 11.6 dargestellt ist, liegen die aromatischen Einheiten der Kronenethermoleküle etwas versetzt übereinander.

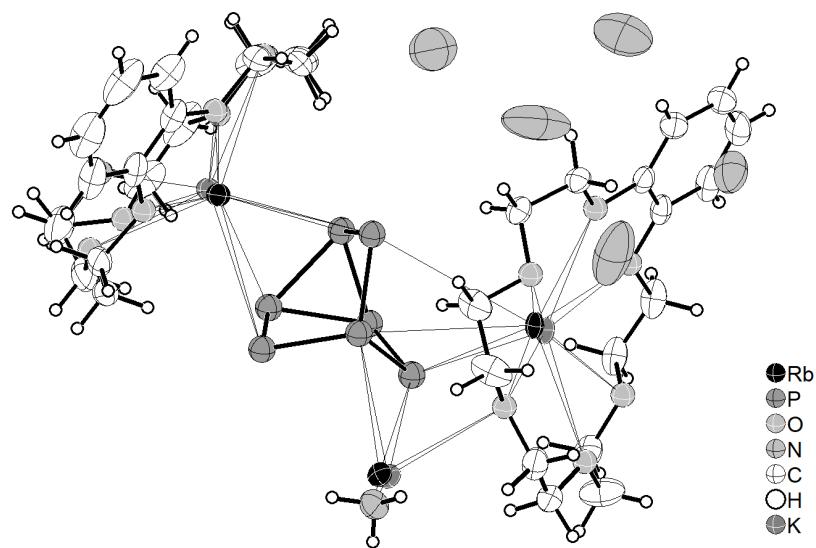


Abbildung 11.5 – Asymmetrische Einheit der Verbindung $[(K_{0.17}|\text{Rb}_{0.83})(\text{Benzo-[18]Krone-6})][(\text{K}_{0.51}|\text{Rb}_{0.49})(\text{Benzo-[18]Krone-6})](\text{K}_{0.46}|\text{Rb}_{0.54})(\text{P}_7)_2 \cdot 11 \text{NH}_3$

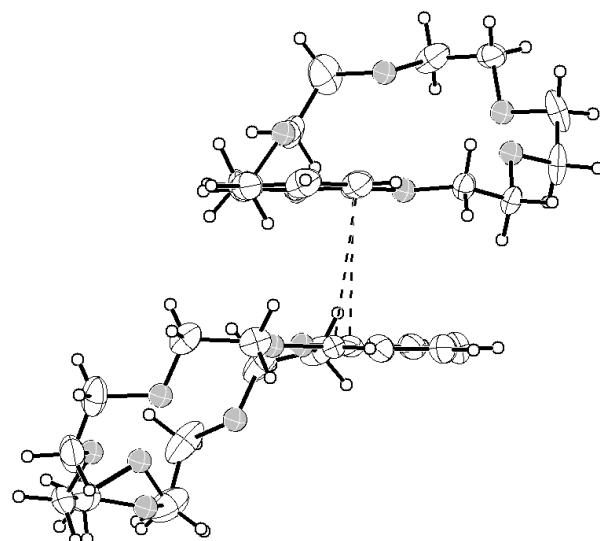


Abbildung 11.6 – $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkung in der Verbindung $[(K_{0.17}|\text{Rb}_{0.83})(\text{Benzo-[18]Krone-6})][(\text{K}_{0.51}|\text{Rb}_{0.49})(\text{Benzo-[18]Krone-6})](\text{K}_{0.46}|\text{Rb}_{0.54})(\text{P}_7)_2 \cdot 11 \text{NH}_3$

11.4 $[K([18]Krone-6)(NH_3)_2]Cs_5(P_7)_2 \cdot 12 NH_3$ (17)

Die Kristallisation von $[K([18]Krone-6)(NH_3)_2]Cs_5(P_7)_2 \cdot 12 NH_3$ erfolgte in einem Schlenkrohr. Nach dem Lösen von Kalium (13 mg, 0.33 mmol), $K_2[Ni(CN)_4]$ (39 mg, 0.16 mmol), [18]Krone-6 (85 mg, 0.32 mmol) und Cs_3P_7 (nominelle Zusammensetzung, 100 mg, 0.16 mmol) in etwa 5 mL flüssigem Ammoniak wurde eine sofortige Braunfärbung beobachtet und der Ansatz bei -34 °C gelagert. In der braunen Suspension wurden nach 18 Tagen orange Kristalle beobachtet, welche röntgenographisch charakterisiert wurden. Die Messung erfolgte an einem Gerät mit MoK α -Strahlung der Wellenlänge 0.71073 Å, die Strukturlösung erfolgte mit SHELXT in der Raumgruppe $P\bar{1}$, die Strukturverfeinerung mit SHELXL. Die Wasserstoffatome zweier Ammoniakmoleküle konnten lokalisiert und verfeinert werden. Die Wasserstoffatome an den Kronenethermolekülen wurden mittels Reitermodell konstruiert. Die kristallographischen Daten zu dieser Verbindung sind in Tabelle 11.4 aufgelistet.

Tabelle 11.4 – Kristallographische Daten zur Verbindung $[K([18]Krone-6)(NH_3)_2]Cs_5(P_7)_2 \cdot 12 NH_3$

Summenformel	$C_{12}H_{66}N_{14}O_6P_7KCs_5$	$F(000)$	1516.0
Molare Masse	1609.78	Kristallgröße/mm ³	$0.334 \times 0.249 \times 0.177$
Temperatur/K	123.01(10)	Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$ Å)
Kristallsystem	Monoklin	2Θ-Bereich/°	7.12 – 69.26
Raumgruppe	$P2_1/c$	hkl-Bereich	$-14 \leq h \leq 15$ $-34 \leq k \leq 34$ $-22 \leq l \leq 22$
a/Å	9.7513(1)	Gemessene Reflexe	51702
b/Å	21.9730(2)	Unabhängige Reflexe	51702, $R_{int} = 0.0212$, $R_{sigma} = 0.0158$
c/Å	14.2215(1)	Daten/Restraints/Parameter	11723/0/272
$\alpha/^\circ$	90	GooF S	1.170
$\beta/^\circ$	109.919(1)	R-Indizes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0207$, $wR_2 = 0.0706$
$\gamma/^\circ$	90	R-Indizes [alle Daten]	$R_1 = 0.0242$, $wR_2 = 0.0757$
Volumen/Å ³	2864.88(5)	$\Delta\rho_{max/min} / e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.82/-0.81
Z	2		
ρ_{calcg}/cm^3	1.866		
μ/mm^{-1}	3.653		

In der Struktur der Verbindung **17** liegt nur ein Kaliumatom in einem Kronenether-Komplex vor (siehe Abbildung 11.7). Dadurch liegt eine vergleichsweise hohe Koordinationszahl von fünf Alkalimetallatomen am Phosphor-Nortricyclan-Anion (siehe Abbildung 11.8) in der Kristallstruktur vor. Die Zahl der Kontakte zum Anion reicht je nach Alkalimetallatom von zwei bis vier. Die Koordinationssphäre des Kaliumatoms im Kronenethermolekül ist durch zwei Ammoniakmoleküle abgesättigt. Es weist keine Kontakte zum Anion auf. Die Atomabstände im Anion liegen mit 2.1316(7) - 2.2818(6) Å im bekannten Bereich für diese und strukturell verwandte Phosphor-Polyanionen.[16, 57]

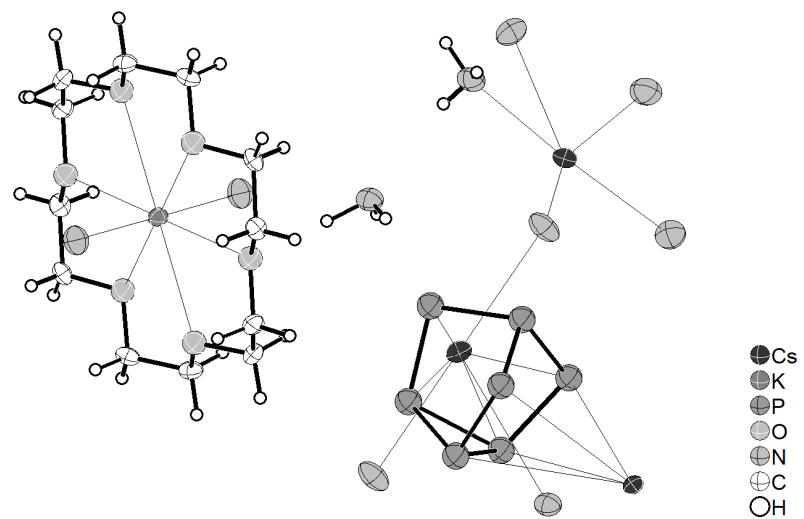


Abbildung 11.7 – Asymmetrische Einheit der Verbindung $[K([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]\text{Cs}_5(\text{P}_7)_2 \cdot 12 \text{NH}_3$

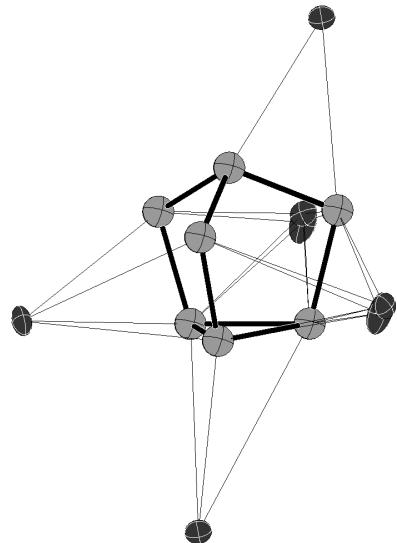


Abbildung 11.8 – Asymmetrische Einheit der Verbindung $[K([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]\text{Cs}_5(\text{P}_7)_2 \cdot 12 \text{NH}_3$

12 Zusammenfassung

Durch die Umsetzung von Polypniktogen-Anionen der Elemente Phosphor, Arsen und Antimon mit dem Komplexanion $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ konnten verschiedenste Ligandenaustausch-Reaktionen betrachtet werden. Dabei wurden zwei bis vier Cyanido-Liganden aus dem Edukt-Komplex durch Polypniktogen-Liganden ersetzt.

Durch computerchemische Betrachtungen kann festgestellt werden, dass die Koordination verbleibender Cyanido-Liganden an Gruppe-10-Übergangsmetallkationen durch teilweisen Ligandenaustausch kaum beeinflusst wird. Die ELF-Basins um diese Liganden unterscheiden sich in ihrer Form und den Kennzahlen kaum. Bei Betrachtung der NBOs der Komplexe sind auch meist 3-Zentren-4-Elektronen-Bindungen vorhanden, sobald Cyanido-Liganden, ein Übergangsmetallatom und ein weiteres koordinierendes Atom annähernd auf einer Achse liegen.

Der Großteil der Komplexe lässt sich außerdem mit einem klassischen Bindungsmodell mit lokalisierten 2-Elektronen-2-Zentren-Bindungen beschreiben. Eine Ausnahme bilden hier die $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}-E_{12})]^{6-}$ -Komplexe ($E = \text{As}, \text{Sb}$), bei denen möglicherweise nicht lokalisierbare Elektronen vorliegen. Eine andere Erklärung für nicht-klassisch beschreibbare Komplexe liefern die NBOs von Verbindungen, welche über vier- oder sechsähnige Liganden verfügen. Diese beschreiben langreichweitige Bindungen, welche die Ladung des Liganden formal reduzieren. Diese langreichweitigen Bindungen donieren dann in Orbitale des Zentralatoms und tragen so ebenfalls zur Koordination bei.

Alle Ligandenaustauschreaktionen im Rahmen dieser Arbeit beschränken sich auf den $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Komplex. Bei den äquivalenten Komplexen der Elemente Palladium und Platin konnte weder eine Reduktion des Metallatoms, wie in den bekannten Komplexen $[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Pt}_2(\text{CN})_6]^{4-}$, noch ein Austausch von Liganden beobachtet werden.[63, 64] Es kristallisierte stets der Edukt-Komplex selbst oder im Falle von $[\text{K}([\text{18]}]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2][\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})_2\text{K}(\text{NH}_3)_3\text{As}_{14} \cdot 2\text{NH}_3$ eine oxidierte Spezies, welche nicht in einem Komplex vorliegt. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Cyanido-Liganden in den Komplexen der Elemente Palladium und Platin stärker gebunden sind als im $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Komplex und dadurch ein Ligandenaustausch im Temperaturbereich des flüssigen Ammoniaks zumindest erschwert wird. Um dennoch einen Ligandenaustausch zu ermöglichen wären verschiedene Möglichkeiten denkbar. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur in Form von Reaktionsansätzen unter erhöhtem Druck könnten neue oder andere Reaktionsprodukte entstehen, jedoch auch die Neigung zur Bildung von Wasserstoff durch die Reaktion von Ammoniak mit Alkalimetallen steigen. Ebenso wäre, wie bei Carbonyl-Komplexen auch, die photochemische Substitution von Cyanido-Liganden denkbar.

Diese Arbeit ermöglicht einen ersten umfassenden Einblick in die Umsetzung von Gruppe-10-Übergangsmetall-Cyanidokomplexen mit Polypniktogenid-Anionen in flüssigem Ammoniak. Ob die Liganden aufgrund ihrer hohen Ladung bisher nicht kristallisiert werden konnten, oder ob sie sogar erst durch die Koordinationssphäre der Übergangsmetallatome stabilisiert werden, kann nicht abschließend beurteilt werden. Nichtsdestotrotz konnten dadurch Polypniktogenid-Anionen beschrieben werden, bei welchen das bisher nicht oder nur wenig der Fall war.

Literatur

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, **1995**.
- [2] C. E. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, *29*, 1557–1571.
- [3] C. A. Seely, *J. Franklin Inst.* **1871**, *91*, 110–114.
- [4] H. P. Cady, *J. Phys. Chem.* **1897**, *1*, 707–713.
- [5] E. C. Franklin, H. P. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1904**, *26*, 499–530.
- [6] E. C. Franklin, *Am. Chem. J.* **1912**, *47*, 285–317.
- [7] E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1905**, *27*, 820–851.
- [8] G. S. Bohart, *J. Chem. Phys.* **1915**, *19*, 537–563.
- [9] E. Zintl, J. Gonbeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem.* **1931**, *154*, 1–46.
- [10] R. S. P. Turberville, J. M. Goicoechea, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10807–10828.
- [11] *Clusters – Contemporary Insight in Structure and Bonding*, Bd. 174, (Hrsg.: S. Dehnen), Springer, **2017**.
- [12] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Anorganische Chemie - Band 1 Grundlagen und Hauptgruppenelemente*, Bd. 103, De Gruyter, **2017**.
- [13] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angewandte Chemie* **1997**, *109*, 1892–1918.
- [14] A. Savin, *Journal of Chemical Sciences* **2005**, *117*, 473–475.
- [15] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1429–1437.
- [16] T. Graßl, Diss., Universität Regensburg, **2016**.
- [17] T. Kottke, D. Stalke, *Journal of Applied Crystallography* **1993**, *26*, 615–619.
- [18] E. Oxford Diffraction /Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, CrysAlis^{Pro}.
- [19] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances* **2015**, *71*, 3–8.
- [20] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry* **2015**, *71*, 3–8.
- [21] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *Journal of Applied Crystallography* **2009**, *42*, 339–341.
- [22] A. L. Spek, *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36*, 7–13.
- [23] F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* **2011**, *2*, 73–78.
- [24] F. Neese, *WIREs Computational Molecular Science* **2017**, *8*, e1327.

- [25] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [26] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 1372–1377.
- [27] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [28] J. P. Perdew, *Physical Review B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [29] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297.
- [30] F. Weigend, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 1057.
- [31] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theoretica Chimica Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [32] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*, 2563–2569.
- [33] J. Andzelm, C. Kölmel, A. Klamt, *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *103*, 9312–9320.
- [34] V. Barone, M. Cossi, *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 1995–2001.
- [35] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *Journal of Computational Chemistry* **2003**, *24*, 669–681.
- [36] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [37] F. Neese, ORCA - An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package - Version 4.0 Manual, **2017**.
- [38] P. Fuentealba, E. Chamorro, J. Santos in, **2007**, S. 57.
- [39] J. Poater, M. Duran, M. Solà, B. Silvi, *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 3911–3947.
- [40] U. Varett, Molekel 5.4, **2009**.
- [41] F. Weinhold, C. R. Landis, *Chem. Educ. Res. Pract.* **2001**, *2*, 91–104.
- [42] A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445.
- [43] M. Patek, Jmol-NBO Visualization Helper, **2014**.
- [44] R. Hanson, Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. Version 14.30.0, **2019**.
- [45] L. Hackspill, *Helv. Chim. Acta* **1928**, *11*, 1003–1026.
- [46] N. G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 2385–2391.
- [47] D. M. Washecheck, S. Peterson, A. H. jr. Reis, J. M. Williams, *Inorganic Chemistry* **1976**, *15*, 74–78.
- [48] C. Mühle, J. Nuss, R. E. Dinnebier, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1462–1468.
- [49] A. Galstyan, P. J. S. Miguel, J. Wolf, E. Freisinger, B. Lippert, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, *2011*, 1649–1656.
- [50] B. Zarzycki, T. Zell, D. Schmidt, U. Radius, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 2051–2058.

- [51] H. Schäfer, D. Binder, D. Fenske, *Angewandte Chemie* **1985**, *97*, 523–525.
- [52] U. Friedrich, N. Korber, *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online* **2014**, *70*, i29–i29.
- [53] O. Mündt, H. Riffel, G. Becker, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 952–958.
- [54] P. Jutzi, U. Meyer, B. Krebs, M. Dartmann, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1986**, *25*, 919–921.
- [55] E. Ballester-Martínez, T. Szilvási, T. J. Hadlington, M. Driess, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 3382–3386.
- [56] M. Demange, X.-F. Le Goff, P. Le Floch, N. Mézailles, *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 12064–12068.
- [57] F. Mutzbauer, Diss., Universität Regensburg, **2012**.
- [58] T. Hanauer, M. Grothe, M. Reil, N. Korber, *Helvetica Chimica Acta* **2005**, *88*, 950–961.
- [59] T. Hanauer, Diss., Universität Regensburg, **2007**.
- [60] S. Charles, J. C. Fettinger, S. G. Bott, B. W. Eichhorn, **1996**, *118*, 4713–4714.
- [61] K. F. Tebbe, M. Fehér, *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **1987**, *43*, 1308–1311.
- [62] F. Richter, Diss., Universität Regensburg, **2001**.
- [63] T. Mayr, Diss., Universität Regensburg, **2018**.
- [64] O. Jarchow, H. Schulz, R. Nast, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1970**, *9*, 71–71.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schema mit ausgewählten Reaktionen von E_7^{3-} -Ionen ($E = P - Sb$). [MR_nL_m]: Metallkomplexe [10]	3
1.2	Unterschiedliche Darstellungen der ELF des $[Zn(As_7)_2]^{4-}$ -Komplexes. Links: Schnitt durch die Arsen-Zink-Bindung mit Heatmapdarstellung des η -Werts. Rechts: Basins bei $\eta = 0.72$ [16]	4
2.1	Schematischer Aufbau eines Schlenkrohrs mit Schliffkappe	5
2.2	Schematischer Aufbau einer Vakuum-Schutzgas-Ammoniak-Anlage. Wichtige Hähne sind nummeriert	6
2.3	Kristallpräparation bei niedrigen Temperaturen. Links: Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff. 1: Austrittsöffnung. 2: Nachfüllöffnung. 3: Heizwiderstand. 4: Suchschale. 5: Binokular. Unten: Ansicht der Suchschale von oben. Rechts: Eingefrorener, präparierter Kristall	8
2.4	Schematischer Aufbau eines Vierkreis-Röntgendiffraktometers	8
2.5	Schematischer Aufbau der FT-IR- und der ATR-Methode	14
4.1	Logische Einheit der Verbindung $[K[18]Krone-6NH_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 4 NH_3$	18
4.2	Logische Einheit der Verbindung $[K[18]Krone-6NH_3]_2[Pt(CN)_4] \cdot 4 NH_3$	19
4.3	Wasserstoffbrückenbindungen in $[K([18]Krone-6)(NH_3)]_2[Ni(CN)_4] \cdot 4 NH_3$	20
4.4	Logische Einheit der Verbindung $[K([2.2.2]Kryptand)]_2[Pd(CN)_4] \cdot 4 NH_3$	23
4.5	Beide symmetrieeunabhängigen Komplexe in der Struktur von $[(tmeda)Pd(CN)_2]$ dargestellt als logische Einheiten.	25
4.6	Spiegelebenen in der Struktur von $[(tmeda)Pd(CN)_2]$	26
4.7	Lage ausgewählter Basins in den Verbindungen $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M = Ni, Pd, Pt$) (links) und $(tmeda)Pd(CN)_2$ (rechts)	28
4.8	Lage ausgewählter Basins in den Verbindungen $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M = Ni, Pd, Pt$) (links) exemplarisch an der Nickelverbindung und $(tmeda)Pd(CN)_2$ (rechts) bei einem ELF-Wert von $\eta = 0.85$	29
5.1	logische Einheit der Verbindung $K_{2.1}Rb_{1.9}[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 3 NH_3$ mit Fehlordnung auf den Alkalimetallpositionen.	33
5.2	Alkalimetallpositionen mit direktem Kontakt zum $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ -Anion mit Blickrichtung von seitlich (links) und oben (rechts) auf den Komplex.	34
5.3	Elementarzelle von 5 entlang der kristallographischen b-Achse.	35

5.4	Asymmetrische Einheit der Verbindung $(K([2.2.2]-crypt))K_3[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 5 NH_3$. Die weniger besetzte Komponente des fehlgeordneten Kryptand-Moleküls und des benachbarten Ammoniakmoleküls ist grau umrandet dargestellt	37
5.5	Umgebung des $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ -Anions mit Kaliumatomen.	37
5.6	Elementarzelle von $(K([2.2.2]-crypt))K_3[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 5 NH_3$ in Richtung der c-Achse.	39
5.7	Formeleinheit der Verbindung $K_6(OH)_2[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 7 NH_3$	41
5.8	Umgebung des $[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ -Ions mit Kaliumatomen von oben (links) und seitlich (rechts)	42
5.9	Zweidimensionales Netzwerk aus $K_6(OH)$ -Einheiten (oben). Absättigung des Netzwerk durch Ammoniakmoleküle (links) und Komplexanionen (rechts). Die Kaliumatome und Hydroxidionen (links) sowie zusätzlich die Ammoniakmoleküle (rechts) sind zur besseren Übersicht ausgegraut.	43
5.10	Elementarzelle der Verbindung 7 mit Blickrichtung entlang der b-Achse.	43
5.11	Asymmetrische Einheit der Verbindung $K_{2.2}Rb_{2.8}[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 5 NH_3$	45
5.12	Umgebung des $[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ -Ions mit Kalium- und Rubidiumatomen von oben (links) und seitlich (rechts)	46
5.13	Elementarzelle der Verbindung 8 mit Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse.	47
5.14	Single-Point-Energie der $[(\mu,\eta^{2:2}-E_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ -Komplexe ($E = P, As$) abhängig vom Faltungswinkel.	49
5.15	Ausgewählte ELF-Basins des $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ -Komplexes.	49
5.16	Ausgewählte ELF-Basins des $[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ -Komplexes.[16]	50
5.17	ELF-Isoflächen der Komplexe $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ (links, $\eta = 0.75$) und $[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ (rechts, $\eta = 0.63$)	50
5.18	Ausgewählte NBOs des $[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ -Komplexes. Orbitale mit einem gerundeten Hybridisierungsanteil < 0.1 werden nicht betrachtet.	51
5.19	Ausgewählte NBOs des $[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ -Komplexes. Orbitale mit einem gerundeten Hybridisierungsanteil < 0.1 werden nicht betrachtet.	51
6.1	Formeleinheit der Verbindung $K_4(Li(NH_3)_4)_2[Ni(\eta^{2:2:2}-As_{12})] \cdot 11 NH_3$	53
6.2	Aufbau des $[Ni(\eta^{2:2:2}-As_{12})]^{6-}$ -Anions aus zwei verknüpften NiAs ₆ -Käfigen.	54
6.3	Kontakte des Δ- (links) und des Λ -Isomers (rechts) von $[Ni(\eta^{2:2:2}-As_{12})]^{6-}$ zu Kaliumatomen	55
6.4	Formeleinheit der Verbindung $Cs_6[Ni(\eta^{2:2:2}-Sb_{12})] \cdot 9 NH_3$	58
6.5	Aus zwei eckenverknüpften NiSb ₆ -Polyedern bestehendes $[Ni(\eta^{2:2:2}-Sb_{12})]^{6-}$ -Anion mit dem Nickelatom als gemeinsamer Ecke	58
6.6	Cs-Atome in der Umgebung des $[Ni(\eta^{2:2:2}-Sb_{12})]^{6-}$ -Anions	59
6.7	Elementarzelle der Verbindung $Cs_6[Ni(\eta^{2:2:2}-Sb_{12})] \cdot 9 NH_3$ in Richtung der kristallographischen a-Achse	60

6.8 Ausgewählte ELF-Basins der $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-E}_{12})]^{6-}$ -Komplexe.	61
6.9 ELF-Isoflächen der Komplexe $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-As}_{12})]^{6-}$ (links, $\eta = 0.68$) und $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-Sb}_{12})]^{6-}$ (rechts, $\eta = 0.65$)	62
6.10 Ausgewählte NBOs des $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-As}_{12})]^{6-}$ -Komplexes. Orbitale mit einem gerundenen Hybridisierungsanteil < 0.1 werden nicht betrachtet. Durch die Symmetrie des Komplexes äquivalente werden nicht dargestellt.	63
6.11 Ausgewählte NBOs des $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-Sb}_{12})]^{6-}$ -Komplexes. Orbitale mit einem gerundenen Hybridisierungsanteil < 0.1 werden nicht betrachtet. Durch die Symmetrie des Komplexes äquivalente werden nicht dargestellt.	63
7.1 Formeleinheit von Verbindung 10	65
7.2 Strukturen der Anionen $[(\eta^{2:2}\text{-P}_7\text{H})\text{Ni}(\text{CN})]^{3-}$ und $[(\eta^{2:2}\text{-P}_7)\text{Ni}(\text{CO})]^{3-}$ [60]	67
7.3 Rubidiumatome in der Umgebung des $[(\eta^{2:2}\text{-HP}_7)\text{Ni}(\text{CN})]^{3-}$ -Anions	68
7.4 Elementarzelle der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{-Kryptand})][\text{Rb}([18]\text{Krone-6})_2][(\eta^{2:2}\text{-P}_7\text{H})\text{Ni}(\text{CN})]\cdot 4.9 \text{NH}_3$ in Richtung der kristallographischen b-Achse	69
7.5 Ausgewählte ELF-Basins des $[(\eta^{2:2}\text{-P}_7\text{H})\text{Ni}(\text{CN})]^{3-}$ -Komplexes	70
7.6 ELF-Isoflächen des Komplexes $[(\eta^{2:2}\text{-P}_7\text{H})\text{Ni}(\text{CN})]^{3-}$ ($\eta = 0.80$)	71
7.7 Ausgewählte NBOs des $[(\eta^{2:2}\text{-P}_7\text{H})\text{Ni}(\text{CN})]^{3-}$ -Komplexes. Orbitale mit einem gerundenen Hybridisierungsanteil < 0.1 werden nicht betrachtet.	71
8.1 Formeleinheit der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{-Kryptand})]_2[\text{Ni}(\eta^2\text{-P}_2)_2]\cdot 2.5 \text{NH}_3$	74
8.2 Struktur des $[\text{Ni}(\eta^2\text{-P}_2)_2]^{2-}$ -Anions	74
8.3 Infrarotspektrum der Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{-Kryptand})]_2[\text{Ni}(\eta^2\text{-P}_2)_2]\cdot 2.5 \text{NH}_3$	75
8.4 Umgebung des $[\text{Ni}(\eta^2\text{-P}_2)_2]^{2-}$ -Anions	76
8.5 Ausgewählte ELF-Basins des $[\text{Ni}(\eta^2\text{-P}_2)_2]^{2-}$ -Komplexes	77
8.6 ELF-Isoflächen des Komplexes $[\text{Ni}(\eta^2\text{-P}_2)_2]^{2-}$ ($\eta = 0.86$)	77
8.7 Ausgewählte NBOs des $[\text{Ni}(\eta^2\text{-P}_2)_2]^{2-}$ -Komplexes. Orbitale mit einem gerundeten Hybridisierungsanteil < 0.1 werden nicht betrachtet.	78
9.1 Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})]_3[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]\cdot 8 \text{NH}_3$	80
9.2 Strukturen des exo-Isomers und des endo-Isomers des $[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$ -Anions in ihrer relativen Lage zueinander in der Kristallstruktur	81
9.3 Cäsiumatome in der Umgebung des $[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$ -Anions	82
9.4 Geometrieeoptimierte Strukturen der beiden $[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$ -Isomeren	83
9.5 Single-point-Energie des $[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$ -Komplexes in Abhängigkeit der Drehung um die koordinierte P-P-Hantel (Diederwinkel P10-P3-P4-Ni2); Ausgangspunkt der Rechnung ist das geometrieeoptimierte exo-Isomer; die rot markierten Werte stellen Energien und Diederwinkel der geometrieeoptimierten Komplexe dar	84
9.6 Ausgewählte ELF-Basins des exo- und endo-Isomers des $[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$ -Komplexes	85
9.7 ELF-Isoflächen des Komplexes $[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$ ($\eta = 0.83$)	85

9.8 Ausgewählte NBOs der Isomere des $[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$ -Komplexes. Orbitale mit einem gerundeten Hybridisierungsanteil < 0.1 werden nicht betrachtet	86
11.1 Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2][\text{K}([18]\text{Krone-6})_2\text{K}(\text{NH}_3)_3\text{As}_{14}\cdot 2\text{NH}_3$	90
11.2 Elementarzelle der Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2][\text{K}([18]\text{Krone-6})_2\text{K}(\text{NH}_3)_3\text{As}_{14}\cdot 2\text{NH}_3$	90
11.3 Strukturausschnitt der Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_3]\text{NH}_2\cdot 3\text{NH}_3$	92
11.4 Verzerrt oktaedrische Umgebung des Amidions in der Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_3]\text{NH}_2\cdot 3\text{NH}_3$	92
11.5 Asymmetrische Einheit der Verbindung $[(\text{K}_{0.17} \text{Rb}_{0.83})(\text{Benzo-[18]Krone-6})][(\text{K}_{0.51} \text{Rb}_{0.49})(\text{Benzo-[18]Krone-6})](\text{K}_{0.46} \text{Rb}_{0.54})(\text{P}_7)_2\cdot 11\text{NH}_3$	94
11.6 $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkung in der Verbindung $[(\text{K}_{0.17} \text{Rb}_{0.83})(\text{Benzo-[18]Krone-6})][(\text{K}_{0.51} \text{Rb}_{0.49})(\text{Benzo-[18]Krone-6})](\text{K}_{0.46} \text{Rb}_{0.54})(\text{P}_7)_2\cdot 11\text{NH}_3$	94
11.7 Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]\text{Cs}_5(\text{P}_7)_2\cdot 12\text{NH}_3$	96
11.8 Asymmetrische Einheit der Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]\text{Cs}_5(\text{P}_7)_2\cdot 12\text{NH}_3$	96

Tabellenverzeichnis

1.1	Ähnlichkeit der Säure-Base-Chemie von Wasser und Ammoniak nach Franklin [6, 7]	1
1.2	Von Bohart gefundene Amido-Cyanido-Nickelate mit Stöchiometrie, empirischer Summenformel und möglichem Aufbau der entstandenen Verbindungen [8]	2
2.1	Nomenklatur der Orbitalarten in der Ausgabe des NBO-Programms	13
3.1	Reinheit und Herkunft verwendeter Ausgangsverbindungen	15
4.1	Kristallographische Daten zur Verbindung $[K([18]Krone-6)NH_3]_2[Ni(CN)_4] \cdot 4 NH_3$	18
4.2	Kristallographische Daten zur Verbindung $[K([18]Krone-6)NH_3]_2[Pt(CN)_4] \cdot 4 NH_3$	19
4.3	Bindungslängen und -winkel in den Komplexanionen $[Ni(CN)_4]^{2-}$ und $[Pt(CN)_4]^{2-}$	21
4.4	Bindungslängen und -winkel in $K_2[Ni(CN)_4]$ und $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3 H_2O$ [46, 47]	21
4.5	Abstände und Winkel von Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung $[K([18]Krone-6)(NH_3)]_2[Ni(CN)_4] \cdot 4 NH_3$	21
4.6	Abstände und Winkel von Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung $[K([18]Krone-6)(NH_3)]_2[Pt(CN)_4] \cdot 4 NH_3$	21
4.7	Kristallographische Daten zur Verbindung $[K([2.2.2]Kryptand)]_2[Pd(CN)_4] \cdot 4 NH_3$	22
4.8	Bindungslängen und -winkel im Komplexanion $[Pd(CN)_4]^{2-}$	23
4.9	Bindungslängen und -winkel in $K_2[Pd(CN)_4]$ und $K_2[Pd(CN)_4] \cdot H_2O$ [48]	23
4.10	Abstände und Winkel von Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindung $[K([2.2.2]Kryptand)]_2[Pd(CN)_4] \cdot 4 NH_3$	24
4.11	Kristallographische Daten zur Verbindung $[(tmeda)Pd(CN)_2]$	25
4.12	Bindungslängen (oben) und -winkel (unten) in den Komplexen $[(tmeda)Pd(CN)_2]$ und $[(en)Pd(CN)_2]$.[49]	26
4.13	Berechnete Bindungslängen und -winkel in den Komplexen $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M = Ni, Pd, Pt$) und $(tmeda)Pd(CN)_2$ (BP86/def2-TZVPP).	27
4.14	Population (P), Summe der Delokalisierungssindizes (DI), Varianz σ^2 (V) und Lokalisierungssindizes (LI) von ausgewählten ELF-Basins der Komplexe $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M = Ni, Pd, Pt$) und $(tmeda)Pd(CN)_2$. Die Lage der Basins A – D ist an Abbildung 4.7 angelehnt	28
4.15	NBO-Analyse der Verbindungen $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M = Ni, Pd, Pt$) und $[(tmeda)Pd(CN)_2]$ im Hinblick auf die Natürliche Populationsanalyse (NPA), sowie Hybridisierung der Elektronenpaare und Anzahl der Bindungen in den Cyanido-Liganden (BD(C–N)) sowie der 3-Zentren-4-Elektronenbindungen (3z-4e-BD) und signifikanten Delokalisationsphänomene.	29

5.1	Kristallographische Daten zur Verbindung $K_{2.2}Rb_{1.8}[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 3 NH_3$	32
5.2	Kristallographische Daten zur Verbindung $K_{2.1}Rb_{1.9}[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 3 NH_3$	32
5.3	Ausgewählte Bindungsabstände im Komplexanion $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2]$ und vergleichbare Bindungsabstände in den Komplexen $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(iPr_2Im)_2)_2]$ ($iPr_2Im =$ Diisopropylimidazolium) und $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(depe))_2]$ ($depe = 1,2\text{-Bis(diethylphosphino)ethan}$).[50, 51]	33
5.4	Ausgewählte Bindungswinkel, Faltungswinkel und Auslenkung der Cyanido-Liganden aus der planaren Ebene im Komplexanion $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2]$ und Vergleichswerte in den Komplexen $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(iPr_2Im)_2)_2]$ ($iPr_2Im =$ Diisopropylimidazolium) und $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(depe))_2]$ ($depe = 1,2\text{-Bis(diethylphosphino)ethan}$).[50, 51]	34
5.5	Ausgewählte Abstände von Alkalimetallatomen zum Komplexanion $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2]$ (links) und zu Stickstoffatomen von Ammoniakmolekülen (rechts)	35
5.6	Kristallographische Daten zur Verbindung $(K([2.2.2]-crypt))K_3[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 5 NH_3$	36
5.7	Ausgewählte Bindungsabstände im Komplexanion $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ und vergleichbare Bindungsabstände in den Komplexen $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(iPr_2Im)_2)_2]$ ($iPr_2Im =$ Diisopropylimidazolium) und $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(depe))_2]$ ($depe = 1,2\text{-Bis(diethylphosphino)ethan}$) [50, 51]	38
5.8	Ausgewählte Bindungswinkel und Faltungswinkel im $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ -Anion und Vergleichswerte in den Komplexen $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(iPr_2Im)_2)_2]$ ($iPr_2Im =$ Diisopropylimidazolium) und $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(depe))_2]$ ($depe = 1,2\text{-Bis(diethylphosphino)ethan}$).[50, 51]	38
5.9	Ausgewählte Abstände von Alkalimetallatomen zum Komplexanion $[(\mu,\eta^{2:2}-P_2)(Ni(CN)_2)_2]$ und zu Stickstoffatomen von Ammoniakmolekülen.	39
5.10	Kristallographische Daten zur Verbindung $K_6(OH)_2[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 7 NH_3$	40
5.11	Ausgewählte Bindungsabstände im Komplexanion $[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ und vergleichbare Bindungsabstände des Komplexes in $[(K_{0.7}Rb_{0.3})([18]Krone-6)(NH_3)_{1.5}] K(K_{0.14}Rb_{0.86})(K_{0.33}Rb_{0.67})[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 3.5 NH_3$.[16]	41
5.12	Ausgewählte Bindungswinkel und Faltungswinkel im $[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ -Anion und Vergleichswerte in $[(K_{0.7}Rb_{0.3})([18]Krone-6)(NH_3)_{1.5}] K(K_{0.14}Rb_{0.86})(K_{0.33}Rb_{0.67})[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 3.5 NH_3$.[16]	42
5.13	Ausgewählte Abstände von Alkalimetallatomen zum Komplexanion $[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2]$, zu Sauerstoffatomen der Hydroxidionen und zu Stickstoffatomen von Ammoniakmolekülen.	42
5.14	Kristallographische Daten zur Verbindung $K_{2.2}Rb_{2.8}[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 5 NH_3$.	44
5.15	Ausgewählte Bindungsabstände im Komplexanion $[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2]^{4-}$ und vergleichbare Bindungsabstände des Komplexes in $[(K_{0.7}Rb_{0.3})([18]Krone-6)(NH_3)_{1.5}] K(K_{0.14}Rb_{0.86})(K_{0.33}Rb_{0.67})[(\mu,\eta^{2:2}-As_2)(Ni(CN)_2)_2] \cdot 3.5 NH_3$.[16]	45

5.16 Ausgewählte Bindungswinkel und Faltungswinkel im $[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2]^{4-}$ -Anion und Vergleichswerte in $[(\text{K}_{0.7}\text{Rb}_{0.3})([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_{1.5}] \text{K}(\text{K}_{0.14}\text{Rb}_{0.86})(\text{K}_{0.33}\text{Rb}_{0.67})[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2] \cdot 3.5 \text{ NH}_3$.[16]	46
5.17 Ausgewählte Abstände von Alkalimetallatomen zum Komplexanion $[(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2]$ und zu Stickstoffatomen von Ammoniakmolekülen.	47
5.18 Atomabstände (oben) und Winkel (unten) in bekannten $[(\mu,\eta^{2:2}\text{-E}_2)(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2]^{4-}$ -Komplexen ($E = \text{P}, \text{As}$) im Vergleich.	48
6.1 Kristallographische Daten zur Verbindung $\text{K}_4(\text{Li}(\text{NH}_3)_4)_2[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-As}_{12})] \cdot 11 \text{ NH}_3$	54
6.2 Ausgewählte Atomabstände im Komplexanion $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-As}_{12})]^{6-}$	56
6.3 Ausgewählte Abstände von Kaliumatomen zum Komplexanion $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-As}_{12})]^{6-}$	56
6.4 Kristallographische Daten zur Verbindung $\text{Cs}_6[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-Sb}_{12})] \cdot 9 \text{ NH}_3$	57
6.5 Ausgewählte Abstände und Winkel im Komplexanion $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-Sb}_{12})]^{6-}$	59
6.6 Ausgewählte Abstände von Cäsiumatomen zum Komplexanion $[\text{Ni}(\eta^{2:2:2}\text{-Sb}_{12})]^{6-}$	60
7.1 Kristallographische Daten zur Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{-Kryptand})][\text{Rb}([18]\text{Krone-6})_2](\eta^{2:2}\text{-P}_7\text{H})\text{Ni}(\text{CN})] \cdot 4.9 \text{ NH}_3$	66
7.2 Ausgewählte Abstände im Komplexanion $[(\eta^{2:2}\text{-P}_7\text{H})\text{Ni}(\text{CN})]^{3-}$ sowie vergleichbare Abstände im $[(\eta^{2:2}\text{-P}_7)\text{Ni}(\text{CO})]^{3-}$ -Komplex [60]	67
7.3 Ausgewählte Winkel im Komplexanion $[(\eta^{2:2}\text{-P}_7\text{H})\text{Ni}(\text{CN})]^{3-}$ sowie Abstände der Rubidiumatome zum Komplexanion, zu Kronenethermolekülen und zu Ammoniakmolekülen	68
7.4 Vergleich der Atomabstände im Komplexanion $[(\eta^{2:2}\text{-P}_7\text{H})\text{Ni}(\text{CN})]^{3-}$ aus der Kristallstruktur und aus der Geometrieoptimierung	70
8.1 Kristallographische Daten zur Verbindung $[\text{K}([2.2.2]\text{-Kryptand})_2][\text{Ni}(\eta^2\text{-P}_2)_2] \cdot 2.5 \text{ NH}_3$	73
8.2 Ausgewählte Abstände und Winkel im Komplexanion $[\text{Ni}(\eta^2\text{-P}_2)_2]^{2-}$	75
8.3 Aus der Geometrieoptimierung resultierende Atomabstände im $[\text{Ni}(\eta^2\text{-P}_2)_2]^{2-}$ -Anion	77
9.1 Kristallographische Daten zur Verbindung $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})_3](\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2] \cdot 8 \text{ NH}_3$	79
9.2 Ausgewählte Atomabstände im Komplexanion $[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$	81
9.3 Aus der Geometrieoptimierung resultierende Atomabstände des exo- und endo-Isomers des $[(\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2]^{3-}$ -Anions	83
11.1 Kristallographische Daten zur Verbindung $[\text{Cs}([18]\text{Krone-6})_3](\eta^2\text{-P}_9)\text{Ni}(\text{CN})_2] \cdot 8 \text{ NH}_3$	89
11.2 Kristallographische Daten zur Verbindung $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_3]\text{NH}_2 \cdot 3 \text{ NH}_3$	91
11.3 Kristallographische Daten zur Verbindung $[(\text{K}_{0.17}\text{ Rb}_{0.83})(\text{Benzo-[18]Krone-6})][(\text{K}_{0.51}\text{ Rb}_{0.49})(\text{Benzo-[18]Krone-6})](\text{K}_{0.46}\text{ Rb}_{0.54})(\text{P}_7)_2 \cdot 11 \text{ NH}_3$	93
11.4 Kristallographische Daten zur Verbindung $[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_2]\text{Cs}_5(\text{P}_7)_2 \cdot 12 \text{ NH}_3$	95

Datenträgerverzeichnis

