

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Synthese und Charakterisierung von Koordinationspolymeren mit Cyanidophosphat-Anionen

Masterarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Master of Science (M.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Marcel Garbe, geb. am 06.01.1990 in der Hansestadt Hamburg

Hansestadt Rostock, 19.08.2015

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2015 bis August 2015 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz
2. Gutachter: Dr. Jörg Harloff

ERKLÄRUNG

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Hansestadt Rostock, 19.08.2015

.....

Marcel Garbe

Danksagung

Mein Dank gebührt zu allererst Prof. Dr. Axel Schulz für die Vergabe des interessanten Themas, die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und für die Freiheiten, die ich während meiner Arbeit hatte. Ebenfalls seien hier die von Prof. Schulz gehaltenen Vorlesungen während meines Studiums zu erwähnen, welche durch die hohe Qualität nicht nur mein Interesse an der Chemie weiter geweckt haben, sondern auch für die Vermittlung eines breiten Spektrums an chemischen Grundlagen sorgten.

Weiterhin möchte ich Dr. Jörg Harloff für die Übernahme des Zweitgutachtens und die freundliche Betreuung während meiner gesamten Zeit im Arbeitskreis danken. Durch unsere wissenschaftlichen Gespräche konnte ich mein Thema stets voran bringen und Probleme schnell lösen.

Gleiches gilt für Dipl.-Chem. Katharina Sievert, welche mich tatkräftig während meiner Masterarbeit unterstützt hat, mir bei jeglichen Fragen zur Seite stand und mich in neue Arbeitstechniken einwies.

Dr. Ronald Wustrack, M.Sc. Anne-Kristin Rölke und M.Sc. Omar Younis möchte ich ebenfalls für die ständige Hilfsbereitschaft während des Laboralltages danken und besonders für das gute Arbeitsklima im Labor. Hierbei sei auch der gesamte Arbeitskreis erwähnt, welchem ich für die nette Aufnahme in diesem danke und für die stetige Bereitschaft, mir bei praktischen und theoretischen Fragen des Laboralltages helfend zur Seite zu stehen.

Ein weiterer Dank geht an Dr. Alexander Villinger und Isabel Schicht für die Vermessungen meiner Einkristalle und besonders für die Auswertung der nicht immer sehr einfachen Ergebnisse.

Auch der gesamten analytischen Abteilung des Institutes möchte ich danken, besonders Dr. Dirk Michalik, Brigitte Goronzi und Heike Borgwaldt für die Vermessung zahlreicher NMR-Spektren, Petra Duncker für das stetige Entgegenkommen bei meinen Sonderwünschen bezüglich der Elementaranalysen und Angela Weihs für die Anfertigung der IR-Spektren.

Auch möchte ich dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Köckerling für das Interesse an meiner Arbeit und den netten, entspannten Mittagstisch als Abwechslung zum Laboralltag danken. Gleiches gilt natürlich auch für meine Kommilitonen und Freunde, welche für eine abwechslungsreiche Zeit während des Studiums sorgten.

Zu guter Letzt danke ich Deike für Ihre unendliche Geduld und meiner Familie für die finanzielle und seelische Unterstützung während der letzten fünf Jahre meines Studiums. Ohne euch wäre dies nicht möglich gewesen.

Vielen lieben Dank!!!

Für Deike

Zusammenfassung

Auf der Suche nach neuen Materialien rückte die Synthese von Salzen, welche schwach koordinierende Anionen beinhalten, in den letzten Jahren immer weiter in den Vordergrund. Dabei finden diese unter anderem Anwendung in Ionischen Flüssigkeiten (ILs), als Elektrolyte und dienen der Stabilisierung von ansonsten labilen Kationen. Als eine Alternative zum bereits seit längerem bekannten Tetracyanidoborat-Anion wurde vor kurzem die Synthese des *cis*-Tetracyanido(difluorido)phosphat-Anions veröffentlicht. Es wurden bisher vorwiegend einwertige Metallsalze synthetisiert. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass auch die Synthese von mehrwertigen Metallsalzen (Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} und Ca^{2+}) möglich ist, wobei über die Röntgenkristallographie die Bildung von ein-, zwei- und dreidimensionalen Koordinationspolymeren nachgewiesen werden konnte. Die Bildung der entsprechenden Koordinationspolymere war dabei stark abhängig vom verwendeten und ebenfalls am Metallzentrum koordinierenden Lösungsmittel sowie der Syntheseroute. So konnten für das Zink-Salz insgesamt drei verschiedene Solvate synthetisiert werden, die strukturell sehr unterschiedlich sind.

Summary

In the last decades the syntheses of salts consisting of weakly coordinating anions are rapidly increased. These salts can be used in ionic liquids, in electrolytes or to stabilize labile cations. Recently the synthesis of the *cis*-tetracyanido(difluorido)phosphate anion was published in search of an alternative to cyanidoborate derivatives like the tetracyandioborate anion, which is known since 1967. The publication deals predominantly with salts of the *cis*-tetracyanido(difluorido)phosphate anion containing monovalent metal cations. In this work we were able to show that it is also possible to synthesize salts containing multivalent cations like Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} which formed one, two and three dimensional coordination polymers characterized by mean X-Ray crystallography. Thereby, the coordination sphere of the metal cations differ in dependence of the solvent and the method of synthesis which is used. For instance, three different solvates of a zinc salt could be synthesized.

Inhalt

Schemataverzeichnis	X
Tabellenverzeichnis.....	X
Abbildungsverzeichnis	XI
Abkürzungsverzeichnis	XII
Vom SI-System abweichende Einheiten	XII
1 Zielsetzung	1
2 Einleitung	2
2.1 Das Tetracyanidoborat-Anion und dessen Koordinationspolymere.....	2
2.2 Bisheriger Kenntnisstand zu den Cyanidophosphaten	3
3 Ergebnisse und Diskussion.....	6
3.1 Synthese der Ausgangsverbindungen	7
3.1.1 Synthese des $\text{Ag}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (1)	7
3.1.2 Synthese des $[\text{H}_3\text{O}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (2).....	7
3.1.3 Synthese des $[\text{NH}_4][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (3).....	8
3.2 Umsetzung von $\text{Ag}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (1) mit Metallchloriden.....	8
3.2.1 Synthese des $\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2$ (4).....	9
3.2.2 Synthese des $\text{Fe}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (5).....	14
3.2.3 Synthese des $\text{Cu}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (6).....	15
3.2.4 Umsetzung dreiwertiger Metallchloride mit $\text{Ag}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (1).....	17
3.3 Umsetzung von $[\text{H}_3\text{O}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (2) mit Metallacetylacetonaten	17
3.4 Umsetzung von $[\text{H}_3\text{O}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (2) mit Metallen	19
3.5 Umsetzung des $[\text{NH}_4][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (3) mit Metallhydriden	21
4 Zusammenfassung und Ausblick	26
5 Anhang	28
5.1 Arbeitstechnik.....	28
5.2 Analysenmethoden	29

5.3 Darstellung der Verbindungen.....	31
5.3.1 Darstellung von [<i>n</i> -Bu ₄ N][PF ₆].....	31
5.3.2 Darstellung von [<i>n</i> -Bu ₄ N][<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄]	31
5.3.3 Darstellung von Ag[<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] (1).....	32
5.3.4 Darstellung von K[<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄]	33
5.3.5 Darstellung von [H ₃ O][<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] (2).....	34
5.3.6 Darstellung von [NH ₄][<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] (3).....	35
5.3.7 Darstellung von Zn[<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] ₂ · 4 THF (4b).....	35
5.3.8 Darstellung von Zn[<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] ₂ · 2 CH ₃ CN (4c)	36
5.3.9 Darstellung von Fe[<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] ₂ · 2 CH ₃ CN (5).....	37
5.3.10 Darstellung von Cu[<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] ₂ · 4 CH ₃ CN (6)	37
5.3.11 Reaktion des [H ₃ O][<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] (2) mit Fe(acac) ₃	38
5.3.12 Reaktion des [H ₃ O][<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] (2) mit Mn(acac) ₃	39
5.3.13 Reaktion des [H ₃ O][<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] (2) mit Ni(acac) ₂	39
5.3.14 Reaktion des [H ₃ O][<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] (2) mit Cu(acac) ₂	40
5.3.15 Reaktion des [H ₃ O][<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] (2) mit Zn (4d).....	41
5.3.16 Reaktion des [H ₃ O][<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] (2) mit Fe	41
5.3.17 Reaktion des [H ₃ O][<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] (2) mit Mg.....	42
5.3.18 Darstellung von Ca[<i>cis</i> -PF ₂ (CN) ₄] ₂ (7).....	42
5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	44
5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen	46
6 Literaturverzeichnis.....	52

Schemataverzeichnis

Schema 1.	Verschiedene Synthesemöglichkeiten für Metallsalze des Tetracyanidoborat-Anions.....	3
Schema 2.	Verschiedene Synthesemöglichkeiten von Verbindungen des Tetracyanidoborat-Anions.	3
Schema 3.	Synthese des Phosphortricyanids durch Hübner und Wehrhane.	4
Schema 4.	Gleichgewicht zwischen $P(CN)_5$ und $P(CN)_3$	4
Schema 5.	Synthese des ersten Pseudohalogenidderivates des Phosphor(V) durch Roesky.....	4
Schema 6.	<i>In situ</i> Bildung des $[PCl_6]^-$ -Anions nach Dillon und Platt.	5
Schema 7.	Synthese von Tetraethylammonium-cyano(chlorido)phosphat-Salzen.	5
Schema 8.	Synthese des $[cis-PF_2(CN)_4]^-$ -Anions.....	6
Schema 9.	Synthese der Ausgangsverbindung $Ag[cis-PF_2(CN)_4]$ (1).	7
Schema 10.	Synthese des $[NH_4][cis-PF_2(CN)_4]$ (3).	8
Schema 11.	Syntheseroute der Metallsalze des $[cis-PF_2(CN)_4]^-$ -Anions über die Metallchloride.....	9
Schema 12.	Syntheseroute des $Zn[cis-PF_2(CN)_4]_2$ als Hydrat.	9
Schema 13.	Synthese des $Ca[cis-PF_2(CN)_4]_2$ (7).	21
Schema 14.	Umsetzung von $[NH_4][cis-PF_2(CN)_4]$ mit einigen aktivierten Metallen.	26
Schema 15.	Umsetzung von Metallnitraten mit Ammonium-Salzen des $[cis-PF_2(CN)_4]^-$ -Anions.....	27
Schema 16.	Nummerierungsschema der Verbindung 4b	46
Schema 17.	Nummerierungsschema der Verbindung 4c	48
Schema 18.	Nummerierungsschema der Verbindung 4d	49
Schema 19.	Nummerierungsschema der Verbindung 5	50
Schema 20.	Nummerierungsschema der Verbindung 6	51

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.	Vergleich ausgewählter Bindungslängen in Å der $Zn[cis-PF_2(CN)_4]_2$ -Solvate (4).	13
Tabelle 2.	CN-Bande in cm^{-1} im IR- und Raman-Spektrum der $Zn[cis-PF_2(CN)_4]_2$ -Solvate.	13
Tabelle 3.	CN-Banden in cm^{-1} des Rohproduktes der Umsetzung von 2 und den Acetylacetonat-Salzen in Acetonitril sowie der beobachtete Farbumschlag während der Reaktion.....	18
Tabelle 4.	Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.	28
Tabelle 5.	Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen 4b , 4c und 4d	44
Tabelle 6.	Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen 5 , 6 und 7b	45
Tabelle 7.	Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Verbindung 4b	46
Tabelle 8.	Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Verbindung 4c	48
Tabelle 9.	Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Verbindung 4d	49
Tabelle 10.	Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Verbindung 5	50
Tabelle 11.	Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Verbindung 6	51

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.	Ball-and-Stick Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 4 \text{ THF}$ (4b)... 10
Abbildung 2.	Ball-and-Stick Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$ (4c). 11
Abbildung 3.	Ball-and-Stick Darstellung eines Ausschnittes von $\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (4a)..... 12
Abbildung 4.	Ball-and-Stick Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Fe}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$ (5)... 14
Abbildung 5.	TGA-Messung von 5 . Gezeigt ist der Massenverlust (% , rot) und die Ableitung des Massenverlustes (mg/min, blau) in Abhängigkeit von der Temperatur in °C. 15
Abbildung 6.	Ball-and-Stick Darstellung des $\text{Cu}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 4 \text{ CH}_3\text{CN}$ (6) Monomers. 16
Abbildung 7.	Ball-and-Stick Darstellung der Monomere des $\text{Cu}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 4 \text{ CH}_3\text{CN}$ (6)..... 17
Abbildung 8.	Ball-and-Stick Darstellung der Monomere des $\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 4 \text{ CH}_3\text{CN}$ (4d). 20
Abbildung 9.	Ball-and-Stick Darstellung der Verknüpfung des Calcium-Kations in 7a 22
Abbildung 10.	Darstellung der räumlichen Verknüpfung der einzelnen Calcium-Kationen, wobei die Ca-, P-, F- und O-Atome in der Ball-and-Stick-Darstellung und die Cyanid-Ionen in der Wire-Darstellung gezeigt sind. 22
Abbildung 11.	Ball-and-Stick Darstellung der asymmetrischen Einheit von 7b 23
Abbildung 12.	Ball-and-Stick Darstellung der einzelnen Calcium-Zentren von 7b . Die Koordinationssphäre der einzelnen Phosphat-Anionen wurde nicht weiter ergänzt (siehe auch Abbildung 11)..... 24
Abbildung 13.	Ball-and-Stick Darstellung der sich bildenden Kanäle in 7b 25

Abkürzungsverzeichnis

Acac	Acetylacetonat	MOF	<i>Metal-Organic Framework</i> (Metallorganische Gerüste)
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
ber.	berechnet	<i>o</i>	<i>ortho</i>
BMIm	1-Butyl-3-methylimidazolium	<i>p</i>	<i>para</i>
δ	chemische Verschiebung (NMR)	ppm	<i>parts per million</i>
d	Dublett	q	Quartett (NMR)
EA	Elementaranalyse	s	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
EMIm	1-Ethyl-3-methylimidazolium	Schmp.	Schmelzpunkt
gef.	Gefunden	TGA	Thermogravimetrische Analyse
IL	<i>Ionic liquid</i> (Ionische Flüssigkeit)	theo.	theoretisch
IR	Infrarot	THF	Tetrahydrofuran
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>	TMS	Trimethylsilyl
J	Kopplungskonstante	w	<i>weak</i> (IR)
m	<i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (NMR), Multiplett (NMR)		

Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	1 MHz = 10^6 s ⁻¹
	Hz	Hertz	1 Hz = 1 s ⁻¹
Länge	Å	Ångström	1 Å = 10^{-10} m
Leistung	mW	Milliwatt	1 mW = 10^{-3} kg·m ² ·s ⁻³
Temperatur	°C	Grad Celsius	x °C = (x + 273.15) K
Volumen	ml	Milliliter	1 ml = 1 cm ³ = 10^{-6} m ³
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	1 kJ = 10^3 m ² ·kg·s ⁻²
Wellenzahl	cm ⁻¹	reziproke Zentimeter	1 cm ⁻¹ = 100 m ⁻¹
Zeit	h	Stunde	1 h = 3600 s
	min	Minute	1 min = 60 s

1 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten mehrwertige Metallsalze des *cis*-Tetracyanido(difluorido)phosphat-Anions ($[cis\text{-PF}_2(\text{CN})_4]^-$) synthetisiert und diese Salze im Hinblick auf den Aufbau möglicher Koordinationspolymere charakterisiert werden. Als Grundlage hierzu dienten die bereits seit längerem bekannten Untersuchungen zur Ausbildung von Koordinationspolymeren der mehrwertigen Metallsalze des Tetracyanidoborat-Anions ($[\text{B}(\text{CN})_4]^-$).

Analog zu den bekannten Reaktionen des Tetracyanidoborat-Anions sollten die Koordinationspolymere des *cis*-Tetracyanido(difluorido)phosphat-Anions über folgende vier Reaktionspfade synthetisiert werden:

- Umsetzung des Silber-*cis*-tetracyanido(difluorido)phosphates ($\text{Ag}[cis\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$) mit Metallchloriden
- Umsetzung des Oxonium-*cis*-tetracyanido(difluorido)phosphates ($[\text{H}_3\text{O}][cis\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$) mit Metallen
- Umsetzung des Oxonium-*cis*-tetracyanido(difluorido)phosphates ($[\text{H}_3\text{O}][cis\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$) mit Metallacetylacetonat-Verbindungen
- Umsetzung des Ammonium-*cis*-tetracyanido(difluorido)phosphates ($[\text{NH}_4][cis\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$) mit Metallhydriden

Die erhaltenen Verbindungen sollten durch Einkristallstrukturanalyse, IR- und Raman-Spektroskopie, Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie charakterisiert und mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) näher untersucht werden. Dabei sollten die Ergebnisse dieser Untersuchungen in der folgenden Arbeit näher erläutert und die erhaltenen Strukturen diskutiert und verglichen werden.

2 Einleitung

2.1 Das Tetracyanidoborat-Anion und dessen Koordinationspolymere

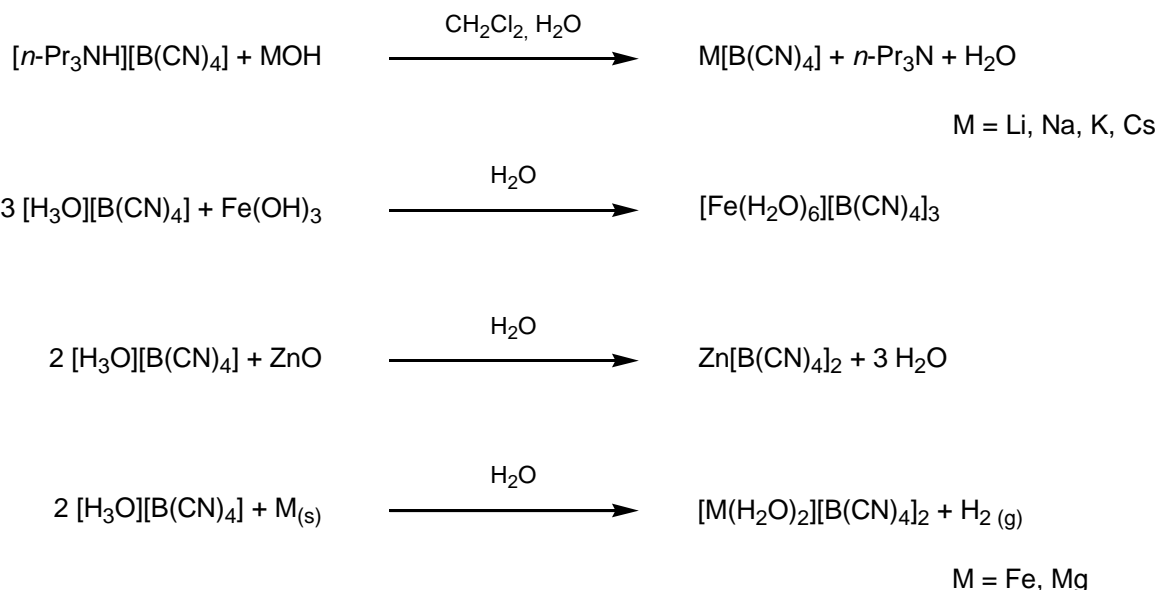
Koordinationspolymere sind laut *IUPAC* (International Union of Pure and Applied Chemistry) Verbindungen, bestehend aus sich wiederholenden koordinierenden Einheiten, welche sich über koordinierende Bindungen in ein-, zwei- oder drei Dimensionen ausbreiten.^[1,2] Meist handelt es sich um ein Metallzentrum, welches von einer unterschiedlichen Anzahl an Liganden umgeben ist, wobei die Bildung der Netzwerke sowohl von den koordinativen Eigenschaften der Liganden (Zähnigkeit und Geometrie), als auch von den Metallkationen abhängt.^[3] Als Metallzentrum wird meist ein Übergangsmetall gewählt. Die Liganden können sowohl kleinerer Natur sein, wie z.B. Halogenid-, Cyanid- oder andere Pseudohalogenidliganden, aber auch größerer Natur, wobei es sich meist um organische Liganden, wie z.B. einem Benzenring mit mehreren Carboxylat- oder Cyanogruppen, handelt.^[4]

In dieser Arbeit soll das *cis*-Tetracyanidodifluoridophosphat-Anion als Ligand eingesetzt werden, welches auf der Suche nach einer Alternative zum Tetracyanidoborat-Anion synthetisiert wurde.^[5]

Das Tetracyanidoborat-Anion stellt ein robustes, schwach koordinierendes Anion dar, welches als Präkursor für neue Substanzen, wie z.B. in Ionischen Flüssigkeiten (ILs), welche sowohl eine hohe chemische und elektrochemische Stabilität als auch eine geringe Viskosität aufweisen, und als Elektrolyt Anwendung finden können.^[6,7] Vom Tetracyanidoborat sind viele Verbindungen des Typs $M^{n+}[B(CN)_4]_n^-$ ($n = 1$ und 2) bekannt, bei denen sowohl einwertige, als auch zweiwertige Kationen, wie z.B. Li^+ , Na^+ , K^+ , Cu^+ , Cu^{2+} und Zn^{2+} zum Einsatz kommen.^[8,9] Dabei hat sich gezeigt, dass einige dieser Salze interessante Netzwerke aufbauen, wie z. B. die Strukturen des Ag-, Li-, und Hg-Salzes des Tetracyanidoborates zeigen.^[6,9,10]

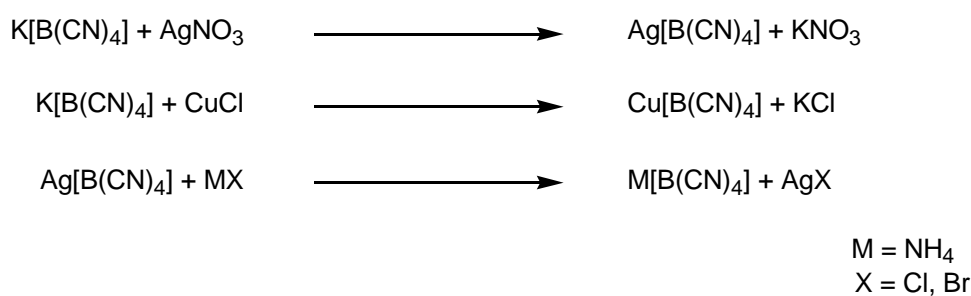
Die Synthese der Alkalimetall-Salze erfolgt aus den entsprechenden Alkalimetallhydroxiden und dem $[n-Pr_3NH][B(CN)_4]$ (Schema 1, Gleichung 1).^[11] Anstatt der Verwendung des $[n-Pr_3NH][B(CN)_4]$ wurde für die Umsetzung mit $Fe(OH)_3$ die entsprechende Säure $[H_3O][B(CN)_4]$ erfolgreich umgesetzt, wobei die Reaktion in Schema 1, Gleichung 2, dargestellt ist.^[12] Auch die Reaktion mit einigen Metalloxiden, wie z.B. dem Zinkoxid ist bekannt und führt zu den entsprechenden Metallsalzen des Tetracyanidoborat-Anions. Wird die Säure mit Metallen, wie z.B. Eisen oder Magnesium umgesetzt, so kommt es unter

Freisetzung von Wasserstoff zur Bildung der entsprechenden Fe(II)- bzw. Mg(II)-Salze, dessen Strukturen ebenfalls Koordinationspolymere darstellen (Schema 1, Gleichung 4).^[13]



Schema 1. Verschiedene Synthesemöglichkeiten für Metallsalze des Tetracyanidoborat-Anions.

Bei Kationen, die keine starken Basen mit den Hydroxid-Ionen bilden, sind weitere alternative Reaktionswege möglich.^[11] So lässt sich die Verbindung des einwertigen Silber-Kations über die Reaktion des Kalium-tetracyanidoborates mit Silbernitrat herstellen und die Verbindung des einwertigen Kupfer-Kations durch Umsetzung mit dem entsprechenden Kupfer(I)-chlorid (Schema 2). Eine Umsetzung weiterer Halogenide mit dem Silber-tetracyanidoborat hat sich ebenfalls als erfolgreich erwiesen.

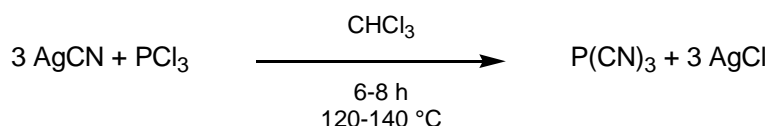


Schema 2. Verschiedene Synthesemöglichkeiten von Verbindungen des Tetracyanidoborat-Anions.

2.2 Bisheriger Kenntnisstand zu den Cyanidophosphaten

Die ersten Versuche zur Darstellung einer Phosphor-Cyanid-Bindung gehen auf das Jahr 1863 zurück, indem Hübner und Wehrhane durch die Umsetzung von Silbercyanid mit Phosphortrichlorid in einer geschlossenen Ampulle Phosphortricyanid erhielten

(Schema 3).^[14] Trotz weiterer Untersuchungen speziell über die Schwingungsbanden der entsprechenden Verbindung wurde die Strukturlösung mittels Röntgenkristallographie erst 1964 von Emerson durchgeführt.^[15-17] Unter anderem lag dies an der starken Hydrolyseempfindlichkeit des Phosphortricyanids, welches leicht zur entsprechenden Phosphon- und Blausäure hydrolysierte.^[18]



Schema 3. Synthese des Phosphortricyanids durch Hübner und Wehrhane.

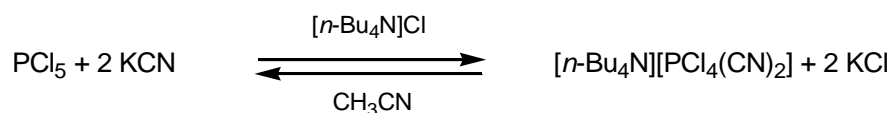
Weitere Versuche zur Synthese von Phosphorcyaniden führten 1930 Gall und Schüppen durch, welche Phosphorpentachlorid mit Silbercyanid umsetzten und Phosphortricyanid und Dicyan erhielten.^[18] Sie stellten das in Schema 4 dargestellte Gleichgewicht auf, wobei sie unter Druckerhöhung versuchten das Gleichgewicht auf die Seite des Phosphorpentacyanids zu bewegen.



Schema 4. Gleichgewicht zwischen P(CN)_5 und P(CN)_3 .

So beschrieben sie durch eine Reaktion in einem abgeschmolzenen Bombenrohr bei 80 °C die Entstehung des Phosphorpentacyanids, welches sie durch die Bestimmung des Dissoziationsdrucks nachwiesen.

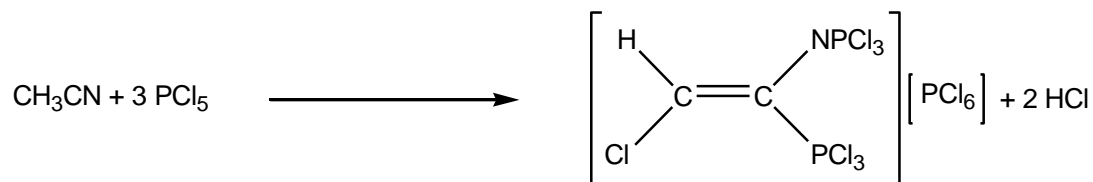
Weitere Versuche ein entsprechendes Pseudohalogenidophosphat-Anion zu synthetisieren gelang Roesky 1967.^[19] Hierzu setzte er Phosphorpentachlorid mit Kaliumcyanid im Verhältnis von 1:5 um und erhielt das Tetrachlorido(dicyanido)phosphat-Anion (Schema 5), welches er mit $[n\text{-Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ abfing, um das $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PCl}_4(\text{CN})_2]$ als weißen Feststoff zu isolieren und zu charakterisieren. Ein Abfangen des Anions war auch mit dem entsprechenden $[n\text{-Pr}_3\text{N}]\text{Cl}$ möglich.



Schema 5. Synthese des ersten Pseudohalogenidoderivates des Phosphor(V) durch Roesky.

Verallgemeinernd beschreiben Dillon und Platt die Synthese von Pseudohalogenidoderivaten des Phosphors durch die Umsetzung von PCl_5 mit den Metallsalzen AgCN und KCN in einer

Lösung von Acetonitril.^[20] Dabei gehen sie davon aus, dass es vorerst zu einer Bildung des Hexachloridophosphates durch eine Reaktion zwischen PCl_5 und CH_3CN kommt und dieses im Anschluss mit dem entsprechenden Metallcyanid reagiert (Schema 6).^[21]



Schema 6. *In situ* Bildung des $[\text{PCl}_6]^-$ -Anions nach Dillon und Platt.

Ausgehend vom $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PCl}_6]$ synthetisierten sie die entsprechenden Tetraethylammonium-Salze $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PCl}_{6-n}(\text{CN})_n]$ mit $n = 1 - 3$ (Schema 7). Es konnte auch das $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PCl}_2(\text{CN})_4]$ nachgewiesen werden, doch es gelang ihnen nicht die Verbindung in reiner Form zu isolieren. So war diese stets mit dem $[\text{Et}_4\text{N}][\text{PCl}_3(\text{CN})_3]$ verunreinigt.



Schema 7. Synthese von Tetraethylammonium-cyanido(chlorido)phosphat-Salzen.

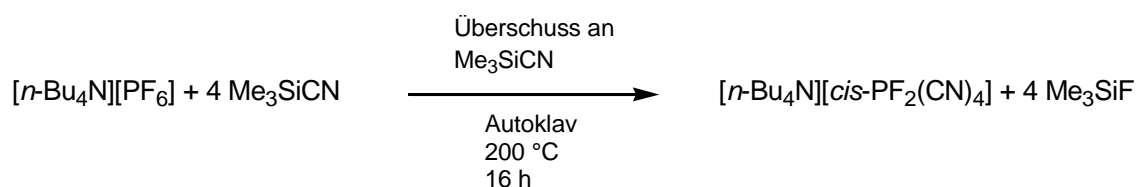
Die hohe Stabilität und die Resistenz gegenüber einer weiteren Chlorabstraktion beim $[\text{PCl}_3(\text{CN})_3]^-$ -Anion erklärten Dillon *et al.* mit dem Hintergrund, dass die Cyanid-Ionen als Liganden die Energie des unbesetzten $3d-t_{2g}$ -Orbitals des Phosphors herabsenken und eine π -Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren des Chlors und den $3d$ -Orbitalen bewirken.^[22] Somit werden mit steigender Anzahl an Cyanid-Substituenten die Bindungen der restlichen Chlorid-Substituenten gestärkt und eine Substitution dieser wird zunehmend schwerer.

Bei der Untersuchung verschiedener Cyanierungsreagenzien stellen Dillon und Platt fest, dass AgCN das beste Substrat darstellt. Die Umsetzung mit $\text{Zn}(\text{CN})_2$ wies PCl_3 als Nebenprodukt auf und KCN bzw. NaCN zeigte keine Reaktion in CH_2Cl_2 . Die Verwendung von LiCN beschreiben sie als allgemein möglich, doch läuft die Reaktion sehr langsam ab.

Das erste sechsfachkoordinierte Cyanido(fluorido)phosphat-Anion wurde 1980 von Chevrier und Brownstein publiziert.^[23] Erweitert wurden dessen Ergebnisse durch Dillon *et al.* welche weitere ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten verschiedener $[\text{PF}_{6-n}(\text{CN})_n]^-$ -Salze mit $n = 1 - 4$ aufzeigten.^[24] Dabei setzten sie zum Erhalt der verschiedenen Produkte entweder PF_5 mit $[\text{Et}_4\text{N}]\text{CN}$, AgF mit dem $[\text{PCl}_4(\text{CN})_2]^-$ -Anion oder $\text{P}(\text{CN})_3$ mit dem $[\text{PF}_3\text{Cl}_3]^-$ -Anion um.

Weitere analytische Untersuchungen führten sie an den synthetisierten Substanzen jedoch nicht durch. Die erste vollständige Charakterisierung eines sechsfachkoordinierten Cyanido(fluorido)phosphat-Anions erfolgte erstmals in einem 2010 in Japan veröffentlichten Patent. Hier wird die Synthese des [BMIm][PF₃(CN)₃] durch Umsetzung von [BMIm][PCl₃(CN)₃] mit Ag[BF₄] beschrieben.^[25] Daraufhin folgten weitere Patente, welche sich vorrangig mit der Synthese und der Verwendung als Elektrolyt des [PF₃(CN)₃]⁻-Anions und dessen Lithium-, Silber- und 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Salzen beschäftigten.^[26–28]

Eine vollständige Charakterisierung des [PF₂(CN)₄]⁻-Anions als *cis*-Isomer wurde erst in diesem Jahr durch Schulz *et al.* veröffentlicht.^[5,29] Dabei wird vom [*n*-Bu₄N][PF₆] ausgegangen und dieses mit einem Überschuss an Me₃SiCN in einem Autoklaven bei 200 °C und bis zu 16 h Reaktionszeit umgesetzt (Schema 8).



Schema 8. Synthese des [*cis*-PF₂(CN)₄]⁻-Anions.

Des Weiteren ist es ihnen gelungen durch Kationenaustauschprozesse verschiedene M[*cis*-PF₂(CN)₄]-Salze (M = Ag, K, Li, EMIm, H₃O) zu synthetisieren, wobei die Ergebnisse der Röntgenkristallstrukturanalysen für einige Verbindungen bereits dreidimensionale Netzwerke gezeigt haben. Somit liegt die Vermutung nahe, dass durch einen weiteren Austausch des Kations interessante Koordinationspolymere, ähnlich zu den Metallsalzen des Tetracyanidoborat-Anions, möglich sind.

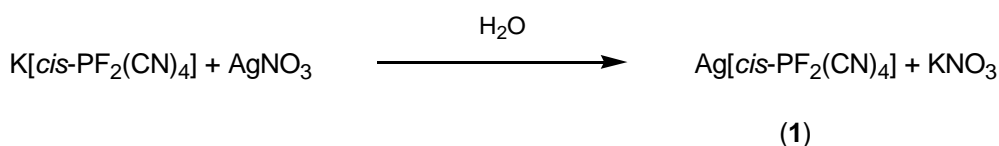
3 Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese der mehrwertigen Metallsalze des *cis*-Tetracyanido(difluorido)phosphat-Anions sollte auf mehreren Syntheserouten untersucht werden, welche im Folgenden dargestellt sind. Da die Ausgangsverbindungen des *cis*-Tetracyanido(difluorido)phosphat-Anions teilweise abweichend von der Literatur aufgearbeitet wurden oder diese noch gar nicht bekannt waren, soll auf diese zuerst eingegangen werden.

3.1 Synthese der Ausgangsverbindungen

3.1.1 Synthese des $\text{Ag}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1**)

Für die spätere Umsetzung von zwei- bzw. dreiwertigen Metallchloriden sollte das $\text{Ag}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1**) hergestellt werden. Dieses wurde ausgehend vom $\text{K}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ durch die Umsetzung mit AgNO_3 hergestellt, wobei das Produkt fast in quantitativer Ausbeute erhalten wurde (Schema 9).



Schema 9. Synthese der Ausgangsverbindung $\text{Ag}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1**).

Das $\text{K}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ wurde wiederum nach der erst vor kurzem veröffentlichten Syntheseroute von Schulz *et al.* synthetisiert.^[5] Die Verbindung **1** wurde für die Versuche dieser Arbeit nicht direkt, wie von Schulz *et al.* beschrieben, aus dem $[\textit{n}\text{-Bu}_4\text{N}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ gewonnen, da dieses noch leicht beige erschien und über die Synthese des $\text{K}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ ein deutlich weißeres Produkt erhalten werden konnte.

3.1.2 Synthese des $[\text{H}_3\text{O}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**2**)

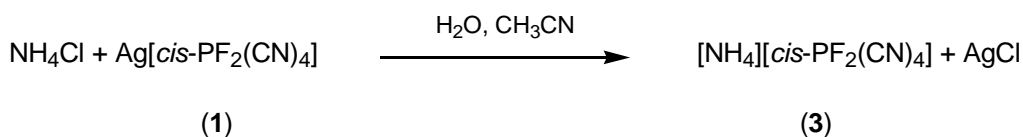
Weitere Synthesen sollten ausgehend vom Oxonium-*cis*-tetracyanido(difluorido)phosphat, $[\text{H}_3\text{O}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**2**), durchgeführt werden. Die Synthese von **2** erfolgte nach der Vorschrift von Schulz *et al.*, wobei weitere Versuche unternommen wurden, um die entsprechende Verbindung wasserfrei herzustellen.^[5] Die Verbindung wurde mittels eines Ionenaustauschers aus dem Kalium-*cis*-tetracyanido(difluorido)phosphat hergestellt und für zwei Tage im Vakuum getrocknet. Dabei wurde die Verbindung mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse nachgewiesen, wobei die Elementaranalyse stets ein Äquivalent Wasser in der stark hygroskopischen Verbindung zeigte. Zur Entfernung des letzten Äquivalents Wasser wurde die Verbindung in getrocknetem Acetonitril gelöst und zur Lösung entweder getrocknetes Kieselgel oder aktivierte Molsiebe hinzugegeben. Die Lösung wurde für einen Tag gerührt, anschließend abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert, wobei bereits eine HCN-Entwicklung detektierbar war. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösungen ergab, dass das *cis*-Tetracyanido(difluorido)phosphat-Anion zwar noch vorhanden war, doch im ¹H-NMR-Spektrum konnte das azide Proton nicht mehr

nachgewiesen werden, sodass von einer teilweisen Zersetzung der Probe ausgegangen werden kann. Bestätigt wurde dies ebenfalls durch die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren, welche durch eine Vielzahl an Signalen die unerwünschte Bildung von Nebenprodukten aufzeigten.

Des Weiteren wurde versucht die Verbindung **2** durch eine mehrmalige Zugabe von Diethylether und anschließendes Trocknen der Verbindung zu erhalten. Es sollte somit versucht werden, das in der Verbindung befindliche Wasser als Azeotrop im Vakuum zu entfernen und durch Et_2O zu ersetzen. Spätestens nach dem zweiten Versuch der Destillation des azeotropen Gemisches färbte sich der an sich farblose Niederschlag jedoch braun und es war eine starke HCN -Entwicklung nachweisbar, wobei die Zersetzung der Probe mit Hilfe der NMR-Spektroskopie bestätigt werden konnte. Somit mussten die nachfolgenden Versuche ausgehend von **2** in der Hinsicht durchgeführt werden, dass die Reaktionen nicht unter vollständig wasserfreien Bedingungen stattfinden können.

3.1.3 Synthese des $[\text{NH}_4][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**3**)

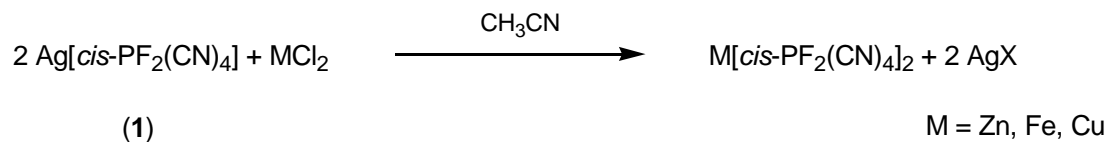
Als Alternative zur nicht wasserfrei zu erhaltenen Verbindung **2** wurde das $[\text{NH}_4][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**3**) synthetisiert. Dieses kommt sowohl bei der Reaktion mit Metallhydriden, als auch mit Metallen in Frage. Die Verbindung wurde dabei über eine Metathesereaktion aus der Verbindung **2** mit NH_4Cl hergestellt (Schema 10).



Schema 10. Synthese des $[\text{NH}_4][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**3**).

3.2 Umsetzung von $\text{Ag}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1**) mit Metallchloriden

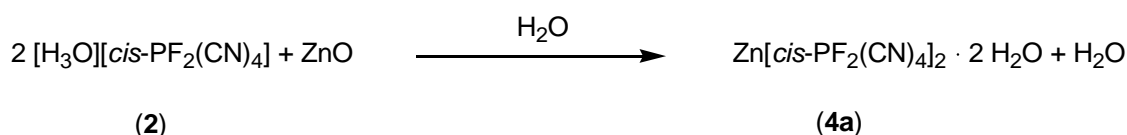
Die Umsetzung der Metallchloride mit dem $\text{Ag}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1**) folgt dem in Schema 11 zu sehenden allgemeinem Reaktionsschema, wobei eine erfolgreiche Umsetzung bei den zweiwertigen Metallchloriden von Zink, Eisen und Kupfer zu beobachten war. Als Lösungsmittel wurde stets Acetonitril verwendet, da sich **1** lediglich in diesem sehr gut löst. In Abhängigkeit der Kristallisationsbedingung wurden teilweise unterschiedliche Solvate der einzelnen Verbindungen gewonnen, welche im Folgenden näher dargestellt werden.



Schema 11. Syntheseroute der Metallsalze des $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anions über die Metallchloride.

3.2.1 Synthese des $\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2$ (**4**)

Bereits seit längerem war die Synthese des $\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**4a**) im Arbeitskreis Schulz bekannt. Die Verbindung wurde ausgehend von $[\text{H}_3\text{O}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**2**) durch Umsetzung mit Zinkoxid gewonnen (Schema 12). Auf die erhaltene Kristallstruktur soll später vergleichend eingegangen werden.



Schema 12. Syntheseroute des $\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2$ als Hydrat.

Aus der in Schema 11 gezeigten Modellreaktion mit Zinkchlorid als Ausgangsstoff ließ sich ebenfalls das Zink-*cis*-tetracyanido(difluorido)phosphat synthetisieren, wobei in Abhängigkeit vom gewählten Lösungsmittel bei der Kristallisation entweder Acetonitril oder THF als Solvat vorlag. Bei der Verbindung, erhalten aus THF, sind jeweils vier Koordinationsstellen des Zink-Kations mit THF abgesättigt. Es entsteht ein Solvat mit folgender Summenformel: $\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 4 \text{ THF}$ (**4b**) (Abbildung 1). Bei der Verbindung mit Acetonitril als Solvat koordinieren hingegen nur zwei Acetonitril-Moleküle an das Zink-Kation und es lässt sich kristallographisch folgende Verbindung charakterisieren: $\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$ (**4c**). Somit sind bei Verbindung **4b** nur noch zwei weitere Koordinationsstellen des Zink-Kations für das *cis*-Tetracyanido(difluorido)phosphat-Anion zur Koordination frei. Es entstehen Monomere, welche im Kristallgitter durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen, welche zwischen den Fluorido-Liganden des Anions und den THF-Molekülen ausgebildet werden, als eindimensionaler Strang zusammen gehalten werden. Die großen Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen ($d(\text{C}_{\text{THF}} \cdots \text{F}) = 3.20 - 3.54 \text{ \AA}$) lassen jedoch vermuten, dass dieses nur sehr schwache Wechselwirkungen sind und daher generell von Monomeren ohne jegliche Vernetzung gesprochen werden kann. Nach Trocknung der kristallinen Verbindung bei Raumtemperatur im Vakuum hat die Elementaranalyse bestätigt, dass fast die Hälfte der THF Moleküle entfernt werden konnte und die Verbindung nur noch 2.2 Äquivalente THF aufweist. Weitere Untersuchungen mittels Thermogravimetrischer Analyse haben gezeigt,

dass es bei einer Temperatursteigerung zu einem langsamen Verlust des kokristallisierten Lösungsmittels kommt, sodass bis zu einer Temperatur von 121 °C weitere 1.2 Äquivalente THF aus der Verbindung verdampfen. Anschließend erfolgt ab einer Temperatur von 145 °C die Zersetzung der Verbindung.

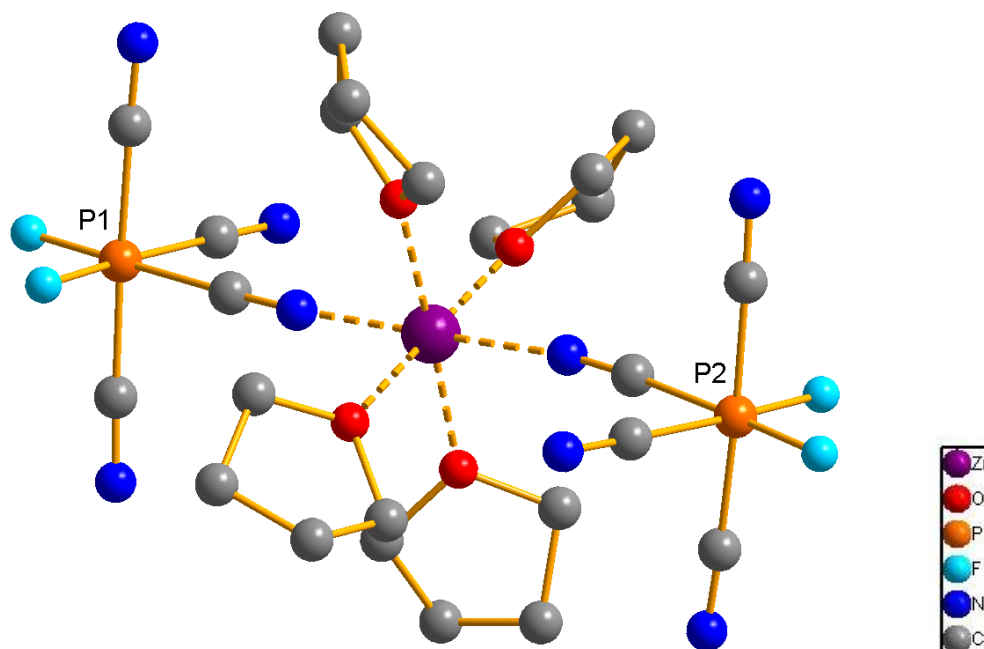


Abbildung 1. Ball-and-Stick Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 4 \text{ THF}$ (**4b**).

4b kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Cc und mit vier Molekülen je Elementarzelle in Form von farblosen Kristallen. Die zwei Phosphat-Anionen koordinieren über eine Cyanid-Gruppe mit einem Fluoratom in *trans*-Stellung an das Zink-Zentrum. Die Koordination findet jeweils über das Stickstoffatom statt, wobei der P–C-Abstand der koordinierenden Cyanid-Gruppe geringfügig größer ist, als der der nicht koordinierenden Cyanid-Gruppen (Tabelle 1). Die vier THF Moleküle koordinieren mit dem Sauerstoffatom an das Zink-Zentrum, wodurch am Zink eine oktaedrische Koordinationssphäre entsteht.

Das entsprechende Acetonitril-Solvat (**4c**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle in Form von farblosen Kristallen. Die sich wiederholende und in einer Dimension ausdehnende Struktureinheit ist in Abbildung 2 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass jeweils zwei Zink-Kationen über zwei Phosphat-Anionen verknüpft sind und einen 12-gliedrigen Ring bilden, wobei die einzelnen Ringe über die Zink-Kationen miteinander verknüpft sind. Interessanterweise koordinieren ausschließlich zwei Cyanid-Gruppen an die Metall-Zentren, während die restlichen Cyanido-Liganden des Phosphat-Anions keine weitere Koordination eingehen.

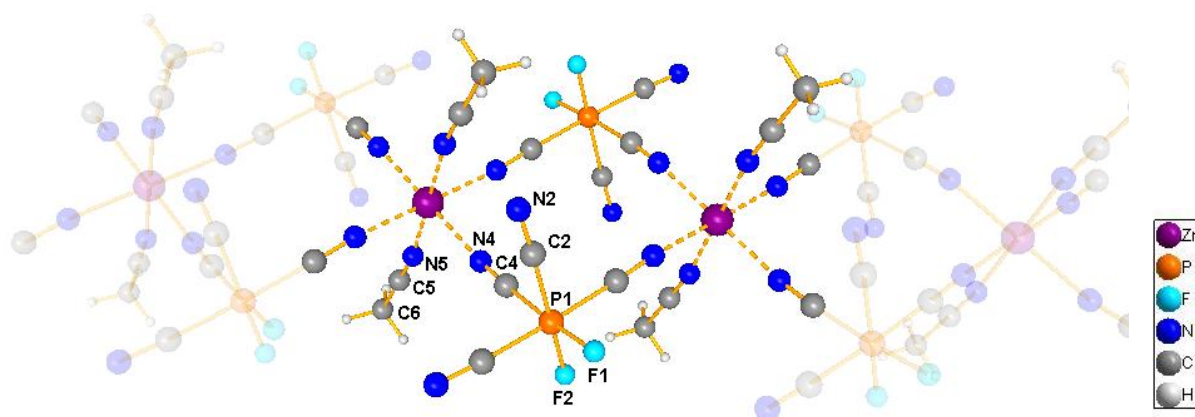


Abbildung 2. Ball-and-Stick Darstellung der Molekülstruktur von $\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**4c**).

Die einzelnen eindimensionalen Stränge sind über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen der Acetonitril-Moleküle und den Fluor-Atomen des Anions ($d(\text{C-F}) = 3.15 - 3.27 \text{ \AA}$) miteinander verknüpft. Da die Atomabstände mit über 3 \AA sehr lang sind, ist nur mit schwachen Wechselwirkungen zu rechnen und eine Erweiterung der Dimension durch die Wasserstoffbrückenbindungen kann ausgeschlossen werden.

Bei der Betrachtung der Atomabstände im Phosphat-Anion fällt auch in dieser Verbindung auf, dass die koordinierenden Cyanido-Liganden einen leicht vergrößerten Abstand zum Phosphor-Atom von 1.87 \AA als die nicht koordinierenden Cyanid-Anionen ($d(\text{P-C}_{2/3}) = 1.84 \text{ \AA}$) aufweisen.

$\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**4a**) kristallisiert mit zwölf Molekülen je Elementarzelle in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}c$ in Form von farblosen Kristallen. Es lassen sich in der Strukturlösung drei verschiedene Zink-Zentren erkennen (Abbildung 3). Alle drei Zentren besitzen eine oktaedrische Koordinationsumgebung, wobei an zwei der drei Zink-Kationen (Zn2 und Zn3) jeweils drei Moleküle Wasser koordinieren. Die anderen drei Koordinationsstellen sind mit einem Cyanido-Liganden eines Phosphat-Anions besetzt. Das dritte Zink-Kation weist hingegen sechs koordinative Bindungen zu unterschiedlichen Cyanid-Gruppen von sechs verschiedenen Phosphat-Anionen auf.

Bei Betrachtung der Phosphat-Anionen in $\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**4a**) fällt auf, dass im Gegensatz zu den Anionen in **4c** lediglich die in *trans*-Stellung befindlichen Cyanid-Gruppen an die Zink-Kationen koordinieren. Die anderen zwei Cyanido- sowie Fluorido-Liganden weisen keine weitere Koordination auf. Es lassen sich zwei unterschiedliche Phosphat-Anionen beobachten, wobei sich diese lediglich durch die Koordination an eines der beiden Zink-Kationen, Zn2 oder Zn3, unterscheiden lassen. Insgesamt baut sich mit vier Zink-Kationen und vier Phosphat-Anionen ein 24-gliedriger Ring auf, welcher sich in zwei

Dimensionen ausbreitet (*ab*-Ebene). Die Ausbreitung in die dritte Dimension wird durch die jeweils drei koordinierenden Wassermoleküle an den Zink-Kationen Zn2 und Zn3 verhindert, wodurch ein zweidimensionales Netzwerk erhalten wird.

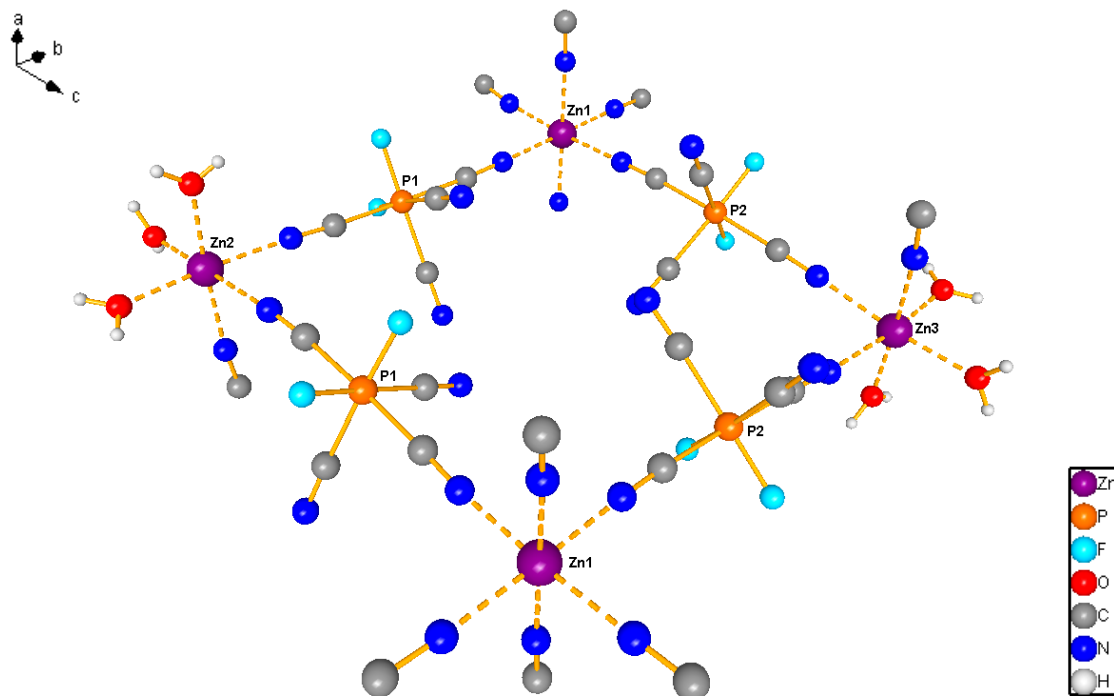


Abbildung 3. Ball-and-Stick Darstellung eines Ausschnittes von $\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**4a**).

Betrachtet man auch hier den P–C-Atomabstand, so ist der Unterschied zwischen den koordinierenden und den nicht koordinierenden Cyanido-Liganden deutlich geringer, als bei den anderen Verbindungen. So weist dieser für die nicht koordinierenden Cyanido-Liganden einen Abstand von 1.84 - 1.85 Å auf, während der Abstand für die koordinierenden Cyanido-Liganden zwischen 1.85 und 1.86 Å liegt.

Einen direkten Vergleich einzelner Atomabstände zwischen den drei Zink-haltigen dargestellten Verbindungen liefert Tabelle 1.

Tabelle 1. Vergleich ausgewählter Bindungslängen in Å der $\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2$ -Solvate (**4**).

	$\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 4 \text{THF}$	$\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$
	4a	4b	4c
P–CN^a	1.851(4) - 1.861(4)	1.875(4) - 1.878(4)	1.867(2) - 1.869(2)
P–CN^b	1.840(4) - 1.853(4)	1.833(5) - 1.850(4)	1.839(2) - 1.842(2)
C–N^a	1.126(6) - 1.136(6)	1.136(6) - 1.141(5)	1.138(3) - 1.140(3)
C–N^b	1.134(4) - 1.139(6)	1.136(6) - 1.143(6)	1.141(4) - 1.145(2)
P–F	1.580(2) - 1.594(3)	1.579(3) - 1.596(3)	1.587(1) - 1.593(1)

^a koordinative Bindung am Zn-Kation. ^b keine koordinative Bindung am Zn-Kation

Es wird deutlich, dass die P–C-Atomabstände für alle Verbindungen stets etwas größer sind, wenn eine Koordination der Cyanid-Gruppe zum Zink-Kation vorliegt. Die größten Unterschiede sind beim Acetonitril-Solvat zu erkennen, wobei die Differenz beim Hydrat verschwindend gering ist und innerhalb der Fehlergrenzen kaum eine Bedeutung besitzt. Den längsten P–C-Abstand zu den koordinierenden Cyanido-Liganden weist das THF-Solvat mit einer Länge von 1.875 - 1.878 Å auf. Komplementär hierzu verhält sich der P–C-Abstand zu den unkoordinierten Cyanid-Anionen. Diese sind beim THF-Solvat am kürzesten und zeigen beim Wasser-Solvat den längsten Abstand.

Bei Betrachtung des C–N-Abstandes ist zwischen dem THF- und dem Acetonitril-Solvat nur ein marginaler Unterschied der Atomabstände zu beobachten. Die Atomabstände im Hydrat sind dagegen ein wenig kleiner, was für eine stärkere C–N-Bindung spricht. Dies wird ebenfalls durch die CN-Banden im IR- und Raman-Spektrum verdeutlicht, bei denen das Wasser-Solvat die größte Verschiebung der CN-Bande hin zu höheren Wellenzahlen aufzeigt (Tabelle 2). Es fällt ebenfalls auf, dass für die synthetisierten Verbindungen relativ viele Banden im Bereich zwischen 2100 und 2350 cm^{-1} zu finden sind. Diese lassen sich auf die verschiedenen Verknüpfungen in den einzelnen Kristallstrukturen sowie durch das Vorhandensein von nicht koordinierenden und koordinierenden Cyanido-Liganden erklären.

Tabelle 2. CN-Bande in cm^{-1} im IR- und Raman-Spektrum der $\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2$ -Solvate.

	$\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 4 \text{THF}$	$\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$
	4a	4b	4c
$\nu_{\text{CN}}^{\text{a}}$	2139, 2212, 2343	2202, 2218, 2235	2197, 2206
$\nu_{\text{CN}}^{\text{b}}$	2115, 2197, 2206, 2215, 2241, 2249, 2257, 2309	2199, 2219, 2234, 2242, 2255	2201, 2210, 2244, 2253

^a IR-Spektrum. ^b Raman-Spektrum

3.2.2 Synthese des $Fe[cis-PF_2(CN)_4]_2 \cdot 2 CH_3CN$ (**5**)

Für die Synthese von $Fe[cis-PF_2(CN)_4]_2 \cdot 2 CH_3CN$ (**5**) wurde getrocknetes Fe(II)-Chlorid mit dem entsprechenden $Ag[cis-PF_2(CN)_4]$ (**1**) in Acetonitril umgesetzt. Das sofort entstehende Silberchlorid wurde nicht durch Waschen mit THF entfernt, da vermieden werden sollte, dass sich ein zu **4b** analoges Monomer aus $Fe[cis-PF_2(CN)_4]_2 \cdot 4 THF$ bildet. Es wurden für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **5** aus Acetonitril gewonnen. Es entsteht ein dem $Zn[cis-PF_2(CN)_4]_2 \cdot 2 CH_3CN$ (**4c**) analoges Solvat, welches in Abbildung 4 dargestellt ist.

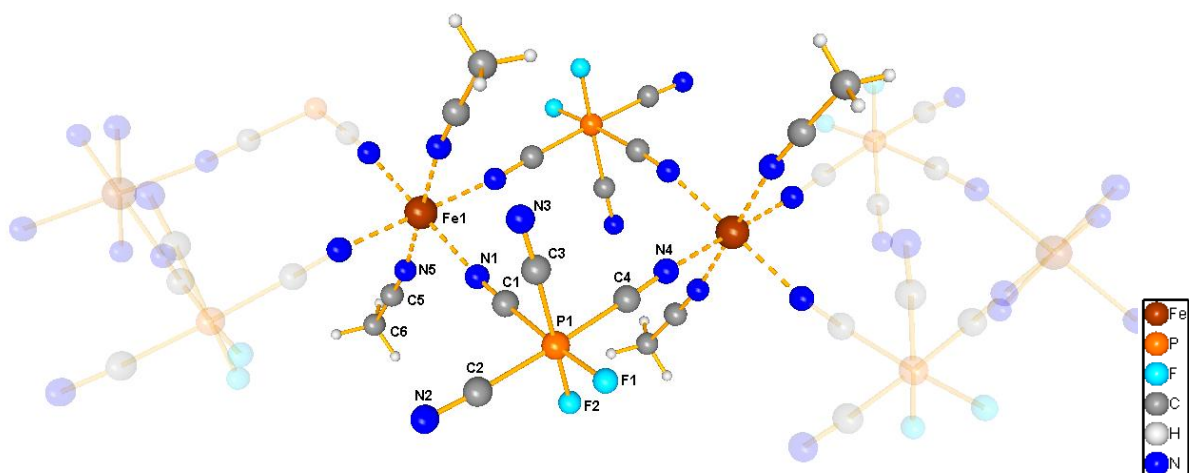


Abbildung 4. Ball-and-Stick Darstellung der Kristallstruktur von $Fe[cis-PF_2(CN)_4]_2 \cdot 2 CH_3CN$ (**5**).

Dieses kristallisiert ebenfalls mit einem Molekül je Elementarzelle in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von farblosen Kristallen. Wie in Abbildung 4 zu erkennen ist, werden auch hier 12-gliedrige Ringe ausgebildet, wobei die Atomabstände mit $d(P-C) = 1.839(4) - 1.866(4) \text{ \AA}$, $d(P-F) = 1.591(2) \text{ \AA}$ und $d(C-N) = 1.139(6) - 1.146(6) \text{ \AA}$ denen der Zink-Verbindung **4c** sehr ähnlich sind. Gleiches gilt für die CN-Schwingungen im IR- sowie Raman-Spektrum, welche im IR-Spektrum mit 2197 cm^{-1} und 2206 cm^{-1} sogar gleiche Werte annehmen.

Da das ausgefallene Silberchlorid in kleinen Mengen in Acetonitril löslich ist, wurde zur Abtrennung des Niederschlages die Lösung stark eingeeengt und im Kalten abfiltriert. Auf ein Waschen des Niederschlages wurde aufgrund der Löslichkeit des Silberchlorides verzichtet. Dennoch konnte das gesamte Silberchlorid nicht entfernt werden, welches bei Betrachtung der Elementaranalyse deutlich wird. Mittels NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie konnte jedoch deutlich gezeigt werden, dass die Verbindung ansonsten rein hergestellt werden konnte. Rechnerisch lässt sich über die Elementaranalyse ein Gehalt von 0.18 mol

Silberchlorid pro Mol der Verbindung **5** ermitteln. Eine weitere Abtrennung des Silberchlorides war nicht möglich, da kein schwach koordinierendes Lösungsmittel gefunden werden konnte, welches das Acetonitril beim Lösen des Produkts nicht verdrängt (wie das THF) und trotzdem eine schlechte Löslichkeit des Silberchlorides aufweist. Weiterhin ist bei Betrachtung der Elementaranalyse aufgefallen, dass durch das Trocknen der Verbindung im Vakuum bereits ein Äquivalent Acetonitril entfernt werden konnte. Insgesamt befindet sich somit im getrockneten Zustand der Verbindung **5** nur noch ein Äquivalent Acetonitril in der Verbindung. Die TGA-Messung der Probe hat weiterhin gezeigt, dass im Bereich von 122 - 145 °C das letzte Äquivalent Acetonitril (Massenverlust 8.4 %) entfernt werden kann (Abbildung 5). Eine Zersetzung der Verbindung, welche mit einem deutlichen Masseverlust von über 38 % einherging, wurde ab einer Temperatur von ca. 270 °C beobachtet.

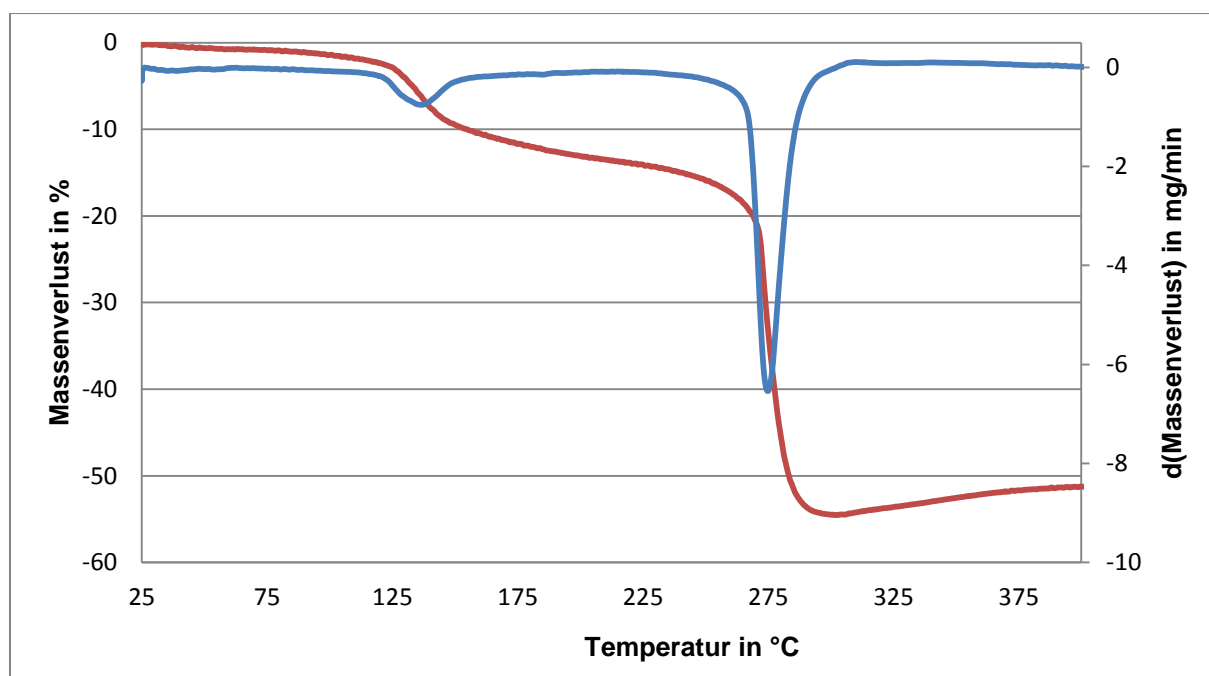


Abbildung 5. TGA-Messung von **5**. Gezeigt ist der Massenverlust (%), (rot) und die Ableitung des Massenverlustes (mg/min), (blau) in Abhängigkeit von der Temperatur in °C.

3.2.3 Synthese des $\text{Cu}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (**6**)

Bei der Synthese von $\text{Cu}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2$ wurde ähnlich vorgegangen, wie bei den Acetonitril-Solvaten des Zink- und Eisen-Salzes. Beim Kupfer-Salz (**6**) ist jedoch kein eindimensionales verzweigtes Netzwerk entstanden, sondern durch die Koordination von vier Acetonitrilmolekülen an jeweils ein Kupfer-Zentrum ein Monomer (Abbildung 6). Die anderen beiden Koordinationsstellen des oktaedrisch umgebenen Kupfer-Kations werden durch jeweils einen Cyanido-Liganden eines Phosphat-Anions besetzt, welches ein Fluoratom in *trans*-Stellung

besitzt. Dieses Monomer ähnelt damit sehr der monomeren Verbindung des Zink-Salzes mit einkristallisierten THF-Molekülen (**4b**).

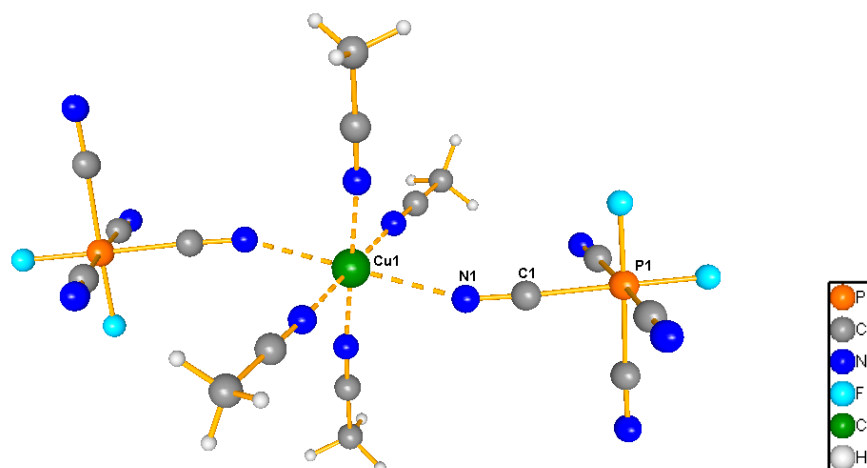


Abbildung 6. Ball-and-Stick Darstellung des $\text{Cu}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (**6**) Monomers.

Auch bei dieser Verbindung sind die Monomere wiederum durch sehr schwache Wasserstoffbrückenbindungen ($d(\text{C-F}) = 3.292(3) \text{ \AA}$) zwischen den Wasserstoffatomen des Acetonitrils und einem Fluoratom des Phosphat-Anions miteinander verknüpft (Abbildung 7). Somit kommt es zur Ausrichtung der Monomere im Kristall. Es liegt jedoch nahe, dass bei höheren Temperaturen die Monomere ohne eine jegliche Orientierung untereinander vorliegen.

Bei näherer Betrachtung fällt weiterhin auf, dass die Phosphat-Anionen in einer leicht abgewinkelten Form über einen der Cyanido-Liganden an das Kupfer-Kation koordinieren. So beträgt der Cu1-N1-C1 -Winkel 156.9° und weicht damit von einem idealen Winkel von 180° bei einer linearen Koordination ab. Da keine weitere Koordination der Phosphat-Anionen festzustellen ist, lässt sich dieser Winkel nur über die Bildung der Wasserstoffbrückenbindung erklären.

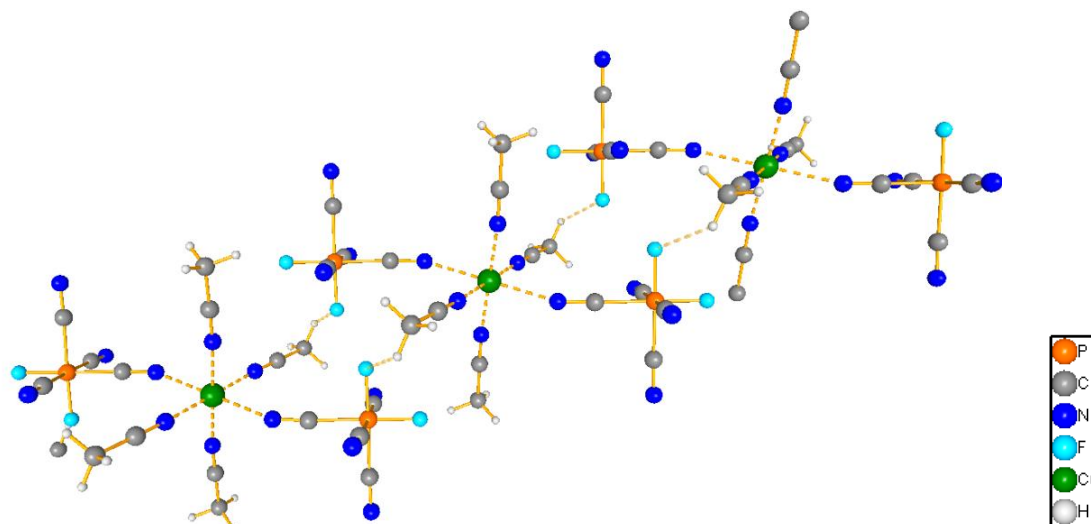


Abbildung 7. Ball-and-Stick Darstellung der Monomere des $\text{Cu}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (**6**).

3.2.4 Umsetzung dreiwertiger Metallchloride mit $\text{Ag}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1**)

Weiterhin wurde versucht dreiwertige Metallhalogenide (BiI_3 , FeCl_3 und GaCl_3) sowie das zweiwertige PbCl_2 mit der Verbindung **1** umzusetzen. Dabei wurde die Reaktion analog zu den Reaktionen der zweiwertigen Metallsalze durchgeführt. Bei Raumtemperatur konnte jedoch bei keiner der vier Reaktionen eine erfolgreiche Umsetzung festgestellt werden. So war sowohl im IR-Spektrum weiterhin die CN-Schwingung der Verbindung **1** zu erkennen, als auch der Ausfall von Silberchlorid war nicht zu beobachten. Auch ein Erhitzen der jeweiligen Lösungen für 5 h bei 80 °C zeigte keine Veränderung der Lösungen. Somit ist davon auszugehen, dass über diese Syntheseroute kein neues Metallsalz aus den verwendeten Metallchloriden gewonnen werden kann. Ein Grund hierfür kann unter anderem in einem größeren kovalenten Charakter der Metallchloride liegen. So ist beispielsweise beim FeCl_3 durch die höhere positive Ladung und den kleinen Ionenradius mit einem höheren kovalenten Anteil als beim FeCl_2 auszugehen.^[30]

3.3 Umsetzung von $[\text{H}_3\text{O}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**2**) mit Metallacetylacetonaten

Da bei der Reaktion der Metallchloride mit $\text{Ag}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1**) durch die Koordination von Lösungsmittelmolekülen an das Metallzentrum teilweise nur Monomere erhalten werden konnten, wurde versucht Metallacetylacetonat-Verbindungen mit dem entsprechendem Oxonium-*cis*-tetracyanido(difluorido)phosphat, $[\text{H}_3\text{O}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**2**), umzusetzen. Es wurden folgende Metallacetylacetonat-Verbindungen verwendet: Eisen(III)-, Mangan(III)-, Ni(II)- und Cu(II)acetylacetonat.

Die ersten Versuche wurden mit dem Eisen(III)-Salz unternommen. Da dieses gut in Wasser löslich ist und die Oxonium-Verbindung generell Wasser enthält, wurde die Umsetzung in einer wässrigen Lösung durchgeführt. Dabei wurde solange eine wässrige Eisen(III)acetylacetonat-Lösung zu einer wässrigen Lösung von **2** gegeben, bis diese einen pH-Wert von etwa 7 aufwies. Während der Zugabe wurde bereits ein deutlicher Farbumschlag von orange nach dunkelrot der Reaktionslösung beobachtet. Anschließende IR-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass es ebenfalls zu einer Verschiebung der CN-Banden mit $\Delta_{\text{CN}} = 10 - 11 \text{ cm}^{-1}$ zu kleineren Wellenzahlen gekommen ist, welches für eine Koordination der Cyanid-Ionen an das Eisen(III)-Zentrum spricht. Die Kristallisation der Verbindung erwies sich jedoch als sehr schwierig, wobei die aus Acetonitril gewonnenen Kristalle zwar röntgenographisch untersucht werden konnten, jedoch die Qualität des Datensatzes für eine Verfeinerung nicht ausreichte. So konnte aufgrund diverser Fehlordnungen die Struktur nicht vollständig aufgeklärt werden.

Gleiches gilt für die anderen Umsetzungen der verschiedenen Acetylacetonat-Verbindungen. Auch hier konnte ein Farbumschlag während der Reaktion festgestellt werden (Tabelle 3). Die Reaktionen wurden dabei in Acetonitril durchgeführt, da die Acetylacetonat-Salze in Acetonitril eine bessere Löslichkeit aufwiesen bzw. teilweise gar nicht in Wasser löslich waren. Nach Ablauf der Reaktion konnte das azide Proton im entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht mehr nachgewiesen werden, wobei durch die paramagnetischen Eigenschaften der Kerne eine NMR-spektroskopische Untersuchung nur bedingt durchgeführt werden konnte. Die entsprechende CN-Bande der Cyanid-Gruppen des Anions im IR-Spektrum unterlag einer leichten Verschiebung zu etwas kleineren Wellenzahlen. Weitere CN-Banden sind bei den vermessenen Proben auch im Bereich um 2300 cm^{-1} zu sehen und verdeutlichen, dass es ebenfalls zu einer Koordination von Acetonitril-Molekülen an das jeweilige Metall-Kation kommt. So werden die CN-Banden des Acetonitrils (2253 cm^{-1} und 2293 cm^{-1}) von $\Delta_{\text{CN}} = 17 \text{ cm}^{-1}$ beim Mangan-Kation bis $\Delta_{\text{CN}} = 52 \text{ cm}^{-1}$ beim Kupfer-Kation deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben. Eine solche Verschiebung zu höheren Wellenzahlen ist auch bei den bereits diskutierten Acetonitril-Solvaten **4c**, **5** und **6** zu erkennen und bestätigt somit einen teilweisen Austausch der Acetylacetonate. Um einen Überblick über die entsprechenden Verschiebungen nach der Reaktion zu erhalten, sind die IR-spektroskopisch ermittelten CN-Banden in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3. CN-Banden in cm^{-1} des Rohproduktes der Umsetzung von **2** und den Acetylacetonat-Salzen in Acetonitril sowie der beobachtete Farbumschlag während der Reaktion.

Ausgangsverbindung	Farbe der Lösung vor der Reaktion	Farbe der Lösung nach der Reaktion	IR-Banden der CN-Schwingung
Acetonitril	-	-	2253, 2293
$\text{H}_3\text{O}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$	farblos	-	2217, 2229
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	orange	dunkelrot	2212, 2215
$\text{Mn}(\text{acac})_3$	braun	Orange	2199, 2210, 2283, 2310
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	hellblau	grün	2198, 2208, 2226, 2237, 2304, 2332
$\text{Ni}(\text{acac})_2$	grün	blau	2199, 2204, 2295, 2322

Auffällig in den IR-Spektren ist, dass trotz des Trocknens der Verbindung für mehrere Tage im Vakuum neben den Schwingungen des Acetonitrils auch noch Schwingungen des Acetylacetonats zu erkennen sind. Dies lässt vermuten, dass es lediglich zu einem teilweisen Austausch der Acetylacetonat-Anionen gekommen ist. Grund hierfür könnte der Chelateffekt der zweizähligen Anionen sein, welcher für eine starke Komplexierung am Metallzentrum sorgt.

Ebenfalls konnten aus der Reaktion mit dem Kupfer(II)-acetylacetonat messbare Kristalle erhalten werden. Es handelte sich dabei jedoch ebenfalls um einen Kristall minderer Qualität, welcher sich als Mischkristall aus einer $\text{Cu}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ -Verbindung und dem Kalium-*cis*-tetracyanido(difluorido)phosphat, welches zur Synthese der Ausgangsverbindung **2** verwendet wurde und noch als Verunreinigung im Edukt vorhanden war, herausstellte. Eine vollständige Verfeinerung war auch hier nicht möglich.

Schlussendlich liegt die Vermutung nahe, dass es bei der Reaktion von $[\text{H}_3\text{O}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ mit den entsprechenden Metallacetylacetonaten zu einer erfolgreichen Umsetzung gekommen ist. Als Beispiel dienen hierbei die Fe(III)- und Cu(II)-Verbindungen, von denen sogar Kristalle gewonnen werden konnten, aufgrund der schlechten Qualität dieser aber keine weitere Aussage über die Kristallstrukturen getroffen werden können.

3.4 Umsetzung von $[\text{H}_3\text{O}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**2**) mit Metallen

Die Oxonium-Verbindung sollte mit metallischem Eisen, Magnesium und Zink umgesetzt werden. Dabei wurde von Eisen- und Zink-Pulver sowie von Magnesiumspänen ausgegangen. Alle drei Metalle wurden unter Argon abgefüllt und durch Rühren (mind. 24 h) mit Hilfe eines Glasrührfisches aktiviert. Das Zink-Pulver wurde anschließend für eine erfolgreiche

Aktivierung, wie in der Literatur beschrieben, für 4 h bei 150 °C temperiert.^[31] Nach Zugabe der in Acetonitril gelösten Verbindung **2** zum entsprechenden Metall war beim Magnesium und Zink sofort eine Gasentwicklung zu beobachten, die einer Wasserstoffentwicklung zugeordnet werden kann. Beim Eisen kam es zu keiner Reaktion. Wurde die Reaktion in Wasser durchgeführt, so war auch beim Eisen eine Gasentwicklung zu beobachten. Bei der Aufarbeitung der Reaktionen fiel jedoch bei allen Reaktionen sofort eine starke HCN-Entwicklung auf, welches eine Zersetzung der Verbindung vermuten lässt. Das *cis*-Tetracyanido(difluorido)phosphat-Anion ließ sich jedoch im ¹⁹F- sowie ³¹P-NMR-Spektrum weiterhin nachweisen. Gleiches gilt für die CN-Schwingung im IR-Spektrum, welche bei allen drei Metallen bei etwa 2204 cm⁻¹ auftrat und somit nicht der entsprechenden Ausgangsverbindung **2** zugeordnet werden kann (2217 cm⁻¹ und 2229 cm⁻¹). Aufgrund der HCN-Entwicklung wurden keine Kristallisationsansätze der Verbindung des Eisens unternommen. Für die anderen beiden Reaktionen wurde versucht in einer eingegengten Lösung in Acetonitril im Tiefkühlschrank bei -40 °C Kristalle zu erhalten.

So konnte ein neues Acetonitril-Solvat, Zn[*cis*-PF₂(CN)₄]₂ · 4 CH₃CN (**4d**), gewonnen werden. Die Verbindung **4d** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit jeweils einem Molekül je Elementarzelle. Es zeigt sich eine der Verbindung **4b** isostrukturelle Koordination, in der das Metall-Kation oktaedrisch von vier Acetonitril-Molekülen und jeweils zwei *cis*-Tetracyanido(difluoridophosphat)-Anionen umgeben ist. **4d** stellt eine Molekülverbindung dar, welche im Kristall schwache Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem Fluor-Atom des Anions und den Protonen des Acetonitrils (*d*(C-F) = 3.342 Å) aufweist (Abbildung 8).

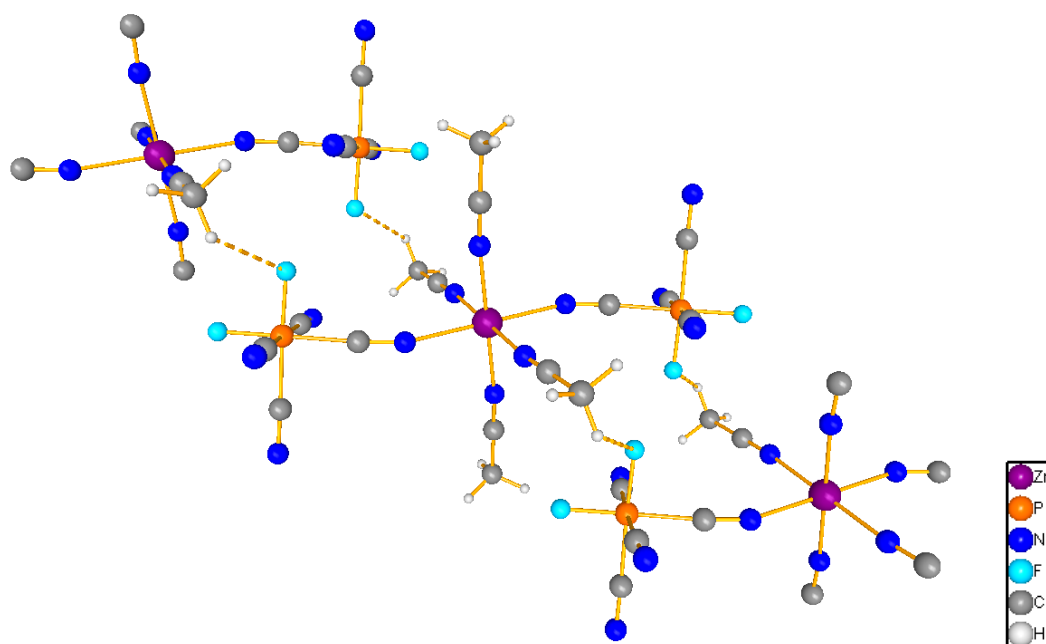
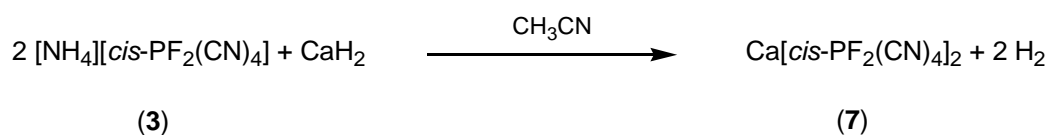


Abbildung 8. Ball-and-Stick Darstellung der Monomere des Zn[*cis*-PF₂(CN)₄]₂ · 4 CH₃CN (**4d**).

Auch hier ist zu erkennen, dass die *cis*-Tetracyanido(difluorido)phosphat-Anionen mit einem Winkel von 160 ° zwischen Zn1-N1-C1 leicht abgewinkelt zum Zink-Kation koordinieren. Begründet werden kann dieses Verhalten durch die Ausbildung der schwachen Wasserstoffbrückenbindungen, welche erst durch eine leichte Winkelung des Anions zu Stande kommen.

3.5 Umsetzung des $[\text{NH}_4][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (3) mit Metallhydriden

Neben den Reaktionen ausgehend von Verbindung 2 wurden auch weitere wasserfreie Reaktionen durchgeführt. Hierzu wurde das Ammonium-*cis*-tetracyanido(difluorido)phosphat (3) synthetisiert und anschließend mit Calciumhydrid umgesetzt, um unter Wasserstoffentwicklung das entsprechende Calcium-bis(*cis*-tetracyanido(difluorido)phosphat) (7) herzustellen (Schema 13).



Schema 13. Synthese des $\text{Ca}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2$ (7).

Zunächst wurden die Edukte stöchiometrisch umgesetzt, wobei am Anfang der Reaktion eine deutliche Wasserstoffentwicklung zu erkennen war und das Calciumhydrid vollständig abreagierte. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und mittels Geruchsprobe das entstehende Ammoniak nachgewiesen. Mit Hilfe eines Gemisches aus Acetonitril und Dichlormethan konnten Kristalle der Verbindung erhalten werden, wobei mit diesem sowohl ein Äquivalent Acetonitril als auch Dichlormethan und jeweils zwei Äquivalente Wasser mit auskristallisierten $(\text{Ca}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$ [7a]). Das Wasser wird wahrscheinlich durch einen undichten Schliff beim Kristallisationsvorgang oder durch nicht vollständig getrocknete Lösungsmittel in die Verbindung gelangt sein. Die erhaltenen Kristalle weisen die orthorhombische Raumgruppe *Cmca* auf, in der jeweils acht Moleküle je Elementarzelle enthalten sind. Jedes Calcium-Kation besitzt acht Koordinationsstellen, wobei zwei durch Wasser-Moleküle und die anderen sechs jeweils von Cyanido-Liganden der *cis*-Tetracyanido(difluorido)phosphat-Anionen besetzt sind (Abbildung 9). Bei den $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ -Anionen lässt sich insgesamt zwischen zwei verschiedenen Anionen unterscheiden. Beim Anion P1 koordinieren alle vier Cyanid-Gruppen an jeweils unterschiedliche Calcium-Kationen. Das P2-Anion hingegen zeigt lediglich die Koordination von zwei Cyanido-Liganden, welche sich zueinander in *cis*-Position befinden. Eine

Koordination der anderen beiden Cyanido-Liganden wird durch die am Calcium-Kation befindlichen Wasser-Moleküle unterbunden.

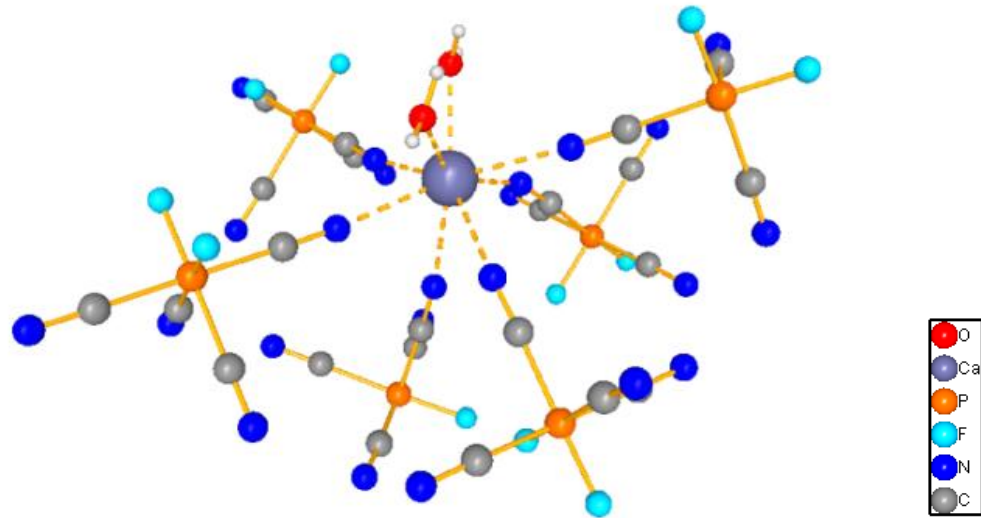


Abbildung 9. Ball-and-Stick Darstellung der Verknüpfung des Calcium-Kations in **7a**.

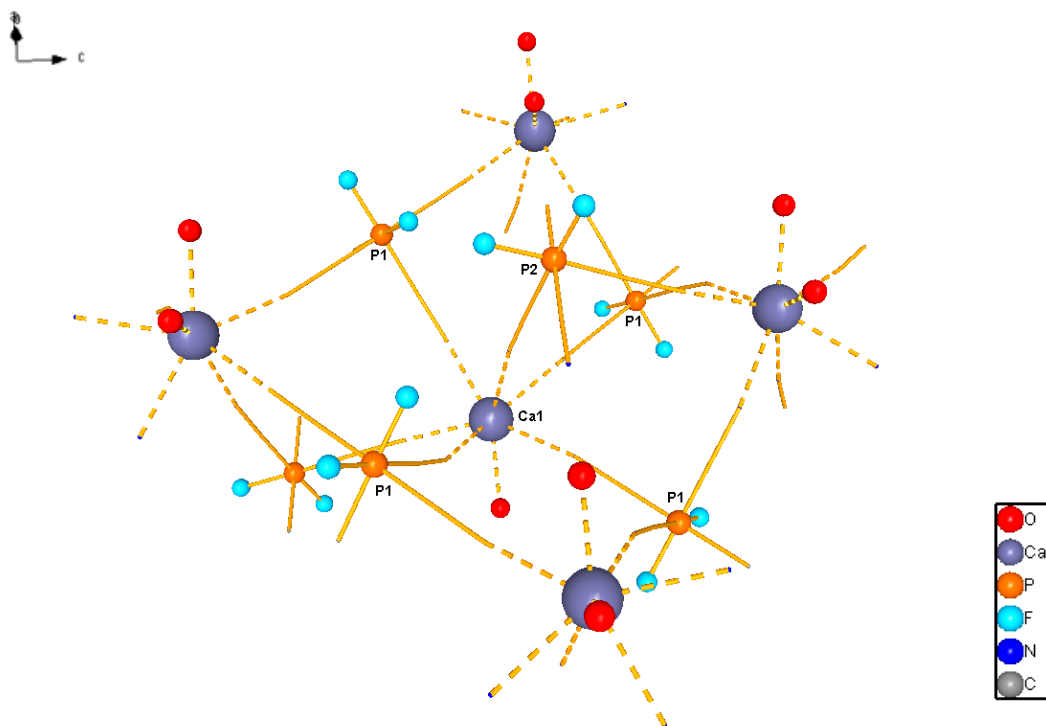


Abbildung 10. Darstellung der räumlichen Verknüpfung der einzelnen Calcium-Kationen, wobei die Ca-, P-, F- und O-Atome in der Ball-and-Stick-Darstellung und die Cyanid-Ionen in der Wire-Darstellung gezeigt sind.

Die sich über die Koordination aufbauende zweidimensionale Struktur erstreckt sich entlang der *ac*-Ebene, wobei es sich um 12-gliedrige Ringe handelt, bestehend aus zwei P1-Anionen und zwei Calcium-Kationen (Abbildung 10). Diese sind alternierend, entlang der *c*-Achse, über die Phosphat-Anionen P2, verknüpft. Die zweidimensionalen Schichten wiederum liegen

entlang der *b*-Achse parallel übereinander geschichtet vor, wobei sich zwischen den Schichten die Lösungsmittelmoleküle (Acetonitril und Dichlormethan) befinden.

Bei einer zweiten Durchführung des Versuches wurde ein 0.5 molarer Überschuss an Calciumhydrid eingesetzt, um letzte Spuren an Wasser aus dem Lösungsmittel zu entfernen und um eine vollständige Umsetzung während der Reaktion zu gewährleisten. Es ist ein analoger Reaktionsverlauf zu beobachten. Die Kristallisation erfolgte ebenfalls in einem Gemisch aus Dichlormethan und Acetonitril. Durch die röntgenographische Untersuchung der Kristalle konnte gezeigt werden, dass die Verbindung $\text{Ca}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot x \text{CH}_3\text{CN}$ (**7b**) in der trigonalen Raumgruppe *R3m* mit 36 Molekülen pro Elementarzelle kristallisiert. Eine Verfeinerung der Struktur war nur bedingt möglich. Dennoch soll diese hier bestmöglich beschrieben werden. Die in der Struktur zu erkennenden Kanäle wiesen außerdem eine hohe Restelektronendichte auf. Es war jedoch nicht ermittelbar, ob es sich hierbei um Dichlormethan oder Acetonitril handelt. Aus diesem Grund wurde das Lösungsmittel mit Platon/Squeeze entfernt.^[32,33]

Die Struktur der Verbindung zeigt eine asymmetrische Einheit bestehend aus vier verschiedenen Calcium-Zentren und sechs verschiedenen Phosphat-Zentren (Abbildung 11).

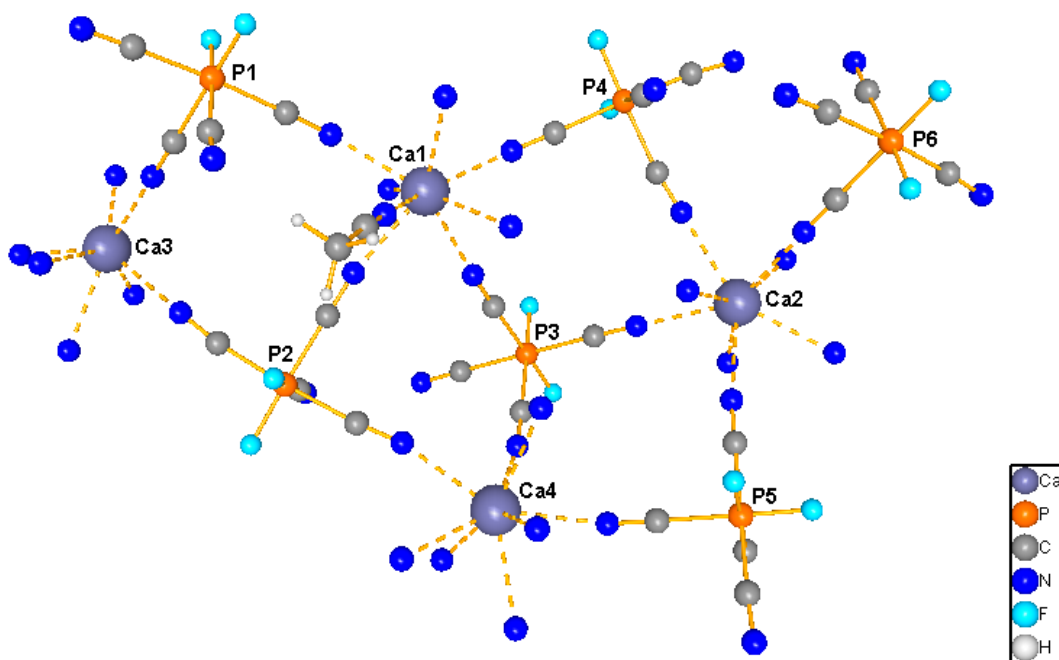
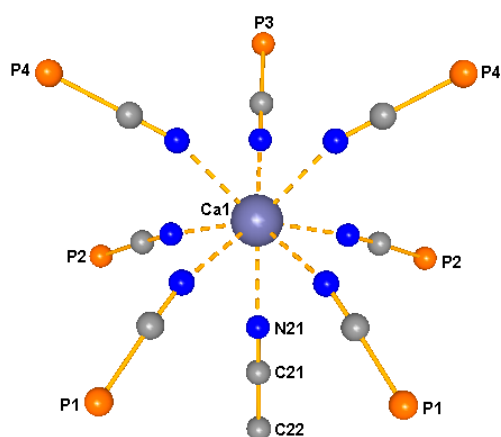


Abbildung 11. Ball-and-Stick Darstellung der asymmetrischen Einheit von **7b**.

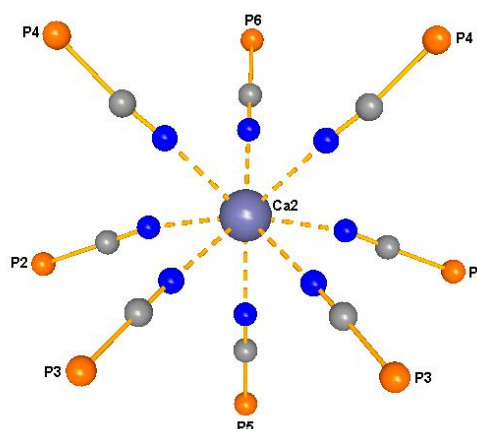
In Abbildung 12 sind die einzelnen Koordinationsumgebungen der vier Calcium-Zentren dargestellt, wobei nochmals deutlich wird, dass lediglich ein Acetonitril-Molekül an eines der vier Calcium-Zentren (Ca1) koordiniert. Weitere koordinierende Lösungsmittelmoleküle konnten nicht ermittelt werden, wobei das Calcium-Zentrum Ca3 ein koordinierendes

Stickstoffatom N22 aufweist, welches trotz mehrmaligen Kristallisierens der Verbindung nicht weiter zu verfeinern war. Während die Elementaranalyse vermuten lässt, dass etwa 0.5 Äquivalente Acetonitril nach der Trocknung von **7b** im Vakuum als Solvat in der Verbindung verbleiben, konnte dies über eine TGA-Messung nicht bestätigt werden. Diese zeigte einen deutlich größeren Masseverlust, sodass davon auszugehen ist, dass weitere Solvatmoleküle in der Verbindung verbleiben. Eine genauere Aussage diesbezüglich ist jedoch erst durch weitere Untersuchungen möglich.

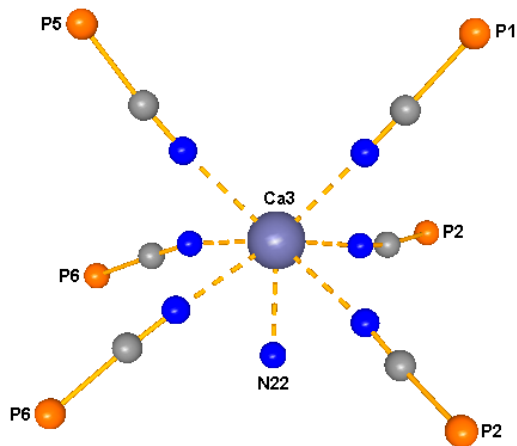
A



B



C



D

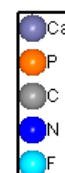
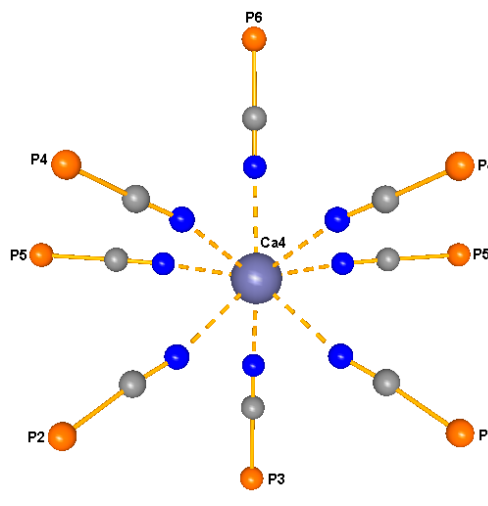


Abbildung 12. Ball-and-Stick Darstellung der einzelnen Calcium-Zentren von **7b**. Die Koordinationssphäre der einzelnen Phosphat-Anionen wurde nicht weiter ergänzt (siehe auch Abbildung 11).

Weiterhin ist zu erkennen, dass es in der Verbindung **7b** zur Ausbildung von Kanälen kommt, welche auf der Innenseite vorwiegend Fluorido-Liganden aufweisen, sodass davon auszugehen ist, dass mit wasserstoffhaltigen Verbindungen starke Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können (Abbildung 13). Die links

abgebildeten Kanäle breiten sich entlang der a -Achse aus, wobei weitere Kanäle mit der gleichen Grundstruktur entlang der b -Achse sowie der entsprechenden Winkelhalbierenden zwischen der a - und b -Achse zu erkennen sind. Der Durchmesser dieser Kanäle beträgt ca. 7 Å. Etwas kleinere Kanäle sind entlang der c -Achse zu finden (Abbildung 13, rechts). Dabei bilden die Fluor-Atome die Eckpunkte eines gleichschenkligen Dreiecks, welches eine Seitenlänge von ca. 3 Å aufweist.

Insgesamt deuten die Kanäle auf eine mikroporöse Eigenschaft der Verbindung **7b** hin. Zur Bestimmung der Porenverteilung und der spezifischen inneren Oberfläche ist jedoch noch die Durchführung von N_2 -Sorptionsmessungen nötig.

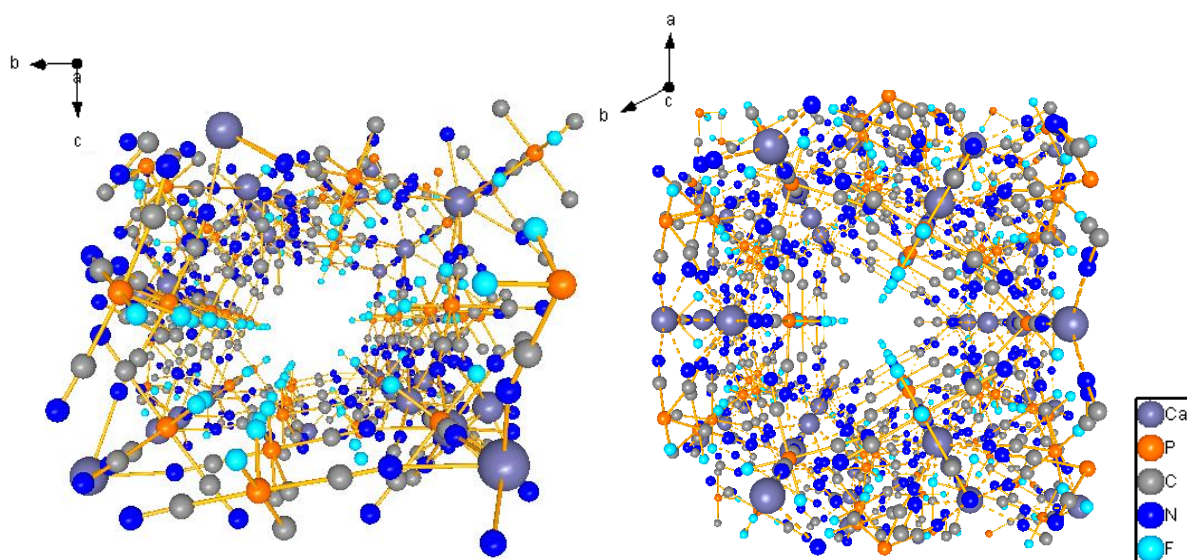
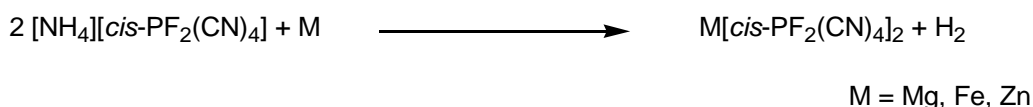


Abbildung 13. Ball-and-Stick Darstellung der sich bildenden Kanäle in **7b**.

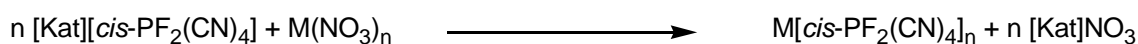
4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass analog zu den Metallsalzen des Tetracyanidoborat-Anions auch Koordinationspolymere des entsprechenden *cis*-Tetracyanido(difluorido)phosphat-Anions möglich sind. Dabei lag das Hauptaugenmerk auf der Verwendung mehrwertiger Metallkationen, wobei gerade für einige zweiwertige Kationen der Aufbau von Koordinationspolymeren möglich war. Leider war bei einem Großteil der Strukturen die Koordination von mindestens zwei Lösungsmittelmolekülen an das entsprechende Metallzentrum zu beobachten, sodass in den meisten Fällen lediglich ein- oder zweidimensionale Netzwerke ausgebildet wurden. Nur für die Verbindung des Calciums konnte ein dreidimensionales Netzwerk erhalten werden, wobei hier aufgrund der Kristallqualität weitere Untersuchungen nötig sind, um die Struktur vollständig aufzuklären. Außerdem sollten ggf. N₂-Sorptionmessungen durchgeführt werden. Die Versuche haben weiter gezeigt, dass die Synthese der Koordinationspolymere auf mehreren Wegen möglich ist. Als am besten geeignet haben sich die Synthesen ausgehend von Ag[*cis*-PF₂(CN)₄] und Metallchloriden sowie von [NH₄][*cis*-PF₂(CN)₄] und Metallhydriden gezeigt, da bei der Umsetzung von [H₃O][*cis*-PF₂(CN)₄] mit den Metallacetylacetonat-Verbindungen lediglich ein gelartiges Produkt erhalten werden konnte, bei dem eine weitere Charakterisierung ohne den Erhalt von Kristallen nicht möglich war. Die Umsetzung der Oxonium-Verbindung mit den entsprechenden aktivierten Metallen zeigte ebenfalls eine erfolgreiche Reaktionsabfolge, doch ist hier durch die Freisetzung von HCN eine langsame Zersetzung des Anions zu beobachten. Um genauere Aussagen zu dessen Zersetzung treffen zu können, sind jedoch weitere Untersuchungen nötig. Außerdem wäre für die Umsetzung des Eisens die Verwendung von pyrophorem Eisen noch zu testen. Im gleichen Zuge könnte weiter versucht werden die Metalle mit dem entsprechenden [NH₄][*cis*-PF₂(CN)₄] umzusetzen. Dies könnte ebenfalls zu einer erfolgreichen Reaktion führen (Schema 14).



Schema 14. Umsetzung von [NH₄][*cis*-PF₂(CN)₄] mit einigen aktivierten Metallen.

Für weitere Untersuchungen wäre es ebenfalls möglich von Metallnitraten auszugehen und diese mit einem entsprechenden Ammonium-Salz des *cis*-Tetracyanido(difluorido)phosphat-Anions umzusetzen (Schema 15).



$$n = 2, 3$$

$$\text{M} = \text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{etc.}$$

$$[\text{Kat}] = [\text{R}_4\text{N}]^+ \text{ mit } \text{R} = \text{H, Alkyl}$$

Schema 15. Umsetzung von Metallnitraten mit Ammonium-Salzen des $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ -Anions.

Dabei sollten vorwiegend Metallkationen verwendet werden, welche schwer lösliche Halogenid-Verbindungen bilden, sodass die Bildung der entstehenden Verbindung des *cis*-Tetracyanido(difluorido)phosphat-Anions, welches ein Pseudohalogenid-Anion darstellt, die Triebkraft der Reaktion darstellt. Neben den in Schema 15 erwähnten Ammonium-Salzen wäre auch der Einsatz der Raumtemperatur ionischen Flüssigkeit, $[\text{EMIm}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$, möglich. Diese könnte sowohl als Edukt, als auch als Lösungsmittel in der Reaktion fungieren, sodass störende, koordinierende Lösungsmittel vermieden werden können.

Eine weitere Möglichkeit dreidimensionale Koordinationspolymere aufzubauen, könnte sich durch eine Umsetzung der erhaltenen zweidimensionalen Netzwerke mit entsprechenden disubstituierten Pillar-Liganden ergeben, welche bestenfalls die Lösungsmittelmoleküle verdrängen und eine Verknüpfung zwischen den ein- oder zweidimensionalen Polymeren bewirken. Diese Art der Erweiterung der Struktur von einer zweidimensionalen in eine dreidimensionale Verbindung findet bereits bei den Metall Organic Frameworks (MOF's) eine Anwendung.^[34–36] Wichtig hierbei ist nur, dass ein Ligand gefunden wird, der lediglich die Lösungsmittelmoleküle aus der Koordinationssphäre verdrängt und nicht zu einer Entfernung des Anions führt.

5 Anhang

5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente, bei denen absolute Lösungsmittel verwendet wurden, unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argonatmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyseempfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argonatmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 4).^[37] Dichlormethan (CH_2Cl_2) wurde erst über P_4O_{10} , dann über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Acetonitril (CH_3CN) wurde über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Tetrahydrofuran (THF) und Benzol (C_6H_6) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, *n*-Hexan wurde über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

Tabelle 4. Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
AgNO_3	Merck	-
CD_3CN	Aldrich	destilliert; über CaH_2
CH_3CN	Fluka	CaH_2 , destilliert
CH_2Cl_2	Fluka	CaH_2 , destilliert
CaH_2	Alfa Aesar	-
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	Präparat ^[38]	-
CuCl_2 (wasserfrei)	Riedel-de Haën	-
Fe-Pulver	Altbestand - Laborchemie Apolda	-
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	Präparat ^[39]	-
FeCl_2 (wasserfrei)	Riedel-de Haën	-
KBr	Merck	-
KPF_6	Alda Aesar	-
Me_3SiCN	Merck	destilliert
$\text{Mn}(\text{acac})_3$	Präparat ^[40]	-
$[n\text{-Bu}_4\text{N}]\text{Br}$	Merck	-

Na ₂ SO ₄ (wasserfrei)	Merck	-
Ni(acac) ₂	Präparat ^[41]	-
FeCl ₃ (wasserfrei)	Fluka	Sublimiert
d ₈ -THF	Aldrich	destilliert; über Na
THF	Sigma Aldrich	Na/Benzophenon, destilliert
Zn-Pulver	Merck	-
ZnCl ₂ (wasserfrei)	Riedel-de Haën	-

5.2 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel-de Haën) oder Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*)^[42] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-97*)^[43] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*).^[44] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

In der Verbindung Ca[*cis*-PF₂(CN₄)] · x CH₃CN (**7b**) wurden die nicht koordinierenden Lösungsmittelmoleküle zur besseren Verfeinerung mit PLATON/SQUEEZE entfernt.^[32,33]

NMR-Spektroskopie

NMR: ¹³C-, ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert. ¹³C-NMR: CD₃CN: 1.32 ppm, 118.26 ppm, d₆-THF: 25.31 ppm, 67.21 ppm; ¹H-NMR: CD₃CN: 1.94 ppm, d₆-THF: 1.72 ppm, 3.58 ppm.

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit verwendet.

Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Spektren wurde ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse, verwendet. Zur Anregung wurde ein Infrarotlaser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser) und ein roter Laser (633 nm, 17 mW, luftgekühlter HeNe-Laser) verwendet.

Elementaranalyse

Verwendet wurde entweder ein „Flash EA 112“ Analysator von Thermo Quest oder der Analysator „vario Micro cupe“ von Elementar.

Schmelzpunkte

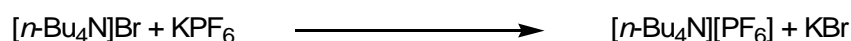
Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert (EZ-Melt, Stanford Research Systems). Heizrate 20 °C/min (Klärpunkte werden angegeben).

TGA-Messungen

TGA-Messungen wurden an einer Setaram LapSys 1600 TGA-DSC unter Argon mit einer Heizrate von 5 °C/min durchgeführt. Massenverluste wurden über die Ableitung der TG-Kurve ausgewertet (dTG-Kurve). Die Temperaturen der Massenverluste wurden über die Integration der dTG-Kurve bestimmt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen dem interpolierten Schnittpunkt der Tangente an den Wendepunkt der dTG-Kurve mit der interpolierten Basislinie der dTG-Kurve. Alle Daten wurden unter Verwendung der Setsoft 2000 Software erhalten.

5.3 Darstellung der Verbindungen

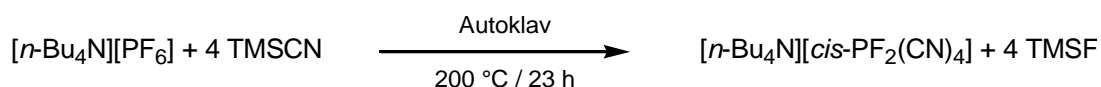
5.3.1 Darstellung von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$



Es werden 48.28 g (0.15 mol) des $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ in CH_2Cl_2 gelöst und 27.57 g (0.15 mol) KPF_6 gelöst in Wasser zusammengegeben und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und die abgetrennte wässrige Phase einmal mit CH_2Cl_2 nachextrahiert. Anschließend wird die organische Phase mit NaSO_4 getrocknet und dieses wieder abfiltriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene Feststoff kurz im Vakuum getrocknet. Anschließend wird dieser aus Ethanol umkristallisiert und für 24 h im Vakuum getrocknet. Das Produkt wird mit einer Ausbeute von 98 % (56.73 g, 0.14 mol) erhalten.

Schmp. 250 °C. **Zers.** 388 °C. **EA** % ber. (gef.) $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{NP}$ 387.43 g/mol: C 49.60 (49.97); H 9.37 (9.00); N 3.61 (3.61). **$^1\text{H-NMR}$** (300 K, CD_3CN , 300.13 MHz): $\delta = 0.96$ (t, 12H, CH_3), 1.34 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1.59 (m, 8H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 3.06 (t, 8H, N-CH_2). **$^{19}\text{F-NMR}$** (300 K, CD_3CN , 282.40 MHz): $\delta = -73.0$ (d, 6F, PF_6 , $^1J_{\text{PF}} = 707$ Hz). **$^{31}\text{P-NMR}$** (300 K, CD_3CN , 121.49 MHz): $\delta = -144.6$ (sept, 1P, PF_6 , $^1J_{\text{PF}} = 707$ Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm^{-1}): 2966 (m), 2937 (w), 2879 (w), 1472 (m), 1404 (w), 1386 (w), 1360 (w), 1350 (w), 1319 (w), 1260 (w), 1242 (w), 1165 (w), 1109 (w), 1070 (w), 1035 (w), 931 (w), 880 (m), 829 (s), 738 (m), 555 (s).

5.3.2 Darstellung von $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$



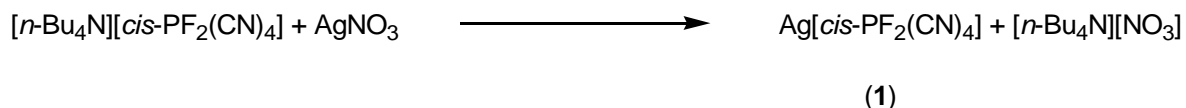
Es werden unter Argon 11.76 g (30 mmol) $[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ und 38.2 ml (0.30 mol) TMSCN in ein Teflongefäß eines metallischen Autoklaven gefüllt und dieser fest verschlossen. Der Autoklav wird in einen Muffelofen gestellt und innerhalb von einer halben Stunde auf 200 °C erhitzt. Die Temperatur wird für 23 h gehalten und der Autoklav, nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur, geöffnet. Das erhaltene schwarze Reaktionsgemisch wird in ein Becherglas mit ca. 100 - 200 ml entionisiertem Wasser gegeben und es werden 20 ml wässrige H_2O_2 -Lösung (30 wt%) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h gerührt und anschließend der Niederschlag abfiltriert und zweimal mit Wasser gewaschen. Danach wird

das Produkt mit Acetonitril aus dem Niederschlag extrahiert und die erhaltene Lösung nochmals über eine Fritte mit Kieselgel filtriert, um weitere Verunreinigungen zu entfernen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer verdampft und der Niederschlag im Vakuum getrocknet. Zur weiteren Aufreinigung wird das Produkt aus Ethanol umkristallisiert, wobei 5.42 g (43 %, 13 mmol) eines beigen Feststoffes isoliert werden konnten.

Schmp. 64 - 66 °C. **Zers.** 316 °C. **EA** % ber. (gef.) C₂₀H₃₆F₂N₅P 415.50 g/mol: C 57.81 (57.27); H 8.73; (8.45) N 16.85 (16.27). **¹H-NMR** (300 K, CD₃CN, 300.13 MHz): δ = 0.96 (t, 12H, CH₃), 1.34 (m, 8H, CH₂-CH₃), 1.59 (m, 8H, N-CH₂-CH₂), 3.07 (t, 8H, N-CH₂). **¹³C-NMR** (300 K, CD₃CN, 75.47 MHz): δ = 13.8 (s, 4C, CH₃), 20.3 (m, 4C, CH₂-CH₃), 24.3 (s, 4C, N-CH₂-CH₂), 59.3 (m, 4C, NCH₂), 125.3 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 220 Hz, ²J_{CF} = 67 Hz), 128.1 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 144 Hz, ²J_{CF} = 38 Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = -6.1 (d, 2F, *cis*-PF₂(CN)₄, ¹J_{PF} = 729 Hz, ²J_{FC} = 38 Hz, ²J_{FC} = 67 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): δ = -269.2 (t, 1P, PF₂(CN)₄, ¹J_{PF} = 729 Hz, ¹J_{PC} = 144 Hz, ¹J_{PC} = 220 Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm⁻¹): 2966 (m), 2938 (w), 2878 (w), 2202(m), 2193 (m), 1680 (w), 1483 (m), 1469 (m), 1380 (m), 1149 (w), 1107 (w), 1065 (w), 1027 (w), 1007 (w), 884 (m), 792 (s), 774 (s), 764 (s), 743 (m), 673 (s), 569 (s), 541 (s). **Raman** (65 mW, 25 °C, 4 scans, cm⁻¹): 2980 (1), 2942 (3), 2880 (2), 2217 (2), 2206 (10), 2197 (4), 1463 (4), 1454 (5), 1328 (4), 1155 (2), 1136 (3), 1112 (1), 1056 (4), 1040 (2), 1005 (1), 914 (6), 880 (2), 800 (1), 574 (10), 524 (2), 514(1), 473 (4), 436 (1), 402 (2), 393 (3), 255 (10), 219 (6).

5.3.3 Darstellung von Ag[*cis*-PF₂(CN)₄] (**1**)

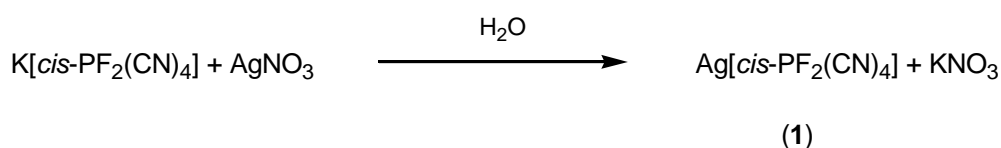
Methode A:



Es werden 11.7 g (28.9 mmol) des [n-Bu₄N][*cis*-PF₂(CN)₄] in Methanol gelöst und eine gesättigte, wässrige Lösung mit 4.79 g (28.9 mmol) AgNO₃ langsam zu der methanolischen Lösung hinzugegeben. Die Lösung wird für eine halbe Stunde gerührt und anschließend der sich bildende Niederschlag an Ag[*cis*-PF₂(CN)₄] (**1**) abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag ist leicht beige und wird mit einer Ausbeute von 81 % (6.57 g, 23.4 mmol) erhalten.

Zers. 184 °C. **EA** % ber. (gef.) AgC₄F₂N₄P 280.91 g/mol: C 17.10 (17.28); H 0.00 (0.00) N 19.94 (20.17). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): δ = -6.1 (d, 2F, PF₂(CN)₄, ¹J_{PF} = 729 Hz, ²J_{FC} = 38 Hz, ²J_{FC} = 66 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, , CD₃CN, 121.49 MHz): δ = -269.2 (t, 1P, PF₂(CN)₄, ¹J_{PF} = 734 Hz, ¹J_{PC} = 146 Hz, ¹J_{PC} = 219 Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm⁻¹): 2235 (w), 2219 (m), 802 (s), 696 (s), 665 (s), 575 (s), 538 (s). **Raman** (6 mW, 25 °C, 4 scans, cm⁻¹): 2233 (10), 2219 (9), 817 (1), 577 (3), 523 (2), 512 (2), 506 (1), 490 (1), 450 (1), 427 (2), 402 (1), 256 (1), 221 (1), 210 (1), 174 (2), 163 (2), 146 (1).

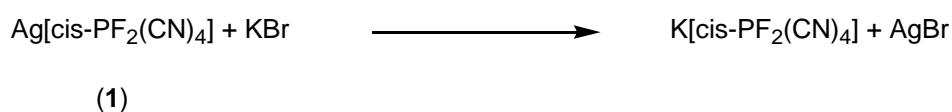
Methode B:



Es werden 2.2 g (10.7 mmol) K[*cis*-PF₂(CN)₄] in Wasser gelöst und langsam eine fast gesättigte, wässrige Lösung von 1.76 g (10.7 mmol) AgNO₃ hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Suspension für eine Stunde gerührt und im Anschluss der Niederschlag abfiltriert und zweimal mit Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird für mehrere Stunden im Vakuum getrocknet und das Produkt **1** mit einer Ausbeute von 94 % (2.72 g, 9.7 mmol) erhalten.

Analytische Daten der Verbindung befinden sich unter Methode A.

5.3.4 Darstellung von K[*cis*-PF₂(CN)₄]

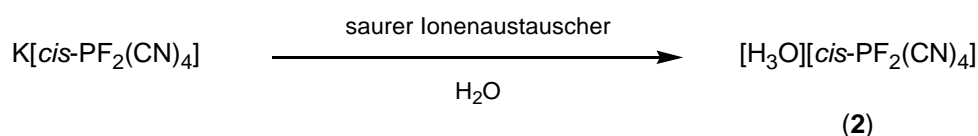


Es werden 9.9 g (35 mmol) des Ag[*cis*-PF₂(CN)₄] in Acetonitril gelöst und tropfenweise 4.17 g (35 mmol) KBr gelöst in wenig Wasser hinzugegeben. Es fällt sofort AgBr aus, wobei die Lösung nach vollständiger Zugabe des KBr für weitere 30 min gerührt wird. Der Niederschlag wird abfiltriert und einmal mit CH₃CN und anschließend mit Dichlormethan gewaschen. Der Niederschlag wird im Vakuum getrocknet und anschließend aus Wasser umkristallisiert. Besitzt der somit gewonnene Niederschlag weiterhin eine leicht graue Farbe, so kann nochmals aus Acetonitril umkristallisiert werden. Es wird ein hoch reines, weißes Produkt mit einer Ausbeute von 91 % (6.73 g, 32 mmol) gewonnen.

Schmp. 228 - 230 °C. **Zers.** 250 °C. **EA** % ber. (gef.) KC₄F₂N₄P 212.14 g/mol: C 22.65 (22.61); H 0.00 (0.00); N 26.41 (26.58). **¹³C-NMR** (300 K, CD₃CN, 75.47 MHz):

$\delta = 125.7$ (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 218 Hz, ²J_{CF} = 65 Hz), 128.1 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄]), ¹J_{CP} = 143 Hz, ²J_{CF} = 38 Hz). ¹⁹F-NMR (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): $\delta = -5.9$ (d, 2F, PF₂(CN)₄, ¹J_{PF} = 729 Hz, ²J_{FC} = 38 Hz, ²J_{FC} = 65 Hz). ³¹P-NMR (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): $\delta = -268.9$ (t, 1P, PF₂(CN)₄, ¹J_{PF} = 732 Hz, ¹J_{PC} = 147 Hz, ¹J_{PC} = 218 Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm⁻¹): 2212 (w), 771 (s), 671 (s), 575 (s), 544 (m). **Raman** (6 mW, 25 °C, 4 scans, cm⁻¹): 2214 (10), 789 (1), 577 (2), 520 (1), 515 (1), 502 (1), 480 (1), 440 (1), 403 (1), 390 (1), 250 (1), 218 (1), 167 (3), 151 (3), 137 (2).

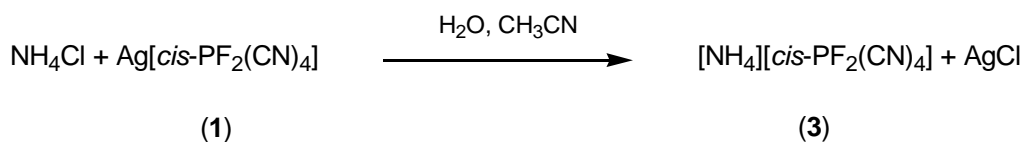
5.3.5 Darstellung von [H₃O][*cis*-PF₂(CN)₄] (2)



Es werden ca. 20 ml des sauren Ionenaustauschers Dowex HCR-W2 in eine Säule gefüllt und mit Hilfe einer 5 %igen Salzsäurelösung gewaschen. Im Anschluss wird der Ionenaustauscher solange mit Wasser gespült, bis keine Chlorid-Ionen mehr nachweisbar sind. Es werden 1.0 g (4.71 mmol) K[*cis*-PF₂(CN)₄] in wenig entionisiertem Wasser gelöst und auf die Säule gegeben. Die Säule wird langsam mit Wasser gespült, bis das Eluat mit einem pH-Wert um 6 nur noch leicht sauer ist. Das Wasser wird mit Hilfe eines Rotationsverdampfers verdampft und der erhaltene Niederschlag im Anschluss für mind. zwei Tage im Vakuum getrocknet. Die Säure wird als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 85 % (0.773 g, 4.0 mmol) erhalten.

Zers. 117 °C. **EA** % ber. (gef.) C₄H₃F₂N₄OP 192.06 g/mol: C 25.01 (25.33); H 1.57 (1.52); N 29.17 (29.41). ¹H-NMR (300 K, CD₃CN, 300.13 MHz): $\delta = 10.04$ (s, 1H, H₃O). ¹³C-NMR (300 K, CD₃CN, 75.47 MHz): $\delta = 125.7$ (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 218 Hz, ²J_{CF} = 65 Hz), 128.1 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄]), ¹J_{CP} = 143 Hz, ²J_{CF} = 38 Hz). ¹⁹F-NMR (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): $\delta = -6.1$ (d, 2F, PF₂(CN)₄, ¹J_{PF} = 730 Hz, ²J_{FC} = 38 Hz, ²J_{FC} = 65 Hz). ³¹P-NMR (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): $\delta = -269.1$ (t, 1P, PF₂(CN)₄, ¹J_{PF} = 730 Hz, ¹J_{PC} = 143 Hz, ¹J_{PC} = 215 Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm⁻¹): 3107 (m), 2229 (w), 2218 (w), 1723 (m), 1033 (m), 794 (s), 645 (s), 564 (s), 536 (s). **Raman** (12 mW, 25 °C, 3 scans, cm⁻¹): 2226 (10), 2216 (4), 828 (1), 567 (2), 520 (1), 512 (1), 484 (1), 429 (1), 401 (1), 389 (1), 262 (1), 215 (1), 159 (3), 146 (3), 122 (1).

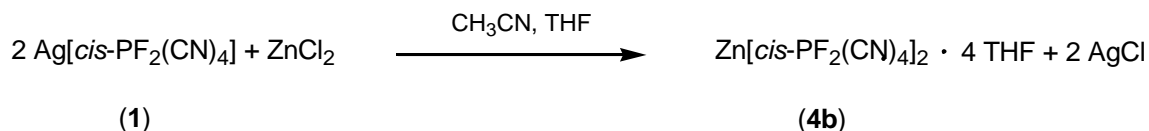
5.3.6 Darstellung von $[\text{NH}_4][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**3**)



Es werden 0.9 g (3.20 mmol) $\text{Ag}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1**) in 5 ml CH_3CN und 0.189 g (3.53 mmol) NH_4Cl in 10 ml Wasser gelöst. Anschließend wird die Ammoniumchlorid-Lösung zur Lösung des Silber-Salzes langsam hinzugegeben. Die Lösung wird für 3 h gerührt und anschließend der entstehende Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Der getrocknete Niederschlag wird nochmals in Acetonitril gelöst, um überschüssiges Ammoniumchlorid durch Filtration abzutrennen. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Niederschlag für 16 h im Vakuum getrocknet. Das Produkt **3** wird mit einer Ausbeute von 80 % (0.498 g, 2.61 mmol) erhalten.

Zers. 244 °C. **EA** % ber. (gef.) $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_2\text{N}_5\text{P}$ 191.08 g/mol: C 25.14 (25.49); H 2.11 (1.99); N 36.65 (36.20). **$^1\text{H-NMR}$** (300 K, CD_3CN , 300.13 MHz): $\delta = 5.84$ (s, 4H, NH_4). **$^{13}\text{C-NMR}$** (300 K, CD_3CN , 75.47 MHz): $\delta = 127.2$ (dt, 2C, $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{CP}} = 218$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 66$ Hz), 129.7 (dt, 2C, $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{CP}} = 143$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 38$ Hz). **$^{19}\text{F-NMR}$** (300 K, CD_3CN , 282.40 MHz): $\delta = -6.1$ (d, 2F, $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{PF}} = 731$ Hz, $^2J_{\text{FC}} = 38$ Hz, $^2J_{\text{FC}} = 66$ Hz). **$^{31}\text{P-NMR}$** (300 K, CD_3CN , 121.49 MHz): $\delta = -269.2$ (t, 1P, $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{PF}} = 731$ Hz, $^1J_{\text{PC}} = 146$ Hz, $^1J_{\text{PC}} = 218$ Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm^{-1}): 3284 (w), 2218 (w), 2208 (w), 1410 (s), 775 (s), 667 (s), 575 (s), 542 (s). **Raman** (12 mW, 25 °C, 10 scans, cm^{-1}): 2216 (8), 2208 (10), 574 (3), 512 (2), 477 (2), 149 (8).

5.3.7 Darstellung von $\text{Zn}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 4 \text{THF}$ (**4b**)



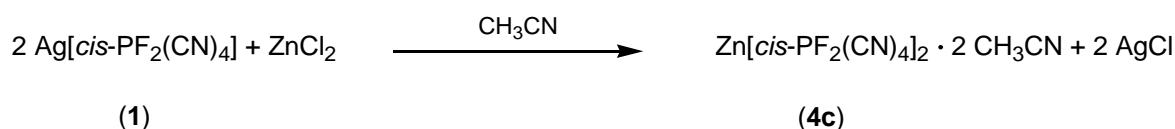
Es werden 0.164 g $\text{Ag}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1**) (0.58 mmol) in 2 ml CH_3CN gelöst und zu 0.398 g (0.29 mmol) ZnCl_2 gelöst in 5 ml THF langsam zugetropft. Die Lösung wird anschließend für 16 h gerührt, wobei sofort AgCl ausfällt. Das ausgefallene AgCl wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Anschließend wird der gewonnene Niederschlag für zwei Tage im Vakuum getrocknet. Es werden 0.103 g des Produktes **4b** gewonnen (64 %, 0.18 mmol), wobei die Elementaranalyse gezeigt hat, dass nach der Trocknung nur noch 2.2 Äquivalente THF im Produkt vorhanden sind.

Zers. 144 °C. **EA** % ber. (gef.) $\text{ZnC}_8\text{F}_4\text{N}_8\text{P}_2 \cdot 2 (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$ 555.68 g/mol: C 35.36 (35.11); H 3.11 (3.23); N 19.65 (18.14). **$^{13}\text{C-NMR}$** (300 K, d_8 -THF, 75.47 MHz): 126.5 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], $^1J_{\text{CP}} = 218$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 66$ Hz), 129.0 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄]), $^1J_{\text{CP}} = 143$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 38$ Hz). **$^{19}\text{F-NMR}$** (300 K, d_8 -THF, 282.40 MHz): $\delta = -7.1$ (d, 2F, [*cis*-PF₂(CN)₄], $^1J_{\text{PF}} = 749$ Hz). **$^{31}\text{P-NMR}$** (300 K, d_8 -THF, 121.49 MHz): $\delta = -265.6$ (t, 1P, [*cis*-PF₂(CN)₄], $^1J_{\text{PF}} = 748$ Hz, $^1J_{\text{PC}} = 141$ Hz, $^1J_{\text{PC}} = 214$ Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm^{-1}): 3398 (w), 2235 (w), 2218 (w), 2202 (w), 1651 (w), 1462 (w), 1047 (w), 798 (s), 646 (s), 571 (s), 538 (s). **Raman** (12 mW, 25 °C, 10 scans, cm^{-1}): 2996 (3), 2960 (2), 2945 (2), 2904 (2), 2255 (4), 2242 (8), 2234 (10), 2219 (8), 2199 (9), 925 (3), 576 (5), 521 (5), 509 (5), 490 (4), 447 (2), 426 (3), 402 (3), 260 (2), 161 (4), 133 (7).

Die Kristalle zur Kristallstrukturanalyse wurden aus einem Gemisch aus THF und Benzol gewonnen.

Die berechneten Werte Elementaranalyse sind auf 2.2 Äquivalente des Solvates berechnet.

5.3.8 Darstellung von $\text{Zn}[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**4c**)



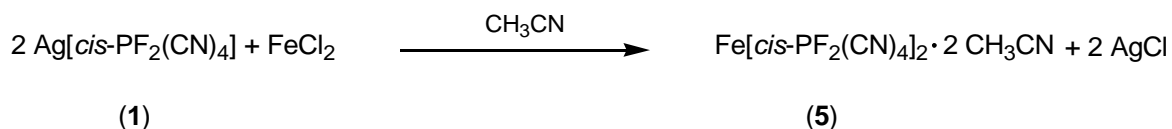
Es werden 0.164 g $\text{Ag}[\textit{cis}\text{-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**1**) (0.58 mmol) in 2 ml CH_3CN gelöst und zu einer Suspension von 0.398 g (0.29 mmol) ZnCl_2 in 5 ml CH_3CN gegeben. Die Lösung wird anschließend für 16 h gerührt. Das ausfallende AgCl wird abfiltriert und die Lösung bis fast zur Trockene eingengt. Bei weiterem Ausfall von AgCl wird die Lösung erneut filtriert und anschließend über Nacht im Kühlschrank gelagert. Ist wieder AgCl ausgefallen, so wird die obere klare Lösung mit einer Spritze abgenommen und in einen neuen Kolben überführt. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt und der erhaltene Niederschlag von **4c** getrocknet (Ausbeute: 67 %, 96 mg, 0.195 mmol)

Zers. 154 °C. **EA** % ber. (gef.) $\text{ZnC}_8\text{F}_4\text{N}_8\text{P}_2 \cdot 2 (\text{C}_2\text{H}_3\text{N})$ 493.57 g/mol: C 29.20 (21.85); H 1.23 (0.59); N 28.38 (21.26). **$^{13}\text{C-NMR}$** (300 K, d_8 -THF, 75.47 MHz): 126.5 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], $^1J_{\text{CP}} = 218$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 66$ Hz), 129.0 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄]), $^1J_{\text{CP}} = 143$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 38$ Hz). **$^{19}\text{F-NMR}$** (300 K, d_8 -THF, 282.40 MHz): $\delta = -7.1$ (d, 2F, [*cis*-PF₂(CN)₄], $^1J_{\text{PF}} = 749$ Hz). **$^{31}\text{P-NMR}$** (300 K, d_8 -THF, 121.49 MHz): $\delta = -265.6$ (t, 1P, [*cis*-PF₂(CN)₄], $^1J_{\text{PF}} = 748$ Hz, $^1J_{\text{PC}} = 141$ Hz, $^1J_{\text{PC}} = 218$ Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm^{-1}): 3421 (w), 3007 (w), 2945 (w), 2320 (w), 2293 (w), 2206 (w), 2197 (w), 1634 (w), 1416 (w), 1375 (w), 1041 (w), 941 (w), 802 (s), 660 (s), 571 (s), 540 (s). **Raman** (12 mW,

25 °C, 10 scans, cm⁻¹): 2947 (3), 2324 (3), 2297 (4), 2253 (2), 2244 (4), 2210 (2), 2201 (4), 1377 (2), 945 (1), 576 (1), 521 (1), 415 (1), 408 (1), 246 (1), 181 (1), 142 (2), 105 (1).

Die Kristalle zur Kristallstrukturanalyse wurden aus Acetonitril und Benzol gewonnen.

5.3.9 Darstellung von Fe[*cis*-PF₂(CN)₄]₂ · 2 CH₃CN (**5**)

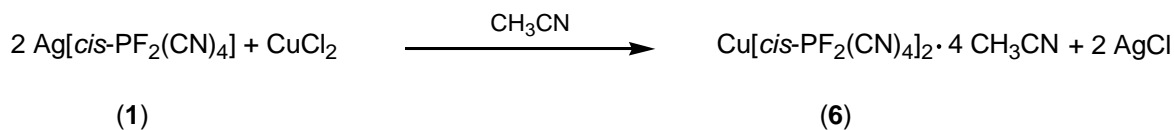


Es werden beide Feststoffe getrennt voneinander mit 3 ml CH₃CN versetzt, wobei sich das Ag[*cis*-PF₂CN₄] (**1**) (0.60 mmol, 168 mg) vollständig löst und das Eisen(II)-Chlorid (0.30 mmol, 38 mg) als Suspension vorliegt. Die Ag[*cis*-PF₂CN₄]-Lösung wird langsam zur Eisen(II)-Chlorid-Suspension hinzugegossen und anschließend für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wird weitestgehend abdestilliert und das ausgefallene Silberchlorid abfiltriert. Fällt beim weiteren Einengen der Lösung wieder Silberchlorid aus, so wird die fast bis zur Trockene eingedampfte Lösung über Nacht im Kühlschrank gelagert und die obere klare Lösung vom Niederschlag abgetrennt und das Lösungsmittel in einem separaten Kolben abdestilliert und der erhaltene Niederschlag im Vakuum getrocknet. Es wird **5** als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 58 % (83 mg, 0.17 mmol) erhalten.

Zers. 273 °C. **EA** % ber. (gef.) FeC₈F₄N₈P₂ · 2 (C₂H₃N) 484.03 g/mol: C 29.78 (26.93); H 1.25 (0.94); N 28.94 (26.40). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 235.36 MHz): δ = -2.16 (d, 2F, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 731 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₃CN, 101.25 MHz): δ = -247.46 (t, 1P, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 734 Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm⁻¹): 3361 (w), 2318 (w), 2291 (w), 2206 (w), 2197 (w), 1649 (w), 1414 (w), 1373 (w), 1041 (w), 941 (w), 798 (s), 662 (s), 571 (s), 540 (s). **Raman** (12 mW, 25 °C, 10 scans, cm⁻¹): 2946 (3), 2323 (1), 2294 (3), 2247 (10), 2238 (7), 2210 (3), 2201 (1), 1377 (1), 946 (1), 576 (2), 527 (1), 521 (2), 495 (1), 416 (1), 410 (1), 400 (1), 240 (2), 232 (2), 178 (2), 142 (2), 124 (1).

Die Kristalle zur Kristallstrukturanalyse wurden aus einem Gemisch aus Acetonitril und Benzol erhalten.

5.3.10 Darstellung von $\text{Cu}[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (**6**)

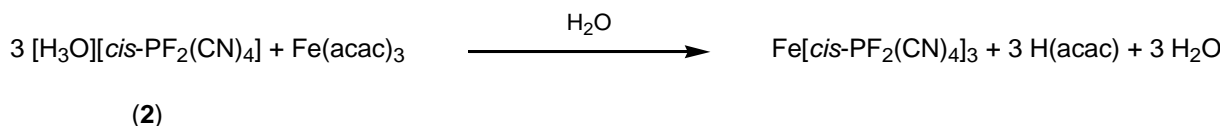


Es werden 137 mg (0.49 mmol) des Silber-Salzes **1** in 5 ml CH_3CN und 33 mg (0.24 mmol) CuCl_2 in 5 ml CH_3CN gelöst. Das Silber-Salz wird zur CuCl_2 -Lösung zugetropft. Die Lösung wird für 16 h gerührt und im Anschluss die Lösung bis auf 1 ml des Lösungsmittels eingengt. Das ausgefallene Silberchlorid wird über eine Fritte abfiltriert, das Lösungsmittel vollständig abdestilliert und der Niederschlag für 2 - 3 h getrocknet. Das Produkt **6** wird mit einer Ausbeute von 86 % (103 mg, 0.21 mmol) erhalten.

Zers. 132 °C. **EA** % ber. (gef.) $\text{CuC}_8\text{F}_4\text{N}_8\text{P}_2 \cdot 2 (\text{C}_2\text{H}_3\text{N})$ 491.73 g/mol: C 29.31 (28.28); H 1.23 (1.23); N 28.48 (27.72). **$^{13}\text{C-NMR}$** (300 K, CD_3CN , 75.47 MHz): $\delta = 127.1$ (dt, 2C, $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{CP}} = 218$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 66$ Hz), 129.7 (dt, 2C, $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$), $^1J_{\text{CP}} = 143$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 38$ Hz). **$^{19}\text{F-NMR}$** (300 K, CD_3CN , 282.40 MHz): $\delta = -6.1$ (d, 2F, $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$), $^1J_{\text{PF}} = 731$ Hz). **$^{31}\text{P-NMR}$** (300 K, CD_3CN , 121.49 MHz): $\delta = -269.2$ (t, 1P, $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$), $^1J_{\text{PF}} = 731$ Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm^{-1}): 3005 (w), 2943 (w), 2332 (w), 2305 (w), 2208 (w), 2197 (w), 1415 (w), 1373 (w), 1306 (m), 1229 (s), 1205 (s), 1149 (s), 1126 (s), 982 (s), 949 (w), 816 (m), 795 (s), 744 (m), 717 (w), 660 (s), 640 (s), 573 (m), 554 (m), 512 (m). **Raman** (1.7 mW, 25 °C, 20 scans, cm^{-1}): 3001 (7), 2938 (3), 2726 (1), 2328 (1), 2301 (1), 2257 (10), 2217 (3), 2203 (9), 2192 (1), 1368 (1), 943 (1), 821 (1), 568 (2), 538 (1), 509 (2), 486 (1), 470 (1), 403 (2), 393 (2), 273 (1), 253 (1), 205 (2), 166 (1), 123 (3), 98 (2), 86 (2), 76 (2).

Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden aus Acetonitril, als auch aus einem Gemisch aus Acetonitril und Dichlormethan erhalten.

5.3.11 Reaktion des $[\text{H}_3\text{O}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**2**) mit $\text{Fe}(\text{acac})_3$



Es werden 92 mg (0.26 mmol) des $\text{Fe}(\text{acac})_3$ sowie 162 mg (0.81 mmol) $[\text{H}_3\text{O}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**2**) in Wasser gelöst. Anschließend wird die $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -Lösung langsam zur wässrigen $[\text{H}_3\text{O}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ -Lösung gegeben, bis ein neutraler pH-Wert erreicht ist. Die Lösung

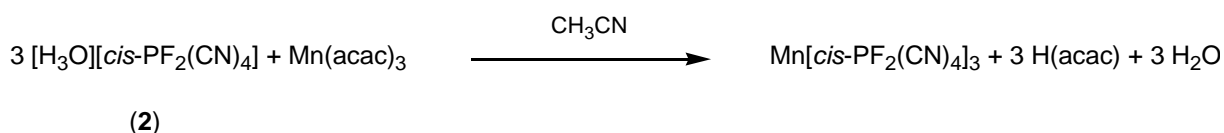
wird über Nacht gerührt und anschließend am Rotationsverdampfer das Wasser abdestilliert und der dunkelrote Niederschlag im Vakuum getrocknet.

Eine NMR-Spektroskopische Untersuchung war aufgrund der ferromagnetischen Eigenschaften des Eisen-Kernes nicht möglich.

IR (ATR, 25 °C, 32 scans, cm^{-1}): 3126 (m), 2215 (w), 2212 (w), 1660 (w), 1632 (m), 1553 (m), 1529 (m), 1429 (w), 1327 (m), 1290 (m), 1028 (w), 935 (w), 789 (s), 656 (s), 571 (m), 538 (m).

Es wurden Kristalle aus einer Mischung aus Acetonitril und Dichlormethan erhalten. Die Qualität der Kristalle war jedoch nicht ausreichend, um die Struktur hinreichend zu verfeinern.

5.3.12 Reaktion des $[\text{H}_3\text{O}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**2**) mit $\text{Mn}(\text{acac})_3$

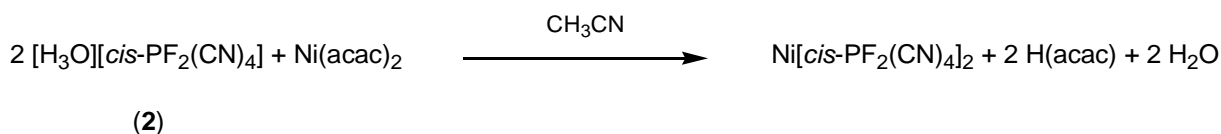


Es werden 61 mg (0.17 mmol) des $\text{Mn}(\text{acac})_3$ in 20 ml Acetonitril vorgelegt und dazu eine Lösung von 112 mg (0.56 mmol) $[\text{H}_3\text{O}][\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$ (**2**) in 2 ml Acetonitril gelöst hinzugegeben. Die Lösung wird für 16 h gerührt und das Lösungsmittel abdestilliert. Es verbleibt ein gelartiger Rückstand im Kolben, welcher für mehrere Tage im Vakuum getrocknet wird. Ein kristallines Produkt konnte nicht erhalten werden.

Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Mangans war die NMR-spektroskopische Untersuchung von sehr geringer Qualität.

^{19}F -NMR (300 K, CD_3CN , 282.40 MHz): $\delta = -6.1$ (d, 2F, $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{PF}} = 733$ Hz). **^{31}P -NMR** (300 K, CD_3CN , 121.49 MHz): $\delta = -268.8$ (t, 1P, $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]$, $^1J_{\text{PF}} = 734$ Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm^{-1}): 3417 (m), 3236 (w), 3011 (w), 2943 (w), 2310 (w), 2283 (w), 2210 (w), 2199 (w), 1722 (w), 1693 (w), 1635 (w), 1603 (m), 1400 (w), 1264 (w), 1304 (w), 1261 (w), 1159 (w), 1024 (w), 960 (w), 914 (w), 804 (s), 654 (s), 571 (s), 540 (s).

5.3.13 Reaktion des $[H_3O][cis-PF_2(CN)_4]$ (2) mit $Ni(acac)_2$

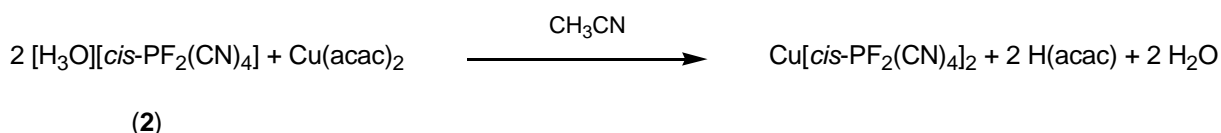


Es werden 95 mg (0.37 mmol) $Ni(acac)_2$ und 150 mg (0.74 mmol) $[H_3O][cis-PF_2(CN)_4]$ (2) in jeweils 5 ml Acetonitril gelöst und die $[H_3O][cis-PF_2(CN)_4]$ -Lösung langsam zur $Ni(acac)_2$ -Lösung hinzugegeben. Die Reaktion wird für 16 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Es wird ein blauer gelartiger Niederschlag gewonnen, der trotz mehrtätigem Trocknen im Vakuum nicht kristallin erhalten werden konnte.

Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften der Verbindung war die NMR-spektroskopische Untersuchung von sehr geringer Qualität.

^{19}F -NMR (300 K, CD_3CN , 282.40 MHz): $\delta = -4.3$ (d, 2F, $[cis-PF_2(CN)_4]$, $^1J_{PF} = 731$ Hz). **^{31}P -NMR** (300 K, CD_3CN , 121.49 MHz): $\delta = -267.0$ (t, 1P, $[cis-PF_2(CN)_4]$, $^1J_{PF} = 731$ Hz). **IR** (ATR, 25°C, 15 scans, cm^{-1}): 3406 (w), 2943 (w), 2322 (w), 2295 (w), 2204 (w), 2199 (w), 1713 (w), 1608 (w), 1416 (w), 1369 (w), 1306 (w), 1248 (w), 1165 (w), 1036 (w), 941 (w), 791 (s), 656 (s), 571 (s), 540 (s).

5.3.14 Reaktion des $[H_3O][cis-PF_2(CN)_4]$ (2) mit $Cu(acac)_2$



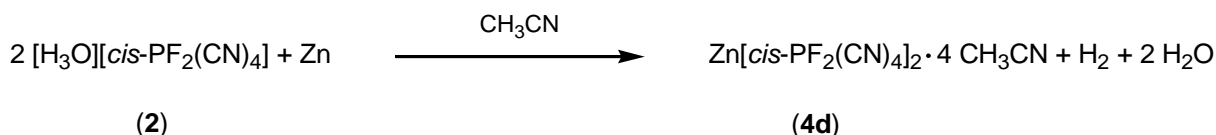
Es werden 64 mg (0.24 mmol) $Cu(acac)_2$ in 20 ml Acetonitril gelöst und dazu tropfenweise eine Lösung von 108 mg (0.44 mmol) $[H_3O][cis-PF_2(CN)_4]$ (2) in 5 ml Acetonitril hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird für 16 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Es wird ein grüner gelartiger Niederschlag erhalten, der trotz mehrtätigem Trocknen im Vakuum nicht kristallin erhalten werden konnte. Ein Kristallisationsansatz aus Acetonitril und Dichlormethan ergab messbare Einkristalle, welche aufgrund ihrer minderen Qualität jedoch nicht vollständig verfeinert werden konnten.

Aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften der Verbindung war die NMR-spektroskopische Untersuchung von sehr geringer Qualität.

^{19}F -NMR (300 K, CD_3CN , 282.40 MHz): $\delta = -5.68$ (d, 2F, $[cis-PF_2(CN)_4]$, $^1J_{PF} = 732$ Hz). **^{31}P -NMR** (300 K, CD_3CN , 121.49 MHz): $\delta = -264.8$ (t, 1P, $[cis-PF_2(CN)_4]$, $^1J_{PF} = 728$ Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm^{-1}): 3346 (m), 2943 (w), 2332 (w), 2304 (w),

2237 (w), 2226 (w), 2208 (w), 2198 (w), 1724 (w), 1695 (w), 1651 (w), 1608 (w), 1415 (w), 1365 (w), 1308 (w), 1246 (w), 1159 (w), 1040 (w), 949 (w), 797 (s), 663 (s), 571 (s), 536 (s).

5.3.15 Reaktion des $[H_3O][cis-PF_2(CN)_4]$ (2) mit Zn (4d)

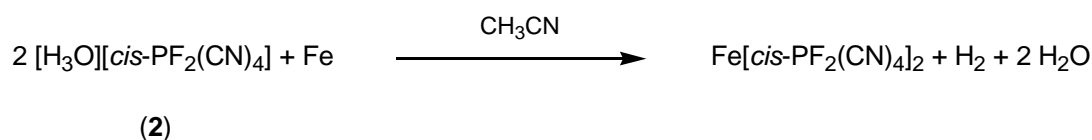


Es wird ein deutlicher Überschuss von 0.50 g (7.7 mol) Zink-Pulver in einen Schlenkkolben gefüllt und für mind. 48 h unter Rühren mit einem Glasrührfisch aktiviert. Anschließend wird das Zink-Pulver für 4 h auf 150 °C erhitzt und nach dem Abkühlen eine Lösung von 0.150 g (0.74 mmol) $[H_3O][cis-PF_2(CN)_4]$ (2) in 15 ml Acetonitril auf das Zink-Pulver gegeben und unter Wasserstoffentwicklung die Suspension für weitere 16 h gerührt. Anschließend wird das überschüssige Zink-Pulver abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert.

¹³C-NMR (300 K, CD₃CN, 75.47 MHz): $\delta = 125.7$ (dt, 2C, $[cis-PF_2(CN)_4]$, $^1J_{CP} = 218$ Hz, $^2J_{CF} = 65$ Hz), 128.8 (dt, 2C, $[cis-PF_2(CN)_4]$), $^1J_{CP} = 144$ Hz, $^2J_{CF} = 38$ Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): $\delta = -6.1$ (d, 2F, $[cis-PF_2(CN)_4]$, $^1J_{PF} = 731$ Hz, $^2J_{FC} = 39$ Hz, $^2J_{FC} = 65$ Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): $\delta = -269.1$ (t, 1P, $[cis-PF_2(CN)_4]$, $^1J_{PF} = 728$ Hz, $^1J_{PC} = 146$ Hz, $^1J_{PC} = 219$ Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 15 scans, cm⁻¹): 3419 (w), 2320 (w), 2293 (w), 2206 (w), 2197 (w), 1634 (w), 1041 (w), 941 (w), 808 (s), 656 (s), 571 (s), 540 (s). **Raman** (12 mW, 25 °C, 20 scans, cm⁻¹): 2940 (4), 2475 (1), 2318 (2), 2291 (3), 2246 (8), 2238 (3), 2203 (10), 2195 (4), 1370 (2), 936 (2), 821 (1), 801 (1), 567 (4), 518 (3), 512 (4), 469 (1), 399 (4), 390 (3), 244 (2), 238 (3), 227 (3), 196 (1), 171 (4), 132 (8), 113 (4), 96 (4), 82 (2).

Die Kristalle wurden aus Acetonitril bei -40 °C erhalten.

5.3.16 Reaktion des $[H_3O][cis-PF_2(CN)_4]$ (2) mit Fe

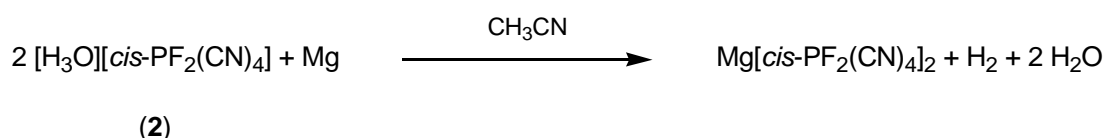


Es wird ein leichter Überschuss von 0.2 g (3.6 mmol) Eisen-Pulver in einen Schlenkkolben gefüllt und für 24 h unter Rühren mit einem Glasrührfisch aktiviert. Anschließend wird eine Lösung von 0.2 g (1.0 mmol) $[H_3O][cis-PF_2(CN)_4]$ (2) in 5 ml Wasser auf das Eisen-Pulver gegeben und unter Wasserstoffentwicklung die Suspension für weitere 16 h gerührt. Das

überschüssige Eisen-Pulver wird abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert, wobei eine starke HCN-Entwicklung wahrzunehmen ist.

¹⁹F-NMR (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): $\delta = -6.2$ (d, 2F, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 740 Hz, ²J_{FC} = 39 Hz, ²J_{FC} = 65 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): $\delta = -269.2$ (t, 1P, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 740 Hz, ¹J_{PC} = 150 Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm⁻¹): 3367 (w), 2943 (w), 2318 (w), 2289 (w), 2206 (w), 2197 (w), 1632 (w), 1441 (w), 1373 (w), 1041 (w), 941 (w), 795 (s), 660 (s), 571 (s), 540 (s).

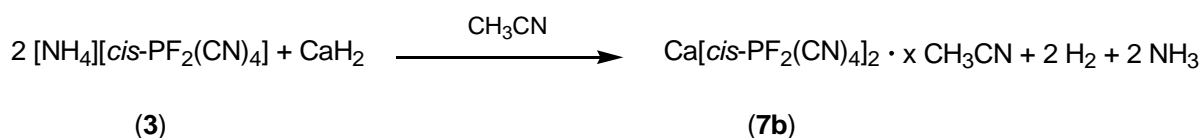
5.3.17 Reaktion des [H₃O][*cis*-PF₂(CN)₄] (2) mit Mg



Es wird ein deutlicher Überschuss von 0.5 g (20.6 mmol) Magnesium-Späne in einen Schlenkkolben gefüllt und für 48 h unter Rühren mit einem Glasrührfisch aktiviert. Anschließend wird eine Lösung von 207 mg (1.1 mmol) [H₃O][*cis*-PF₂(CN)₄] (2) in 5 ml Acetonitril auf die Magnesium-Späne gegeben und unter Wasserstoffentwicklung die Suspension für weitere 16 h gerührt. Das überschüssige Magnesium-Pulver wird abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert, wobei eine HCN-Entwicklung wahrzunehmen ist.

¹³C-NMR (300 K, CD₃CN, 75.47 MHz): $\delta = 127.2$ (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 218 Hz, ²J_{CF} = 66 Hz), 129.7 (dt, 2C, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{CP} = 143 Hz, ²J_{CF} = 38 Hz). **¹⁹F-NMR** (300 K, CD₃CN, 282.40 MHz): $\delta = -6.1$ (d, 2F, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 731 Hz, ²J_{FC} = 38 Hz, ²J_{FC} = 65 Hz). **³¹P-NMR** (300 K, CD₃CN, 121.49 MHz): $\delta = -269.2$ (t, 1P, [*cis*-PF₂(CN)₄], ¹J_{PF} = 731 Hz, ¹J_{PC} = 146 Hz, ¹J_{PC} = 218 Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm⁻¹): 3410 (w), 2945 (w), 2316 (w), 2291 (w), 2266 (w), 2201 (w), 1651 (w), 1441 (w), 1414 (w), 1373 (w), 1037 (w), 937 (w), 787 (s), 663 (s), 571 (s), 540 (s).

5.3.18 Darstellung von Ca[*cis*-PF₂(CN)₄]₂ (7)



Es werden 0.495 g (2.59 mmol) des [NH₄][*cis*-PF₂(CN)₄] (3) und 82 mg (1.94 mmol) CaH₂ mit jeweils 5 ml CH₃CN versetzt. Anschließend wird die Ammonium-Salz-Lösung zur CaH₂-Suspension hinzugegeben, wobei nach kurzer Zeit eine Gasentwicklung zu beobachten

ist. Die Suspension wird für 16 h gerührt, das überschüssige CaH_2 abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Nachdem der Niederschlag für mehrere Stunden im Vakuum getrocknet wurde wird das Produkt **7b** mit einer Ausbeute von 73 % (0.441 g, 1.08 mmol) erhalten.

Zers. 281 °C. **EA** % ber. (gef.) $\text{CaC}_8\text{F}_4\text{N}_8\text{P}_2 \cdot 0.5 (\text{C}_2\text{H}_3\text{N})$ 406.69 g/mol: C 26.56 (25.70); H 0.38 (0.454); N 29.26 (27.96). **^{13}C -NMR** (300 K, CD_3CN , 75.47 MHz): $\delta = 127.2$ (dt, 2C, [*cis*- $\text{PF}_2(\text{CN})_4$], $^1J_{\text{CP}} = 218$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 66$ Hz), 129.7 (dt, 2C, [*cis*- $\text{PF}_2(\text{CN})_4$]), $^1J_{\text{CP}} = 143$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 38$ Hz). **^{19}F -NMR** (300 K, CD_3CN , 282.40 MHz): $\delta = -6.2$ (d, 2F, [*cis*- $\text{PF}_2(\text{CN})_4$], $^1J_{\text{PF}} = 732$ Hz, $^2J_{\text{FC}} = 49$ Hz, $^2J_{\text{FC}} = 64$ Hz). **^{31}P -NMR** (300 K, CD_3CN , 121.49 MHz): $\delta = -266.7$ (t, 1P, [*cis*- $\text{PF}_2(\text{CN})_4$], $^1J_{\text{PF}} = 728$ Hz, $^1J_{\text{PC}} = 218$ Hz). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm^{-1}): 3674 (w), 2220 (w), 2206 (w), 1634 (w), 1192 (w), 795 (s), 665 (s), 573 (s), 542 (m). **Raman** (12 mW, 25 °C, 20 scans, cm^{-1}): 3609 (1), 2232 (10), 2216 (4), 1595 (1), 1582 (2), 1310 (1), 1232 (1), 803 (4), 743 (2), 577 (2), 511 (1), 486 (1), 330 (1), 304 (2), 172 (2), 131 (1), 75 (1).

5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 5. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **4b**, **4c** und **4d**.

Verbindung	4b	4c	4d
Chem. Formel	$C_6F_4N_8P_2Zn \cdot 4(C_4H_8O)$	$C_8F_4N_8P_2Zn \cdot 2(C_2H_3N)$	$C_8F_4N_8P_2Zn \cdot 4(C_2H_3N)$
M [g mol ⁻¹]	699.88	493.58	575.69
Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>Cc</i>	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	17.6206(3)	7.0037(4)	8.9031(5)
<i>b</i> [Å]	9.7900(2)	8.90258(6)	9.1243(5)
<i>c</i> [Å]	19.3417(4)	9.0071(5)	9.3650(5)
α [°]	90	92.578(4)	102.651(3)
β [°]	99.482(1)	111.051(3)	101.862(3)
γ [°]	90	97.881(4)	116.972(3)
<i>V</i> [Å ³]	3290.97(11)	516.45(6)	619.56(6)
<i>Z</i>	4	1	1
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.413	1.587	1.543
μ [mm ⁻¹]	0.91	1.40	1.18
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	123
Gesammelte Reflexe	27018	3695	9975
Unabhängige Reflexe	8509	3695	9975
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7164	2726	7237
$R_{\text{int.}}$	0.036	0.0475	-
<i>F</i> (000)	1440	244	288
R_1 ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.039	0.038	0.048
w R_2 (F^2)	0.068	0.084	0.121
GooF	1.09	1.03	1.03
Parameter	431	135	164

Tabelle 6. Daten zu den Röntgenkristallstrukturanalysen der Verbindungen **5**, **6** und **7b**.

Verbindung	5	6	7b
Chem. Formel	$C_8F_4FeN_8P_2 \cdot 2(C_2H_3N)$	$C_8CuF_4N_8P_2 \cdot 4(C_2H_3N)$	$C_8CaF_4N_8P_2 \cdot x(C_2H_3N)$
M [g mol ⁻¹]	484.06	573.86	632.47
Farbe	farblos	blau	farblos
Kristallsystem	triklin	triklin	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$R3m$
<i>a</i> [Å]	7.0037(5)	8.7759(4)	25.8934(9)
<i>b</i> [Å]	8.8970(6)	9.0337(5)	25.8934(9)
<i>c</i> [Å]	9.00024(6)	9.5081(5)	35.180(2)
α [°]	92.487(5)	104,104(2)	90
β [°]	111.178(4)	103.074(2)	90
γ [°]	98.039(5)	114.758(2)	120
<i>V</i> [Å ³]	515.24(6)	616.03	20427(2)
<i>Z</i>	1	1	36
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.560	1.547	1.288
μ [mm ⁻¹]	0.94	1.08	-
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	123	123
Gesammelte Reflexe	10560	19613	-
Unabhängige Reflexe	2461	4273	-
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1543	3839	-
$R_{\text{int.}}$	0.073	0.057	-
<i>F</i> (000)	240	287	-
R_1 ($R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0.046	0.029	-
w R_2 (F^2)	0.106	0.082	-
GooF	1.00	1.07	-
Parameter	134	162	-

5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen

Schema 16. Nummerierungsschema der Verbindung **4b**.

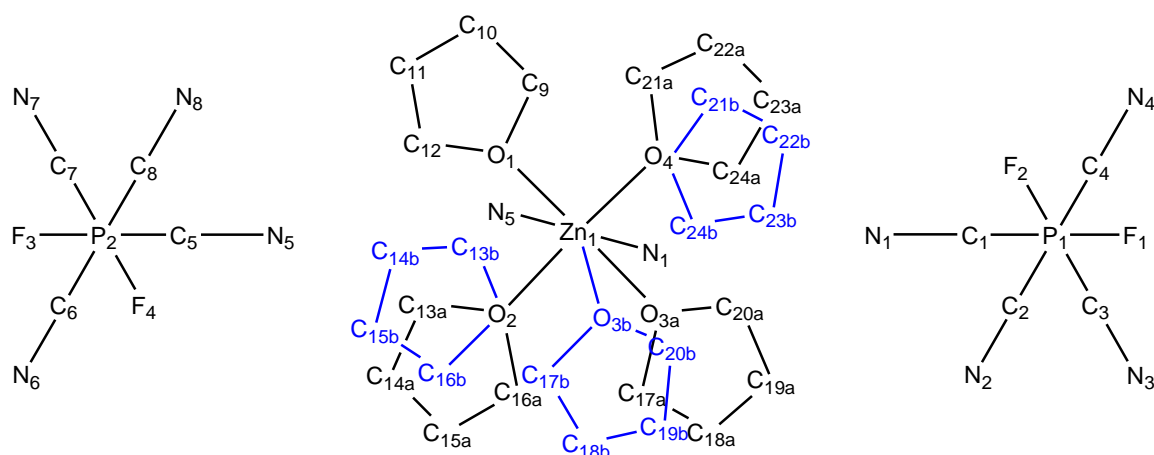


Tabelle 7. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Verbindung **4b**.

Zn1-O3A	2.082(9)	O4-Zn1-O1	89.89(9)	F2-P1-C1	88.36(13)
Zn1-O4	2.092(2)	O3A-Zn1-O2	88.2(16)	C2-P1-C1	88.79(16)
Zn1-O1	2.092(2)	O4-Zn1-O2	178.82(10)	C4-P1-C1	87.21(16)
Zn1-O2	2.096(2)	O1-Zn1-O2	90.43(9)	C3-P1-C1	88.66(17)
Zn1-O3B	2.10(2)	O4-Zn1-O3B	90(4)	F3-P2-F4	92.18(11)
Zn1-N1	2.116(3)	O1-Zn1-O3B	177(2)	F3-P2-C8	91.75(14)
Zn1-N5	2.129(3)	O2-Zn1-O3B	90(4)	F4-P2-C8	176.07(14)
P1-F1	1.579(2)	O3A-Zn1-N1	89.1(8)	F3-P2-C6	91.67(15)
P1-F2	1.595(2)	O4-Zn1-N1	89.13(10)	F4-P2-C6	90.09(14)
P1-C2	1.832(5)	O1-Zn1-N1	89.87(10)	C8-P2-C6	89.78(18)
P1-C4	1.835(4)	O2-Zn1-N1	92.01(9)	F3-P2-C7	91.31(15)
P1-C3	1.843(5)	O3B-Zn1-N1	87.0(18)	F4-P2-C7	90.06(16)
P1-C1	1.874(3)	O3A-Zn1-N5	91.5(8)	C8-P2-C7	89.86(18)
P2-F3	1.592(2)	O4-Zn1-N5	89.89(10)	C6-P2-C7	177.01(18)
P2-F4	1.596(2)	O1-Zn1-N5	89.57(10)	F3-P2-C5	177.85(14)
P2-C8	1.839(4)	O2-Zn1-N5	88.97(10)	F4-P2-C5	89.79(13)
P2-C6	1.839(4)	O3B-Zn1-N5	93.6(17)	C8-P2-C5	86.29(15)
P2-C7	1.850(4)	N1-Zn1-N5	178.87(11)	C6-P2-C5	89.21(16)
P2-C5	1.878(3)	F1-P1-F2	92.35(12)	C7-P2-C5	87.80(15)

N1-C1	1.141(4)	F1-P1-C2	91.52(16)	C1-N1-Zn1	173.5(3)
N2-C2	1.143(5)	F2-P1-C2	89.85(17)	C5-N5-Zn1	171.1(3)
N3-C3	1.138(6)	F1-P1-C4	92.08(15)	N1-C1-P1	178.2(3)
N4-C4	1.141(5)	F2-P1-C4	175.54(16)	N2-C2-P1	178.0(4)
N5-C5	1.136(4)	C2-P1-C4	89.49(19)	N3-C3-P1	178.0(5)
N6-C6	1.136(5)	F1-P1-C3	91.04(17)	N4-C4-P1	177.9(4)
N7-C7	1.137(5)	F2-P1-C3	90.07(19)	N5-C5-P2	176.1(3)
N8-C8	1.138(5)	C2-P1-C3	177.45(19)	N6-C6-P2	178.1(4)
O3A-Zn1-O4	91.5(16)	C4-P1-C3	90.4(2)	N7-C7-P2	177.9(4)
O3A-Zn1-O1	178.3(10)	F1-P1-C1	179.23(14)	N8-C8-P2	177.8(4)

Schema 17. Nummerierungsschema der Verbindung **4c**.

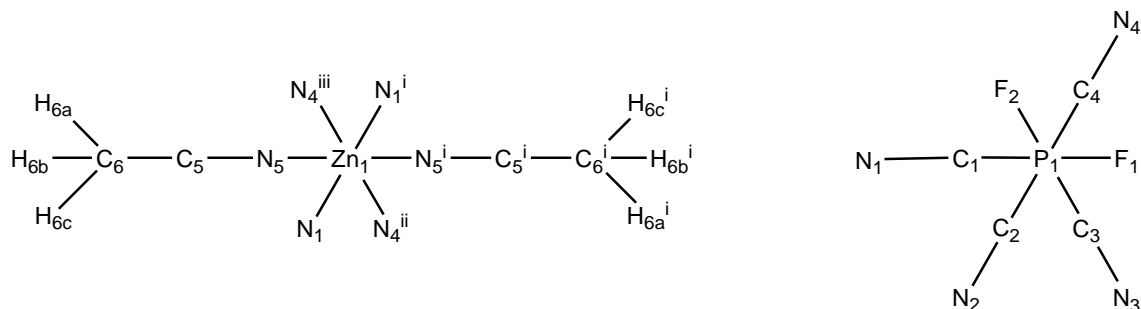


Tabelle 8. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Verbindung **4c**.

Zn1-N5ⁱ	2.1035(18)	N5ⁱ-Zn1-N5	180.0	C3-P1-C2	89.47(9)
Zn1-N5	2.1035(18)	N5-Zn1-N1	87.93(7)	F2-P1-C1	89.40(8)
Zn1-N1	2.1455(17)	N5ⁱ-Zn1-N1ⁱ	87.93(7)	F1-P1-C1	90.05(7)
Zn1-N1ⁱ	2.1456(17)	N5-Zn1-N1ⁱ	92.07(7)	C3-P1-C1	177.54(9)
Zn1-N4ⁱⁱ	2.1563(16)	N1-Zn1-N1ⁱ	180.0	C2-P1-C1	89.37(9)
Zn1-N4ⁱⁱⁱ	2.1563(16)	N5ⁱ-Zn1-N4ⁱⁱ	86.36(7)	F2-P1-C4	90.51(8)
P1-F2	1.5873(13)	N5-Zn1-N4ⁱⁱ	93.64(7)	F1-P1-C4	176.45(8)
P1-F1	1.5926(12)	N1-Zn1-N4ⁱⁱ	88.29(6)	C3-P1-C4	89.95(9)
P1-C3	1.839(2)	N1ⁱ-Zn1-N4ⁱⁱ	91.71(6)	C2-P1-C4	85.97(9)
P1-C2	1.842(2)	N5ⁱ-Zn1-N4ⁱⁱⁱ	93.64(7)	C1-P1-C4	87.80(8)
P1-C1	1.8674(19)	N5-Zn1-N4ⁱⁱⁱ	86.36(7)	C1-N1-Zn1	170.79(18)
P1-C4	1.8688(19)	N1-Zn1-N4ⁱⁱⁱ	91.71(6)	C4-N4-Zn1^{iv}	162.31(17)
N1-C1	1.140(2)	N1ⁱ-Zn1-N4ⁱⁱⁱ	88.29(6)	C5-N5-Zn1	171.33(17)
N2-C2	1.144(3)	N4ⁱⁱ-Zn1-N4ⁱⁱⁱ	180.0	N1-C1-P1	177.94(17)
N3-C3	1.141(3)			N2-C2-P1	177.20(19)
N4-C4	1.138(2)			N3-C3-P1	177.1(2)
N4-Zn1^{iv}	2.1563(16)			N4-C4-P1	175.43(19)
N5-C5	1.136(3)			N5-C5-C6	179.4(2)
N5ⁱ-Zn1-N1	92.07(7)	F1-P1-C2	91.19(8)		

Symmetriecodes: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $-x, -y+1, -z$; (iv) $x-1, y, z$.

Schema 19. Nummerierungsschema der Verbindung **5**.

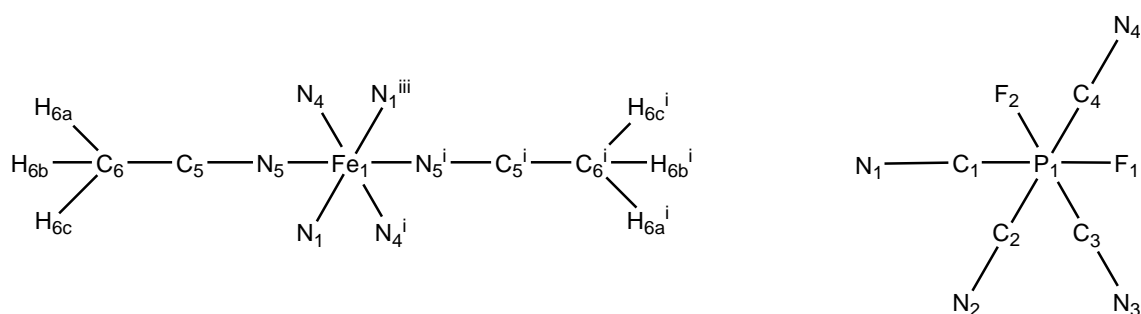


Tabelle 10. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Verbindung **5**.

Fe1-N5ⁱ	2.130(3)	N5ⁱ-Fe1-N4	92.34(10)	C2-P1-C3	89.70(15)
Fe1-N5	2.130(3)	N5-Fe1-N4	87.66(10)	F2-P1-C1	90.68(13)
Fe1-N4	2.151(3)	N5ⁱ-Fe1-N4ⁱ	87.66(10)	F1-P1-C1	176.59(13)
Fe1-N4ⁱ	2.151(3)	N5-Fe1-N4ⁱ	92.34(10)	C2-P1-C1	89.91(13)
Fe1-N1ⁱⁱ	2.158(3)	N4-Fe1-N4ⁱ	180.0	C3-P1-C1	85.90(15)
Fe1-N1ⁱⁱⁱ	2.158(3)	N5ⁱ-Fe1-N1ⁱⁱ	86.37(10)	F2-P1-C4	89.59(13)
P1-F2	1.590(2)	N5-Fe1-N1ⁱⁱ	93.63(10)	F1-P1-C4	90.17(11)
P1-F1	1.5915(18)	N4-Fe1-N1ⁱⁱ	88.18(10)	C2-P1-C4	177.56(14)
P1-C2	1.839(4)	N4ⁱ-Fe1-N1ⁱⁱ	91.82(10)	C3-P1-C4	89.25(15)
P1-C3	1.842(4)	N5ⁱ-Fe1-N1ⁱⁱⁱ	93.63(10)	C1-P1-C4	87.82(13)
P1-C1	1.864(3)	N5-Fe1-N1ⁱⁱⁱ	86.37(10)	N1-C1-P1	175.6(3)
P1-C4	1.866(3)	N4-Fe1-N1ⁱⁱⁱ	91.82(10)	N2-C2-P1	176.6(4)
C1-N1	1.143(4)	N4ⁱ-Fe1-N1ⁱⁱⁱ	88.18(10)	N3-C3-P1	177.2(3)
C2-N2	1.145(4)	N1ⁱⁱ-Fe1-N1ⁱⁱⁱ	180.0	N4-C4-P1	177.9(3)
C3-N3	1.140(4)	F2-P1-F1	92.07(11)	N5-C5-C6	178.2(4)
C4-N4	1.139(4)	F2-P1-C2	91.33(13)	C1-N1-Fe1^{iv}	162.0(3)
C5-N5	1.133(4)	F1-P1-C2	92.05(12)	C4-N4-Fe1	170.8(3)
N1-Fe1^{iv}	2.158(3)	F2-P1-C3	176.43(12)	C5-N5-Fe1	171.7(3)
N5ⁱ-Fe1-N5	180.0	F1-P1-C3	91.32(13)		

Symmetriecodes: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $x+1, y, z$; (iii) $-x, -y+1, -z$; (iv) $x-1, y, z$.

Schema 20. Nummerierungsschema der Verbindung **6**.

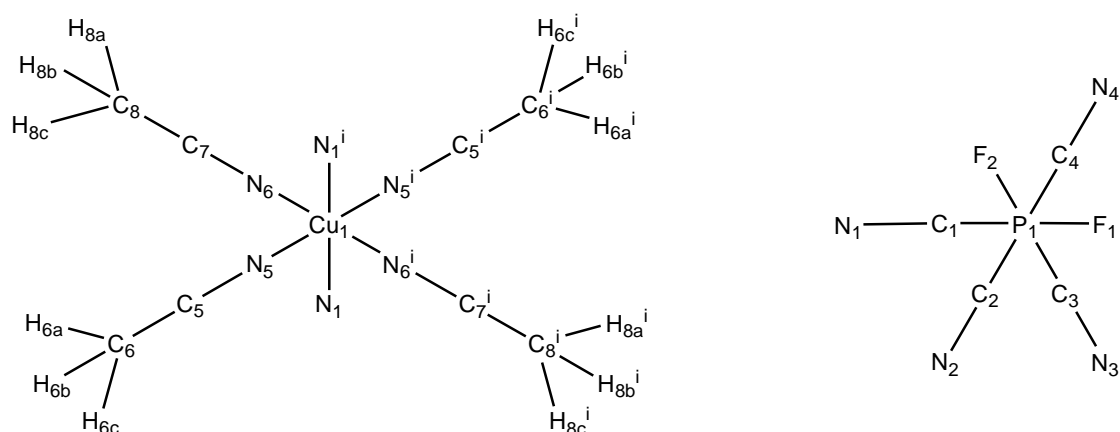


Tabelle 11. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Verbindung **6**.

P1-F1	1.6015(8)	F1-P1-C3	91.41(5)	N6-Cu1-N6ⁱ	180.00(8)
P1-F2	1.6050(7)	F2-P1-C3	89.64(5)	N6-Cu1-N5	90.95(4)
P1-C3	1.8470(13)	F1-P1-C2	90.18(5)	N6ⁱ-Cu1-N5	89.05(4)
P1-C2	1.8484(11)	F2-P1-C2	178.46(5)	N6-Cu1-N5ⁱ	89.05(4)
P1-C4	1.8530(13)	C3-P1-C2	90.52(5)	N6ⁱ-Cu1-N5ⁱ	90.95(4)
P1-C1	1.8562(12)	F1-P1-C4	91.11(5)	N5-Cu1-N5ⁱ	180.00(6)
C1-N1	1.1449(15)	F2-P1-C4	89.86(5)	N6-Cu1-N1ⁱ	86.99(4)
N1-Cu1	2.3886(10)	C3-P1-C4	177.44(6)	N6ⁱ-Cu1-N1ⁱ	93.01(4)
C2-N2	1.1411(15)	C2-P1-C4	89.91(5)	N5-Cu1-N1ⁱ	88.07(4)
C3-N3	1.1461(17)	F1-P1-C1	178.36(5)	N5ⁱ-Cu1-N1ⁱ	91.93(4)
C4-N4	1.1456(17)	F2-P1-C1	89.65(5)	N6-Cu1-N1	93.01(4)
Cu1-N6	1.9911(10)	C3-P1-C1	89.90(5)	N6ⁱ-Cu1-N1	86.99(4)
Cu1-N6ⁱ	1.9911(10)	C2-P1-C1	88.82(5)	N5-Cu1-N1	91.93(4)
Cu1-N5	1.9922(10)	C4-P1-C1	87.59(5)	N5ⁱ-Cu1-N1	88.07(4)
Cu1-N5ⁱ	1.9922(10)	N1-C1-P1	176.00(10)	N1ⁱ-Cu1-N1	180.0
Cu1-N1ⁱ	2.3886(10)	C1-N1-Cu1	156.89(9)	C5-N5-Cu1	175.27(10)
N5-C5	1.1349(15)	N2-C2-P1	178.04(11)	N5-C5-C6	179.33(13)
N6-C7	1.1325(15)	N3-C3-P1	176.87(11)	C7-N6-Cu1	176.21(10)
F1-P1-F2	91.35(4)	N4-C4-P1	176.98(12)	N6-C7-C8	179.42(14)

Symmetriecodes: (i) $-x, -y, -z+1$.

6 Literaturverzeichnis

- [1] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3001-3004.
- [2] L. Öhrström, S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *ChemViews* **2013**, 1-16.
- [3] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, *14*, 2781-2804.
- [4] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388-2430.
- [5] J. Bresien, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, A. Stoffers, C. Täschler, A. Villinger, C. Zur Täschler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4474-4477; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4556-4559.
- [6] M. Berkei, E. Bernhardt, M. Schürmann, M. Mehring, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1734-1740.
- [7] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4696-4705.
- [8] T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, H. W. Rohm, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1015-1022.
- [9] M. Neukirch, S. Tragl, H.-J. Meyer, T. Küppers, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 939-944.
- [10] D. Williams, B. Pleune, J. Kouvetakis, M. D. Williams, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7735-7741.
- [11] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1229-1234.
- [12] C. Nitschke, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4313-4321.
- [13] C. Nitschke, M. Köckerling, E. Bernhardt, T. Küppers, H. Willner, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7128-7138.
- [14] H. Hübner, G. Wehrhane, *Ann. Chem. Pharm.* **1863**, *128*, 254-256.
- [15] J. Goubeau, H. Haeberle, H. Ulmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *311*, 110-116.
- [16] K. Emerson, D. Britton, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 1134-1139.
- [17] F. A. Miller, S. G. Frankiss, O. Sala, *Spectrochim. Acta* **1965**, *21*, 775-781.
- [18] H. Gall, J. Schüppen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1930**, *63*, 482-487.
- [19] H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 363; *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 316.
- [20] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1199-1204.
- [21] E. Fluck, W. Steck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *387*, 349-360.

- [22] R. M. K. Deng, K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **2006**, *18*, 93-96.
- [23] P. J. Chevrier, S. Brownstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 1397-1405.
- [24] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1089-1090.
- [25] The Nippon Synthetic Chemical Industry Co. **2010**, EP2410601.
- [26] The Nippon Synthetic Chemical Industry Co. **2012**, JP2012009158.
- [27] The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. **2013**, US20130089777 A1.
- [28] The Nippon Synthetic Chemical Industry Co. **2012**, JP2012248515 A.
- [29] Lonza Group LTD. **2014**, WO2014167035.
- [30] J. E. Huheey, R. Steudel, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie; Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, W. de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [31] Y. Stenstrøm, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 2801-2810.
- [32] A. L. Spek, PLATON, *A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2005**.
- [33] A. L. Spek, *Spek. J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7.
- [34] W.-G. Lu, L. Jiang, X.-L. Feng, T.-B. Lu, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 986-994.
- [35] M. Xue, G. Zhu, Y. Zhang, Q. Fang, I. J. Hewitt, S. Qiu, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 427-434.
- [36] J. C. MacDonald, P. C. Dorrestein, M. M. Pilley, M. M. Foote, J. L. Lundburg, R. W. Henning, A. J. Schultz, J. L. Manson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11692-11702.
- [37] H. G. O. Becker, R. Beckert, *Organikum; Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, Großbritannien, **2009**.
- [38] B. Heyn, *Anorganische Synthesechemie*, Springer, Berlin, **1990**, S. 125-126.
- [39] B. Heyn, *Anorganische Synthesechemie*, Springer, Berlin, **1990**, S. 126-127.
- [40] J. Kleinberg, *Inorganic syntheses VII*, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., **1963**, S. 183-184.
- [41] B. Heyn, *Anorganische Synthesechemie*, Springer, Berlin, **1990**, S. 120-121.
- [42] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [43] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [44] G. M. Sheldrick, *SADABS. Version 2*, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Deutschland, **2004**.