

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über die Synthese und strukturelle Aufklärung der Verbindungen MC_3H_3 ($M = Cu, Ag$) und $A[M(C_3H_3)_2]$ ($A = Li, Na; M = Cu$ und $A = Li - Cs; M = Ag$) mittels Röntgenpulverdiffraktometrie berichtet. Zwischen diesen Verbindungen und den bekannten tetragonalen Alkalimetallpropiniden ($P4/nmm$) konnte ein struktureller Zusammenhang gefunden werden.

Die ternären Alkalimetallpropinide $A[M(C_3H_3)_2]$ ($A = Li, Na; M = Cu, Ag$) und binäres $AgC_3H_3 = Ag[Ag(C_3H_3)_2]$ kristallisieren isotyp zueinander in einer Schichtstruktur in der Raumgruppe $Am\bar{m}2$. Ein auffälliges Merkmal dieser Verbindungen ist die anionische $[M(C_3H_3)_2]^-$ -Einheit mit extrem kleinen C-M-C-Bindungswinkeln kleiner 90° .

Untersuchungen mit MAS-NMR-Spektroskopie an den Kernen ^{109}Ag und ^{13}C bei den Verbindungen $A[Ag(C_3H_3)_2]$ ($A = Li, Na, Ag$) bestätigen dieses Strukturmodell. Zusätzlich konnte mit SHG-Messungen die azentrische Struktur für die Verbindungen $Li[Ag(C_3H_3)_2]$ und $Na[Ag(C_3H_3)_2]$ bestätigt werden. $K[Ag(C_3H_3)_2]$ kristallisiert in einer Stapelvariante dieses Strukturtyps ($Imm2$). $Cs[Ag(C_3H_3)_2]$ kristallisiert tetragonal ($P4_2/m$) in einer verzerrten Rutil-Struktur aus kanten- und eckenverknüpften $Cs(C_3H_3)_6$ -Polyedern, in der die Hälfte der viereckigen Kanäle mit Silberatomen gefüllt ist. $Rb[Ag(C_3H_3)_2]$ kristallisiert rhomboedrisch ($R\bar{3}$) in einer Struktur, die ebenfalls aus ecken- und kantenverknüpften $Rb(C_3H_3)_6$ -Polyedern besteht. Kleine Unterschiede in der Verknüpfung der Polyeder führen zu einer Struktur mit sechseckigen und dreieckigen Kanälen, von denen letztere mit Silberatomen gefüllt sind. CuC_3H_3 kristallisiert in einer monoklinen Kristallstruktur ($P2_1/c$), die als Verzerrungsvariante der Alkalimetallpropinide aufgefaßt werden kann. Die Verzerrung ist vermutlich auf anziehende Cu-Cu-Wechselwirkung zurückzuführen.

Abstract

This thesis reports the synthesis and structural determination of the compounds MC_3H_3 ($M = Cu, Ag$) and $A[M(C_3H_3)_2]$ ($A = Li, Na; M = Cu$ and $A = Li - Cs; M = Ag$) using powder diffraction methods. Structural relationships between the known alkali metal propynides and the aforementioned compounds were derived.

The ternary alkali metal propynides $A[M(C_3H_3)_2]$ ($A = Li, Na; M = Cu, Ag$) and the binary compound $AgC_3H_3 = Ag[Ag(C_3H_3)_2]$ are isotopic. They crystallize in a layer structure in the space group $Amm2$. An eye-catching feature of this structure is the extremely bent geometry of the complex anionic unit $[M(C_3H_3)]^-$ with C-M-C bond angles below 90° . MAS NMR spectroscopy investigations of the nuclei ^{109}Ag and ^{13}C for the compounds $A[Ag(C_3H_3)_2]$ ($A = Li, Na, Ag$) confirm the structural model. Additionally powder SHG measurements confirm the non-centrosymmetric structure of $Li[Ag(C_3H_3)_2]$ and $Na[Ag(C_3H_3)_2]$. $K[Ag(C_3H_3)_2]$ crystallizes as a stacking variant of the aforementioned compounds. $Cs[Ag(C_3H_3)_2]$ crystallizes tetragonally ($P4_2/m$) in a distorted rutile structure consisting of edge and vertex sharing $Cs(C_3H_3)_6$ polyhedra, in which half of the tetragonal channels are filled with silver atoms. $Rb[Ag(C_3H_3)_2]$ crystallizes rhombohedrally ($R\bar{3}$) its structure also consisting of edge and vertex sharing $Rb(C_3H_3)_6$ polyhedra. Slight differences in the linking mode of the polyhedra in $Rb[Ag(C_3H_3)_2]$ gives rise to a structure with hexagonal and trigonal channels the latter enclosing the silver atoms.

CuC_3H_3 crystallizes in a monoclinic structure ($P2_1/c$), which can be interpreted as a distorted variant of the alkali metal propynide structures. Attractive Cu-Cu interactions are assumed to be responsible for this distortion.