

Zusammenfassung

Wegen seiner ambidenten Natur ist Tricyanophosphan ($\text{P}(\text{CN})_3$) ein interessanter Baustein für den Aufbau von höhermolekularen Strukturen. Metalle können entweder am Stickstoff oder/und Phosphor koordinieren, was zu einer 3:1 Donor-Stöchiometrie führt. Mit Blick auf die Koordinationschemie ist ebenfalls Tetracyanopyrrolid (TCP^-) interessant, da es mit fünf Donorzentren ausgestattet ist: zwei Cyanid-Gruppen in 2- und zwei in 3-Position sowie ein Stickstoffatom im Pyrrolidring. Somit ist das TCP^- -Anion ein sehr vielseitiger Ligand und sehr gut geeignet, Koordinationspolymere zu bilden. Demzufolge scheint es aus koordinationschemischer Sicht interessant zu sein, das neutrale $\text{P}(\text{CN})_3$ und anionische TCP^- als neue CN-basierte Liganden in der Übergangsmetallchemie zu verwenden.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde das Koordinationsverhalten von Tricyanophosphin untersucht, um CN-reiche Phosphorverbindungen zu erhalten, ausgehend von Umsetzungen von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit schwachkoordinierenden Anionen (WCAs), Lewis-Basen, Übergangsmetallkomplexen und Raumtemperatur-Ionischen Flüssigkeiten (RT-ILs). Die meisten der erhaltenen Verbindungen waren Polymere, weil sie in den meisten Lösungsmitteln unlöslich waren. Alle präparierten Verbindungen wurden mittels der üblichen Analytik charakterisiert.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden neue Übergangsmetallkomplexe synthetisiert, die das Tetracyanopyrrolid-Anion $[\text{C}_4(\text{CN})_4\text{N}]^-$ (TCP^-) ausgehend von Tetracyanopyrrol (HTCP) enthalten. Hervorzuheben ist dabei, dass ein neues 1D-Koordinationspolymer aus der Reaktion von HTCP mit $\text{Mn}(\text{acac})_3$ isoliert werden konnte. Des Weiteren wurden neue TCP-Salze des Typs $[\text{R}_3\text{NH}]\text{TCP}$ ($\text{R} = \text{Me}$ or ^nPr) synthetisiert, ausgehend von der Reaktion von $[\text{R}_3\text{NH}]\text{Cl}$ mit HTCP in Wasser. Alle neuen Verbindungen wurden mittels Einkristall-Diffraktometrie und anderer Analytik charakterisiert.

Summary

Due to its ambident nature of tricyanophosphine, $P(CN)_3$, is an interesting building block for the formation of supramolecular architectures. Metals can either coordinate at nitrogen or/and phosphorus leading to a 3:1 donor stoichiometry. With respect to coordination chemistry tetracyanopyrrolide (TCP^-) is also interesting, because it is furnished with five donor centers: two cyanide group in 2- and two in 3- position and one pyrrolide N-ring atom. Therefore, the anion is an extremely versatile ligand with potential to form coordination polymers. Thus from the coordination chemistry view it seems interesting to utilize the neutral $P(CN)_3$ and the anionic TCP^- as new CN-based ligands in transition metal chemistry.

In the first part of this thesis the coordination behavior for tricyanophosphine was studied, for preparing CN-rich phosphorous compounds from the reaction of tricyanophosphine with weakly coordinating anions (WCAs), Lewis bases, transition metal complexes and room temperature ionic liquids (RT-ILs). Most of these obtained compounds were polymers because they were insoluble in most of the solvents. All prepared compounds were characterized by common analytics.

In the second part of this thesis the new transition metal complexes containing the tetracyanopyrrolide anion $[C_4(CN)_4N]^-$ (TCP) from tetracyanpyrrole (HTCP) were synthesized. Remarkably, a new 1D-coordination polymer from reaction of HTCP with $Mn(acac)_3$ could be isolated. Additionally, new TCP^- salts of the type $[R_3NH]TCP$ ($R = Me$ or iPr) from reaction $[R_3NH]Cl$ with HTCP in water were synthesized. All new compounds were characterized by mean of X-ray crystallography and other analytics.