

Kurzzusammenfassung

Es wurden Untersuchungen sowohl an den Alkalimetallphenylacetylenen ($A = \text{Na} - \text{Cs}$), als auch an den Münzmetallphenylacetylenen ($M = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) mittels der IR- und Raman-Spektroskopie sowie der Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt. Die Kristallstruktur von Caesiumphenylacetylid konnte mit Hilfe hochaufgelösten Synchrotronpulverdiffraktionsdaten aufgeklärt werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ (Nr. 61) mit acht Formeleinheiten je Elementarzelle. Sie zeigt eine Gruppe-Untergruppe Beziehung zur Kristallstruktur von Natriumhydrogenacetylid, dass in der tetragonalen Raumgruppe $P4/nmm$ (Nr. 129) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert.

Weiter konnten Strukturmodelle für Kupferphenylacetylid ($P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 8$) und Goldphenylacetylid ($P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$) gefunden werden. Diese Modelle stehen im Widerspruch zu den 2005 von *Che et al.* publizierten Strukturösungen der Münzmetallphenylacetylide. In den eigenen Verbindungen hat sich gezeigt, dass das gängige Motiv in diesen Verbindungen eine alternierende Abfolge von Münzmetall-Kohlenstoff-Atomen ist. Im Fall vom Kupferphenylacetylid liegt ein Leiter-Motiv und im Goldphenylacetylid ein Ketten-Motiv vor.

Durch die Umsetzung äquimolarer Mengen eines Alkalimetall- mit einem Münzmetallphenylacetylid bei -34°C in flüssigem Ammoniak und anschließendes Entfernen des Lösungsmittels werden die ternären Phenylacetylide zugänglich. Die ternären Verbindungen des Typs AMR_2 ($A = \text{Na} - \text{Cs}$, $M = \text{Cu} - \text{Au}$, $R = (\text{C}\equiv\text{C} - \text{C}_6\text{H}_5)$) wurden ebenfalls spektroskopisch und röntgenpulverdiffraktometrisch untersucht. Es wurde ein vorläufiges Strukturmodell für die Verbindung $\text{Cs}[\text{Ag}(\text{C}\equiv\text{C} - \text{C}_6\text{H}_5)_2]$ mit Hilfe von hochaufgelösten Synchrotronpulverdaten gefunden, das diskutiert wird.

Durch Experimente zur Darstellung der deuterierten Alkalimetallhydrogenacetylide wurde das Gleichgewicht von Acetylen mit Ammoniak in flüssigem Ammoniak untersucht. Anhand von IR- und massenspektroskopischen Untersuchungen konnte der Protonenaustausch zwischen Acetylen und Ammoniak aufgezeigt werden.

Abstract

Alkaline metal ($A = \text{Na-Cs}$) and coinage metal ($M = \text{Cu, Ag, Au}$) phenylacetylides were synthesized and investigated by IR and Raman spectroscopy and by X-ray powder diffraction. The crystal structure of cesium phenylacetylide was solved and refined from high resolution synchrotron powder diffraction data. The crystal structure ($Pbca$ (No. 61), $Z = 8$) shows a group-subgroup relationship to the crystal structure of sodium hydrogenacetylide ($P4/nmm$ (No. 129), $Z = 2$).

Furthermore, preliminary models for the crystal structures of copper phenylacetylide ($P2_1/c$ (No. 14), $Z = 8$) and gold phenylacetylide ($P2_1/c$ (No. 14), $Z = 4$) are described. These models stand in contrast to the crystal structures of the coinage metal phenylacetylides published by *Che et al.* in 2005. It is shown that the common structural motif is an alternating arrangement of coinage metals and carbon atoms. While the copper compound shows a ladder-like motif, a chain-like motif is characteristic for the gold compound.

By dissolving equimolar amounts of alkaline metal phenylacetylides and coinage metal phenylacetylides in liquid ammonia at -34°C and subsequent removal of the solvent, ternary compounds of the general formula AMR_2 ($A = \text{Na-Cs}$, $M = \text{Cu-Au}$, $R = (\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)$) were accessible. These compounds were also investigated by IR and Raman spectroscopy and by powder diffraction methods. A preliminary model for the crystal structure of $\text{Cs}[\text{Ag}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ was found and is discussed.

By introducing deuterated substrates to synthesize the corresponding deuterated alkaline metal hydrogen acetylides the equilibrium of acetylene in liquid ammonia was investigated. Based on IR spectroscopy and mass spectroscopy the proton exchange of acetylene and ammonia was shown.