

Molekulare Legierungen der Münzmetalle mit Antimon

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der
Universität Karlsruhe (TH)
vorgelegte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chemiker Stephan Wieber

aus Lahr (Schwarzwald)

Dekan: Prof. Dr. H. Puchta

Referent: Prof. Dr. D. Fenske

Korreferent: Prof. Dr. A. Powell

Tag der mündlichen Prüfung: 25.10.2007

Meinen Eltern und meiner Oma gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2004 bis Oktober 2007 am Institut für Nanotechnologie am Forschungszentrum Karlsruhe unter Anleitung von Prof. Dr. D. Fenske angefertigt

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG.....	1
1.1. Allgemeine Betrachtungen zu nanoskaligen Materialien.....	1
1.2. Pnicogenverbrückte Münzmetallverbindungen.....	2
1.2.1. Pnicogenverbrückte Kupferverbindungen.....	2
1.2.2. Pnicogenverbrückte Silberverbindungen.....	8
1.2.3. Pnicogenverbrückte Goldverbindungen.....	10
2. AUFGABENSTELLUNG.....	12
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	13
3.1. Vorbemerkungen.....	13
3.2. Synthesekonzept.....	14
3.3. Reaktionsverhalten von Cu(I)-Salzen mit silylierten Sb-Derivaten.....	16
3.3.1. Das Reaktionsverhalten von CuOAc mit Sb(SiMe ₃) ₃	18
Die Molekülstruktur von [Cu ₁₂ (SbSiMe ₃) ₆ (<i>PiPr</i> ₃) ₆] (1).....	19
Die Molekülstruktur von [Cu ₄₅ Sb ₁₆ (PEt ₂ Me) ₁₆] (2).....	22
Die Molekülstruktur von [Cu ₄₅ Sb ₁₆ (PEt ₃) ₁₆] (3).....	28
Die Molekülstruktur von [Cu ₂₈ Sb ₁₂ (PEt ₃) ₁₂ {Sb(SiMe ₃) ₂ } ₂] (4).....	30
Die Molekülstruktur von [Cu ₂₈ Sb ₁₂ (PPhEt ₂) ₁₄ Cl ₂] (5).....	36
3.3.2. Das Reaktionsverhalten von CuCl mit Sb(SiMe ₃) ₃	38
Die Molekülstruktur von [Cu ₆ Sb ₆ (PPhEt ₂) ₆] (6).....	38
Die Molekülstruktur von [Cu ₆ Sb ₆ (PPh ₃) ₆] (7).....	40
3.3.3. Das Reaktionsverhalten von CuOAc mit Sb(SiEt ₃) ₃	45
Die Molekülstruktur von [Cu ₂₈ Sb ₁₂ (PEt ₃) ₁₄][{Sb(SiEt ₃) ₄ {Cu(PEt ₃)}] (8).....	45
Vergleich der Verbindungen (4), (5) und (8b) mit dem Aufbau [Cu ₂₈ Sb ₁₂ (PREt ₂) ₁₂] (R = Et, Ph)	48
Thermogravimetrische Untersuchungen in Kombination mit Pulverdiffraktometrie an den Verbindungen (1) und (3).....	49
3.4. Reaktionsverhalten von Ag(I)-Salzen gegenüber silylierten Stibanen.....	56
3.4.1. Reaktionsverhalten von AgNO ₃ gegenüber Sb(SiMe ₃) ₃	56
3.4.2. Reaktionsverhalten von AgNO ₃ gegenüber PhSb(SiMe ₃) ₂	59
Die Molekülstrukturen von [Ag ₄ (Sb ₄ Ph ₄) ₂ (<i>PiPr</i> ₃) ₄] (10) und [Ag(<i>PiPr</i> ₃) ₂ NO ₃] (11).....	60
Die Molekülstruktur von [Ag ₄ (Sb ₄ Ph ₄) ₂ (PPhEt ₂) ₄] (12).....	62
Die Molekülstruktur von [Ag ₄ (Sb ₆ Ph ₆) ₂ (<i>PnBu</i> ₃) ₄] (13).....	64
Die Molekülstruktur von [Ag ₁₄ (SbPh) ₆ (<i>PnPr</i> ₃) ₈ Cl ₂] (14).....	66
3.5. Reaktionsverhalten von Au(I)-Salzen gegenüber silylierten Stibanen.....	69
3.5.1. Reaktionsverhalten von [AuCl(PEt ₃)] gegenüber Ph ₂ Sb(SiMe ₃)/PhSb(SiMe ₃) ₂	69
4. EXPERIMENTELLER TEIL.....	73
4.1. Untersuchungsmethoden.....	73
4.1.1. Arbeitstechniken.....	73

4.1.2.	Startmaterialien und Lösungsmittel.....	73
4.1.3.	Maßlösung	74
4.1.4.	Spektroskopie	74
4.2.	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	75
4.2.1.	Reinigung von CuCl.....	75
4.2.2.	Darstellung von CuOAc.....	75
4.2.3.	Darstellung von [AuCl(PEt ₃)]	76
4.2.4.	Darstellung von Sb(SiMe ₃) ₃ bzw. Sb(SiEt ₃) ₃	77
4.2.5.	Darstellung von PEt ₃ bzw. PiPr ₃	78
4.2.6.	Darstellung von PPhEt ₂	79
4.2.7.	Darstellung von PhSbCl ₂	80
4.2.8.	Darstellung von PhSb(SiMe ₃) ₂	81
4.3.	Darstellung antimonverbrückter Kupfercluster.....	82
4.3.1.	Darstellung von [Cu ₁₂ (PiPr ₃) ₆ {Sb(SiMe ₃) ₆] (1).....	82
4.3.2.	Darstellung von [Cu ₄₅ Sb ₁₆ (PEt ₂ Me) ₁₆] (2).....	82
4.3.3.	Darstellung von [Cu ₄₅ Sb ₁₆ (PEt ₃) ₁₆] (3).....	82
4.3.4.	Darstellung von [Cu ₂₈ Sb ₁₂ (PEt ₃) ₁₂ {Sb(SiMe ₃) ₂ } ₂] (4).....	83
4.3.5.	Darstellung von [Cu ₂₈ Sb ₁₂ (PPhEt ₂) ₁₄ Cl ₂] (5) · 2Et ₂ O	83
4.3.6.	Darstellung von [Cu ₆ Sb ₆ (PPhEt ₂) ₆] (6) · 2thf	83
4.3.7.	Darstellung von [Cu ₆ Sb ₆ (PPh ₃) ₆] (7) · 2thf	84
4.3.8.	Darstellung von [Cu ₂₈ Sb ₁₂ (PEt ₃) ₁₂][{Sb(SiEt ₃) ₄ {Cu(PEt ₃)}}] (8)	84
4.4.	Darstellung antimonverbrückter Silbercluster	85
4.4.1.	Darstellung von [Ag ₁₂ {Sb(SiMe ₃) ₆ (PiPr ₃) ₆] (9)	85
4.4.2.	Darstellung von [Ag ₄ (Sb ₄ Ph ₄) ₂ (PiPr ₃) ₄] (10) und [Ag(PiPr ₃) ₂ NO ₃] (11).....	85
4.4.3.	Darstellung von [Ag ₄ (Sb ₄ Ph ₄) ₂ (PPhEt ₂) ₄] (12) · 2Et ₂ O	85
4.4.4.	Darstellung von [Ag ₄ (Sb ₆ Ph ₆) ₂ (PnBu ₃) ₄] (13).....	86
4.4.5.	Darstellung von [Ag ₁₄ (SbPh) ₆ (PnPr ₃) ₈ Cl ₂] (14)	86
4.5.	Darstellung antimonverbrückter Goldcluster.....	87
4.5.1.	Darstellung von [Au ₈ (SbPh) ₂ (SbPh ₂) ₄ (PEt ₃) ₆] (15) · 16CH ₂ Cl ₂	87
5.	KRISTALLSTRUKTURUNTERSUCHUNGEN	88
5.1.	Datensammlung und Verfeinerung	88
5.2.	Kristallographische Daten	90
5.2.1.	[Cu ₁₂ (PiPr ₃) ₆ {Sb(SiMe ₃) ₆] (1).....	90
5.2.2.	[Cu ₄₅ Sb ₁₆ (PEt ₂ Me) ₁₆] (2).....	91
5.2.3.	[Cu ₄₅ Sb ₁₆ (PEt ₃) ₁₆] (3).....	92
5.2.4.	[Cu ₂₈ Sb ₁₂ (PEt ₃) ₁₂ {Sb(SiMe ₃) ₂ } ₂] (4) · Et ₂ O	93
5.2.5.	[Cu ₂₈ Sb ₁₂ (PPhEt ₂) ₁₄ Cl ₂] (5) · 2Et ₂ O	94
5.2.6.	[Cu ₆ Sb ₆ (PPhEt ₂) ₆] (6) · 2thf	95
5.2.7.	[Cu ₆ Sb ₆ (PPh ₃) ₆] (7) · 8thf	96
5.2.8.	[Cu ₂₈ Sb ₁₂ (PEt ₃) ₁₄][{Sb(SiEt ₃) ₄ {Cu(PEt ₃)}}] (8)	97

3.4.9.	[Ag ₁₂ {Sb(SiMe ₃) ₆ (PiPr ₃) ₆] (9)	98
5.2.10.	[Ag ₄ (Sb ₄ Ph ₄) ₂ (PiPr ₃) ₄] (10) ·2Et ₂ O	99
5.2.11.	[Ag(PiPr ₃) ₂ NO ₃] (11)	100
5.2.12.	[Ag ₄ (Sb ₄ Ph ₄) ₂ (PPhEt ₂) ₄] (12) ·2Et ₂ O	101
5.2.13.	[Ag ₄ (Sb ₆ Ph ₆) ₂ (PnBu ₃) ₄] (13)	102
5.2.14.	[Ag ₁₄ (SbPh) ₆ (PnPr ₃) ₈ Cl ₂] (14)	103
5.2.15.	[Au ₈ (SbPh) ₂ (SbPh ₂) ₄ (PEt ₃) ₆] (15) ·16CH ₂ Cl ₂	104
6.	ZUSAMMENFASSUNG	105
7.	ANHANG	109
7.1.	Nummerierung der synthetisierten Verbindungen	109
7.2.	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	110
7.2.1.	Allgemeine Abkürzungen	110
7.2.2.	NMR-Spektroskopie	111
7.2.3.	IR-Spektroskopie	111
7.3.	Literaturverzeichnis	112

1. Einleitung

1.1. Allgemeine Betrachtungen zu nanoskaligen Materialien

Die Entwicklung neuer Werkstoffe und Substanzklassen ist nach wie vor Gegenstand der aktuellen Forschung. Dabei spielt seit etwa einem Jahrzehnt auch die Herstellung und Entwicklung nanoskaliger Materialien eine zunehmend große Rolle.^[1,2] Physikalische Eigenschaften dieser Substanzklasse werden gewöhnlich nicht mehr von den makroskopischen Eigenschaften der Festkörperphase bestimmt, sondern ergeben sich aus dem besonderen Umstand, das sich ein großer Anteil der Atome an der Oberfläche von nanoskopischen Materialien befindet. Es treten Größenquantisierungseffekte auf,^[3-6] die man sich z. B. in der Halbleitertechnik^[7,8] zunutze macht. Verschiedene Methoden wurden zur Darstellung nanoskaliger Partikel definierter Größe entwickelt, um deren größenabhängige Eigenschaften zu untersuchen und zu verstehen. Münzmetall-Nanocluster lassen sich beispielsweise mit Hilfe von Laserablation^[9,10] oder Massenspektrometrie^[11-15] in der Gasphase erzeugen. Die Darstellung in Lösung ist ebenfalls möglich, was bereits 1982 von *Henglein et al.* mit der Synthese kolloidaler CdS-Nanopartikel mit Größenquantisierungseffekten aus $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ und Na_2S in H_2O gezeigt werden konnte.^[16] *Dance et al.* gelang noch im selben Jahr die Darstellung und strukturelle Aufklärung von $[\text{Me}_4\text{N}]_4[\text{S}_4\text{Cd}_{10}(\text{SPh})_{16}]$ aus der Reaktion von $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Cd}_4(\text{SPh})_{10}]$ mit S_8 .^[17] Um Größenquantisierungseffekte sinnvoll nutzen zu können, ist die einheitliche Größe der Nanopartikel (Monodispersität) sehr wichtig. Unter anderem lassen sich nanoskalige Materialien definierter Größe über die Methode der ligandengeschützten Clustersynthese herstellen. Dabei unterbinden zugesetzte Liganden das beliebige Wachstum eines Metallclusters oder eines nanoskopischen Partikels. *Brus et al.* stellten nach dieser Methode CdSe/ZnS-Cluster dar, deren Clusterkern von einer schützenden organischen Hülle umgeben wird.^[18] Einen Meilenstein in der Entwicklung von monodispersen, nanoskaligen II-VI-Halbleitermaterialien stellen die Untersuchungen von *Bawendi et al.* dar, die den über den sogenannten TOP/TOPO-Ansatz (TOP = Trioctylphosphan, TOPO = Trioctylphosphanoxid) monodisperse, nanoskalige Partikel synthetisierten.^[19] Dieser Ansatz, auch *core-shell approach* genannt, ist bis heute Gegenstand aktueller Forschung.^[20-23] Über die Methode der ligandengeschützten Clustersynthese konnten in der Vergangenheit eine Vielzahl von Hauptgruppenelementcluster bzw. Übergangsmetall-Hauptgruppenelement-Cluster dargestellt werden. Dabei weisen

insbesondere Münzmetall-Gruppe 16-Verbindungen interessante optische Eigenschaften auf.
[24- 30]

1.2. Pnicogenverbrückte Münzmetallverbindungen

Im Gegensatz zu chalkogenverbrückten Münzmetall-Clustern^[31- 41] sind pnicogenverbrückte Münzmetall-Cluster in geringerer Zahl und Größe bekannt. Es soll in den folgenden Abschnitten daher ein Überblick über die wichtigsten Verbindungen gegeben werden.

1.2.1. Pnicogenverbrückte Kupferverbindungen

Stickstoffverbrückte-Münzmetall-Verbindungen sind aufgrund der fehlenden $M \rightarrow N-\pi$ -Rückbindung ($M =$ Münzmetall) bzw. der starken $N-Si$ -Bindung^[42] nur in begrenzter Anzahl vorhanden. Die Darstellung dieser Verbindungen kann über eine Metallmetathese entsprechender lithierter Stickstoffderivate mit Metallsalzen verlaufen oder über die Reaktion von reaktiven stannylierten Stickstoffderivaten mit Münzmetallen.^[43] 1984 gelang es *Power et al.* zum ersten Mal, einen vierkernigen dialkylamidoverbrückten Cu-Komplex $[(CuNEt_2)_4]$ durch die Reaktion von lithiertem Diethylamin mit CuBr darzustellen.^[44] Weiterhin zeigten *Gambarotta et al.*, dass die Bildung vierkerniger Komplexe des Typs $[(CuNR_2)_4]$ unabhängig von der Art des eingesetzten Alkylrestes R bevorzugt ist.^[45] Durch den Einsatz von Phosphoraniminato-Liganden $[NPR_3]^-$ konnten Cu- und Ag-Komplexe mit kubischer Molekülstruktur zugänglich gemacht werden.^[46] Im Jahre 1996 konnte erstmalig ein imidoverbrückter Cu-Komplex, $[Li(thf)_4]_4[Cu_{24}(NPh)_{14}]$ (Abb. 1.1) mit Hilfe der dilithiierten Spezies Li_2NPh dargestellt werden.^[47]

Beispiele für weitere, über diesen Syntheseweg dargestellte, Verbindungen sind die imidoverbrückten Cu-Komplexe $[Li(dme)_3]_4[Cu_{18}(NPh)_{11}]$ und $[Li(dme)_3]_3[Li(dme)_2][Cu_{12}(NPh)_8]$.^[48,49]

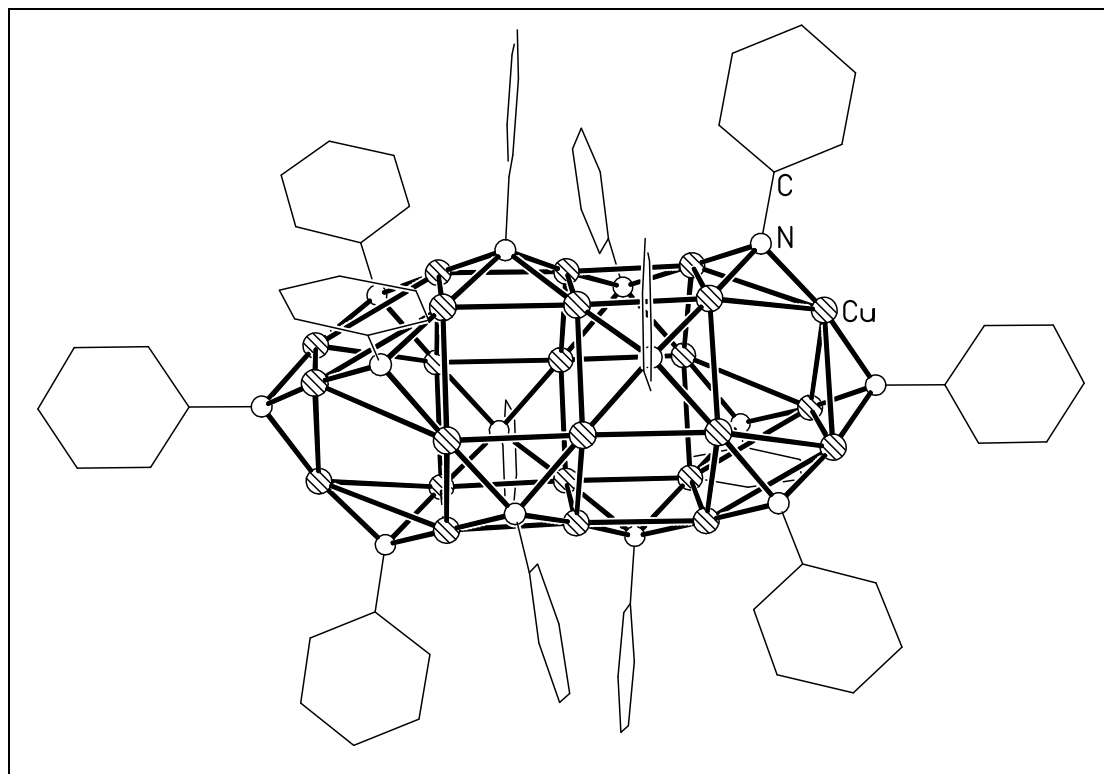


Abbildung 1.1: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{24}(\text{NPh})_{14}]^{4+}$ im Kristall (ohne H-Atome).

Liganden schwererer Gruppe 15 Elemente sind im Gegensatz zu Stickstoff nicht nur σ -Donorliganden, sondern sie besitzen als Liganden in Metallkomplexen auch π -Akzeptor-Charakter. Dies erklärt die Tatsache, dass sich gerade schwerere Gruppe 15 Elemente dazu eignen, elektronenreiche Übergangsmetallatome zu verbrücken. Diese Einsicht spiegelt sich in der großen Strukturvielfalt der phosphorverbrückten Münzmetallcluster wieder. Bei Reaktionen mit silylierten Derivaten des Phosphors konnte die bislang größte pnico-genverbrückte Münzmetall-Verbindung $[\text{Cu}_{96}\text{P}_{30}(\text{P}\{\text{SiMe}_3\}_2)_6(\text{PEt}_3)_{18}]^{[50]}$ isoliert werden. Mit dieser Substanz ist bereits eine Teilchengröße erreicht, bei der man Strukturmerkmale von Verbindungen aus dem Phasendiagramm des Cu-P-Systems erwarten könnte. Mit einem Cu:P-Verhältnis von fast 3:1 in dieser Verbindung lässt sich tatsächlich ein Bezug zur Struktur von Cu_3P in der Festkörperphase herstellen.^[51,52] Cu_3P ist aus einer Stapelfolge von Cu- und P-Atomen aufgebaut, die man auch als Anordnung unterschiedlich zusammengesetzter Schichten beschreiben kann. Daraus ergibt sich die Koordinationszahl 11 für die P^{3-} -Anionen. Auch bezüglich der Koordinationszahl der Kupferatome lassen sich in $[\text{Cu}_{96}\text{P}_{30}(\text{P}\{\text{SiMe}_3\}_2)_6(\text{PEt}_3)_{18}]$ Parallelen zum Aufbau der Festkörperphase Cu_3P erkennen.^[50] Werden Cu-P-Verbindungen von $[\text{PR}_2]^-$ - oder $[\text{PR}_2]^{2-}$ -Anionen (R = organische Reste) verbrückt, erhält man kleinere Cu-P-Komplexe, wie z.B. $[\text{Cu}_4(\text{PPh}_2)_4(\text{PPh}_2)_4]$, $[\text{Cu}_{12}(\text{PPh})_6(\text{PPh}_3)_6]$ und $[\text{Cu}_{14}(\text{PPh})_6\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_8]$ (Abbildung 1.2).^[53] Ein Grund hierfür ist

der sterische Anspruch der $[\text{PR}_2]^-$ - und $[\text{PR}]^{2-}$ -Liganden und der daraus resultierende kleinere Verbrückungsgrad im Gegensatz zu P^{3-} -Liganden.^[54]

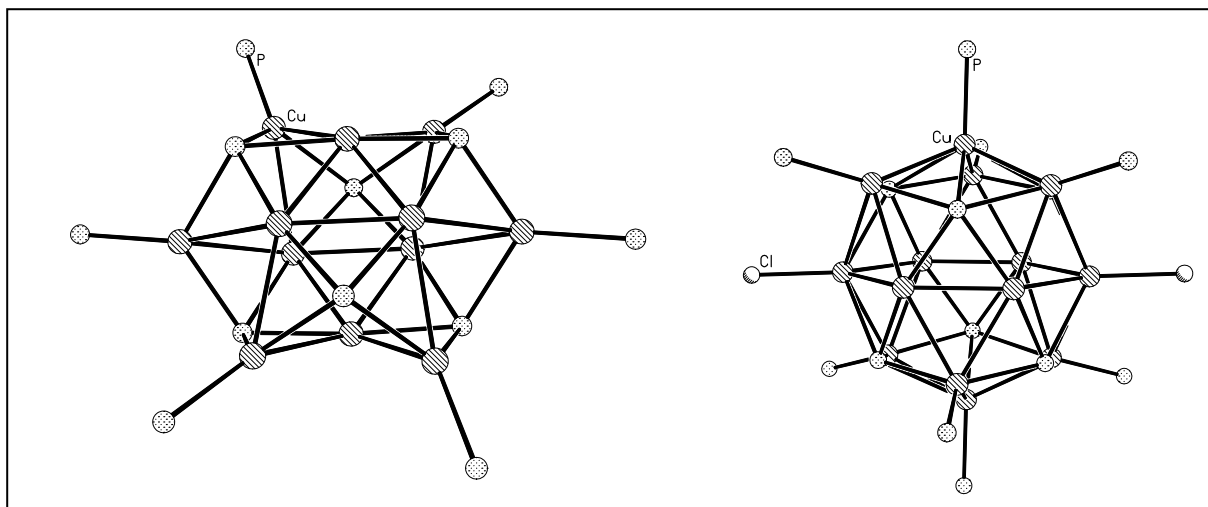


Abbildung 1.2: Molekülstrukturen von $[\text{Cu}_{12}(\text{PPh})_6(\text{PPh}_3)_6]$ (links) und $[\text{Cu}_{14}(\text{PPh})_6\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)_8]$ (rechts) im Kristall (ohne Ph- und Me-Gruppen).

Mit dem höheren Homologen Arsen können ebenfalls Cu-Pnicogen-Verbindungen dargestellt werden, wobei die strukturelle Vielfalt, aufgrund der zunehmenden synthetischen Schwierigkeiten, bei den höheren Homologen im Vergleich zu den Cu-P-Verbindungen abnimmt. Häufig treten isostrukturelle Verbindungen oder von den Cu-P-Clustern bekannte Struktur motive auf. Hier sind z.B. die Cu-As-Verbindungen $[\text{Cu}_{12}(\text{AsPh})_6(\text{PPh}_3)_6]$, $[\text{Cu}_{14}(\text{AsPh})_6\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_8]$ ($\text{R}_3 = \text{Et}_3, \text{Me}^n\text{Pr}_2$) und die isostrukturellen Verbindungen $[\text{Cu}_4(\text{As}_4\text{Ph}_4)_2(\text{PEt}_3)_4]$, $[\text{Cu}_4(\text{As}_4\text{Ph}_4)_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_4]$ und $[\text{Cu}_4(\text{As}_4\text{Ph}_4)_2(\text{PMe}^n\text{Pr}_2)_4]$ zu erwähnen.^[55] $[\text{As}_4\text{Ph}_4]^{2-}$ -Ketten in $[\text{Cu}_4(\text{As}_4\text{Ph}_4)_2(\text{PR}_3)_4]$ ($\text{R}_3 = \text{Et}_3, ^n\text{Pr}_3, \text{Me}^n\text{Pr}_2$) werden im Verlauf der Reaktion über eine oxidative As-As-Bindungs knüpfung gebildet. (Abbildung 1.3).

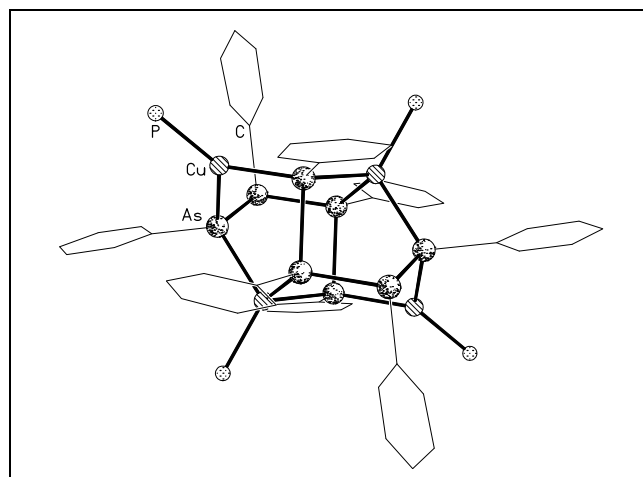


Abbildung 1.3: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_4(\text{As}_4\text{Ph}_4)_2(\text{PR}_3)_4]$ im Kristall (ohne R-Gruppen).

Ähnlich wie bei Phosphid-Liganden kann die Verbrückung der Cu-Atome auch durch As^{3-} -Anionen zu größeren Cu-As-Clustern führen, wie beispielsweise im Falle der Cu-As-Verbindung $[\text{Cu}_{32}\text{As}_{10}(\text{dppm})_8]^{[56]}$ (dppm = *Bis*-(diphenylphosphino)-methan) (Abbildung 1.4). Bei $[\text{Cu}_{32}\text{As}_{10}(\text{dppm})_8]$ handelt es sich um eine formal gemischtvalente Spezies mit Cu-Atomen in den Oxidationsstufen 0 bzw. +I. Bereits in den strukturell ähnlichen Cu-Te-Verbindungen konnten gemischtvalente Oxidationsstufen der Cu-Atome beobachtet werden.^[57-59] Quantenchemische Bandstrukturechnungen zeigen jedoch, dass ein Elektronenpaar über den gesamten Cluster delokalisiert ist und nicht mehr zwischen Cu in den Oxidationsstufen 0 und +1 unterschieden werden kann.^[56] Da die Elektronegativitätsunterschiede zwischen Kupfer und Arsen gering sind,^[60,61] weist dieser Komplex eine nicht-stöchiometrische Zusammensetzung auf, wie sie auch in der binären Phase $\beta\text{-Cu}_3\text{As}$ auftritt.^[62]

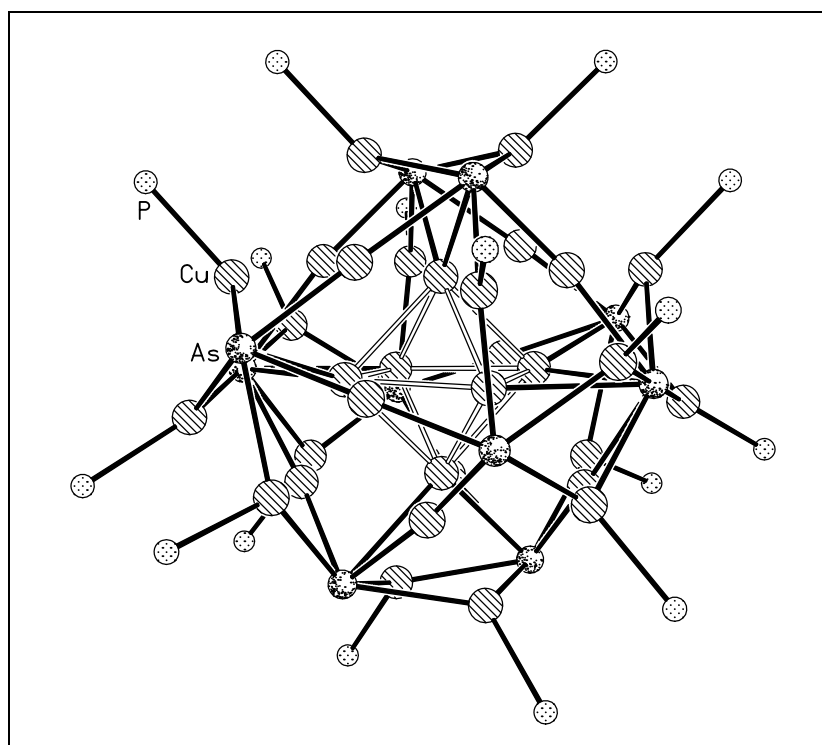


Abbildung 1.4: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{32}\text{As}_{10}(\text{dppm})_8]$ im Kristall (ohne Ph- und Methylengruppen).

Damit repräsentiert diese Verbindung das erste Beispiel für neuartige Cu-Gruppe 15-Spezies, die nicht mehr mit formaler Ladungszuordnung beschrieben werden können, und somit von den zuvor beschriebenen „klassischen“ Cu-Pnicogen-Clustern zu unterscheiden sind.

Für antimonverbrückte Cu-Cluster existieren nur wenige Beispiele. Yamada *et al.* untersuchte Cluster-Kationen, die in der Gasphase durch Aggregation erzeugt werden. Dabei entstehen

„nackte“ Cluster-Kationen des Typs Cu_nSb_m^+ , wobei Cluster mit der Zusammensetzung $n:m$ entstehen, die dem *Jellium*-Schalen-Modell entsprechen.^[63-70] Nachdem *Cowley et al.* 1989 mit der Darstellung von $[\text{Mes}_2\text{SbCu}(\text{PMe}_3)_2]_2$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Trimethylphenyl-}$) über eine Metathesereaktion zum ersten Mal einen Syntheseweg zugänglich machten,^[71] konnte erst im Jahre 2002 eine weitere Cu-Sb-Verbindung synthetisiert werden.^[72] Die Verbindung $[\text{Cu}_{10}(\text{Sb}_3)_2(\text{SbSiMe}_3)_2(\text{dppm})_6]$ zeigt ein interessantes Strukturmotiv, in dem zwei *Zintl*-artige $[\text{Sb}_3]^{3-}$ -Dreiecke als Brücken zwischen Cu-Atomen dienen (Abbildung 1.5).

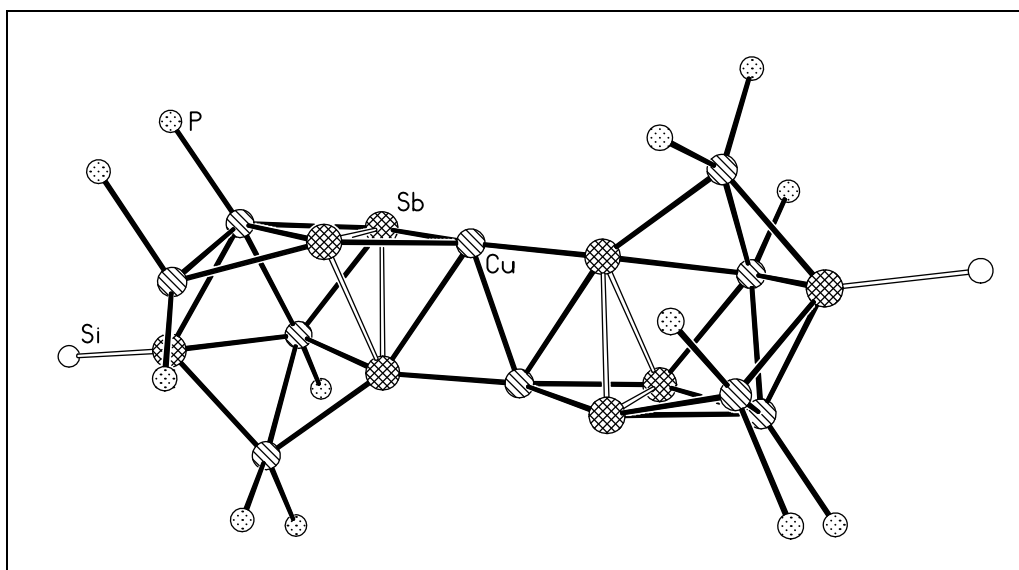


Abbildung 1.5: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{10}(\text{Sb}_3)_2(\text{SbSiMe}_3)_2(\text{dppm})_6]$ im Kristall (ohne Ph-, Me- und Methylengruppen).

Weitere Beispiele sind $[\text{Cu}_{17}\text{Sb}_8(\text{dppm})_7]$ und $[\text{Cu}_{20}\text{Sb}_{10}(\text{PCy}_3)_8]$ die, wie bereits $[\text{Cu}_{32}\text{As}_{10}(\text{dppm})_8]$, als gemischtvalente Kupferspezies beschrieben werden können, wenn man von neutralen Verbindungen ausgeht und Antimon die Ladung -3 zugeordnet wird. Es ist jedoch nicht möglich, den Kupferatomen in diesen Verbindungen konkrete Oxidationsstufen zuzuordnen und man muss davon ausgehen, dass die Elektronen delokalisiert sind. Dafür spricht das Absorptionsspektrum, in dem für Cu(II) typische Charge-Transfer-Banden bzw. Absorptionsmaxima auftreten.^[57,73]

Magnetische Suszeptibilitätsmessungen haben gezeigt, dass die Cu-Sb-Verbindung $[\text{Cu}_{20}\text{Sb}_{10}(\text{PCy}_3)_8]$ (Abbildung 1.6) einen diamagnetischen Grundzustand ($\chi_{\text{average}} = -0.003$ emu/mol) aufweist. DFT-Rechnungen an einem Komplex mit gleichem Schweratomgerüst, in dem die Phosphan-Liganden durch PMe_3 ersetzt wurden, ergeben ähnliche strukturelle Parameter. Die aus DFT-Rechnungen erhaltene, elektronische Struktur ist in Übereinstimmung mit den Suszeptibilitätsmessungen. Danach liegt ein Singulett-

Grundzustand vor. Diese Untersuchungen und Berechnungen zeigen, dass das Konzept der formalen Ladungstrennung nicht bei Cu-Sb-Cluster angewendet werden kann. Man muss, auch als Folge der geringen Elektronegativitätsunterschiede zwischen Kupfer und Antimon,^[60,61] von molekularen Ausschnitten aus Cu-Sb-Legierungen ausgehen.^[73]

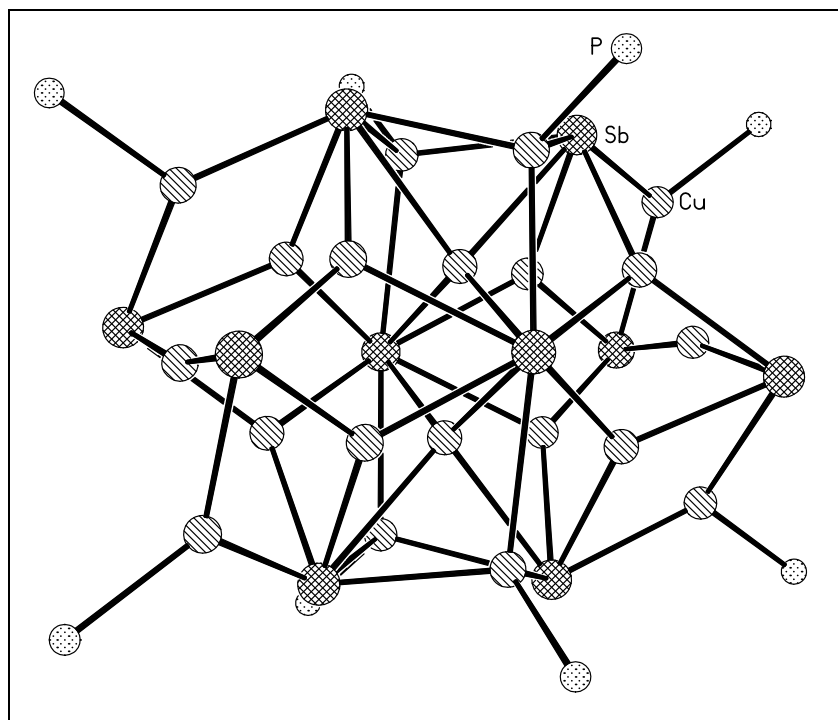


Abbildung 1.6: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{20}\text{Sb}_{10}(\text{PCy}_3)_8]$ im Kristall (ohne Cy-Gruppen).

Die Darstellung von Cu-E-Verbindungen ($E = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) ist wegen der in dieser Reihenfolge geringer werdenden Cu-E-Bindungsenergie für Bismut am schwierigsten. Die bisher einzige Cu-Bi-Verbindung mit einer Cu-Bi-Bindung ist der äußerst temperaturempfindliche Komplex $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{BiCu}(\text{PMe}_3)_3]$, der bereits bei Temperaturen über $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zerfällt (Abbildung 1.7).^[74]

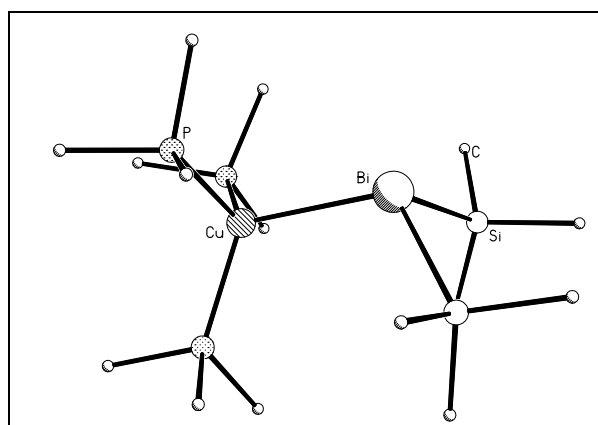


Abbildung 1.7: Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{BiCu}(\text{PMe}_3)_3]$ im Kristall (ohne H-Atome).

1.2.2. Pnicogenverbrückte Silberverbindungen

Ein großes Problem bei der Darstellung von Gruppe 15 verbrückten Silberverbindungen ist das hohe Oxidationsvermögen von Ag(I)-Salzen, die meist zu elementarem Silber reduziert werden. Ag-N-Komplexe sind deshalb kaum bekannt. Ein interessanter Vertreter dieser Klasse ist die Ag-N-Verbindung $[\{\text{Ag}(\text{NH}_2t\text{Bu})_2\}_4][\{\text{Ag}(\text{NH}_2t\text{Bu})(t\text{BuN}=\text{CHCH}_3)\}_2][\text{Ag}_{12}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_{14}]$, die bei der Reaktion von Silbertrifluoracetat mit LiNH_2tBu entsteht. Die Verbindung enthält als zentrale Einheit zwei miteinander verbundene $[\text{Ag}_6]^{4+}$ -Oktaeder (Abbildung 1.8) und weist interessante elektronische Eigenschaften auf.^[75]

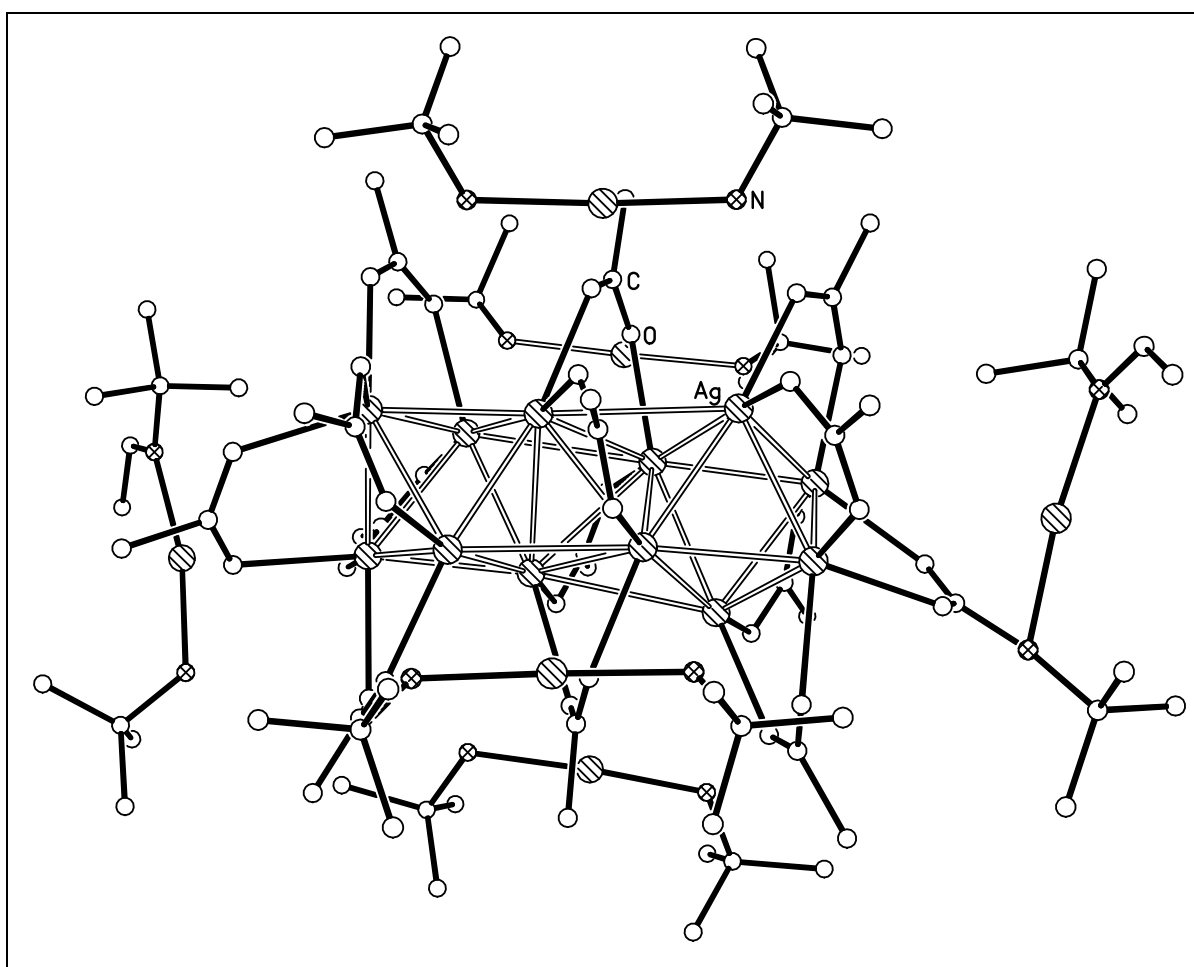


Abbildung 1.8: Molekülstruktur von $[\{\text{Ag}(\text{NH}_2t\text{Bu})_2\}_4][\{\text{Ag}(\text{NH}_2t\text{Bu})(t\text{BuN}=\text{CHCH}_3)\}_2][\text{Ag}_{12}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_{14}]$ im Kristall (ohne F- und H-Atome).

Dagegen ist eine größere Anzahl von phosphorverbrückten Silberverbindungen bekannt. Bei Reaktionen von AgCl mit silylierten Phosphanen entstehen durch $[\text{PPh}_2]^-$ - bzw. $[\text{PPh}]^{2-}$ -Anionen verbrückte Ag-Cluster. Dabei führen Reaktionen mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)$ nur zu kleinen mehrkernigen Ringen bzw. eindimensionalen Strängen, da die verbrückende $[\text{Ph}_2\text{P}]^-$ -Einheit

einen großen Raumanpruch hat und dadurch die Bildung großer Cluster verhindert. Setzt man hingegen $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ als silyliertes Agens ein, so lassen sich größere Silbercluster mit verbrückenden $[\text{PPh}]^{2-}$ -Anionen darstellen.^[76,77] Nach diesem Prinzip konnten z.B. die Silbercluster $[\text{Ag}_{18}(\text{PPh})_8(\text{PhPSiMe}_3)_2(\text{PnPr}_3)_8]$ (Abbildung 1.9), $[\text{Ag}_{45}(\text{PPh})_{18}(\text{PhPSiMe}_3)_2\text{Cl}_7(\text{PnPr}_3)_{12}]$ und $[\text{Ag}_{50}(\text{PPh})_{20}\text{Cl}_7(\text{PnPr}_3)_{12}]$ erhalten werden.^[77]

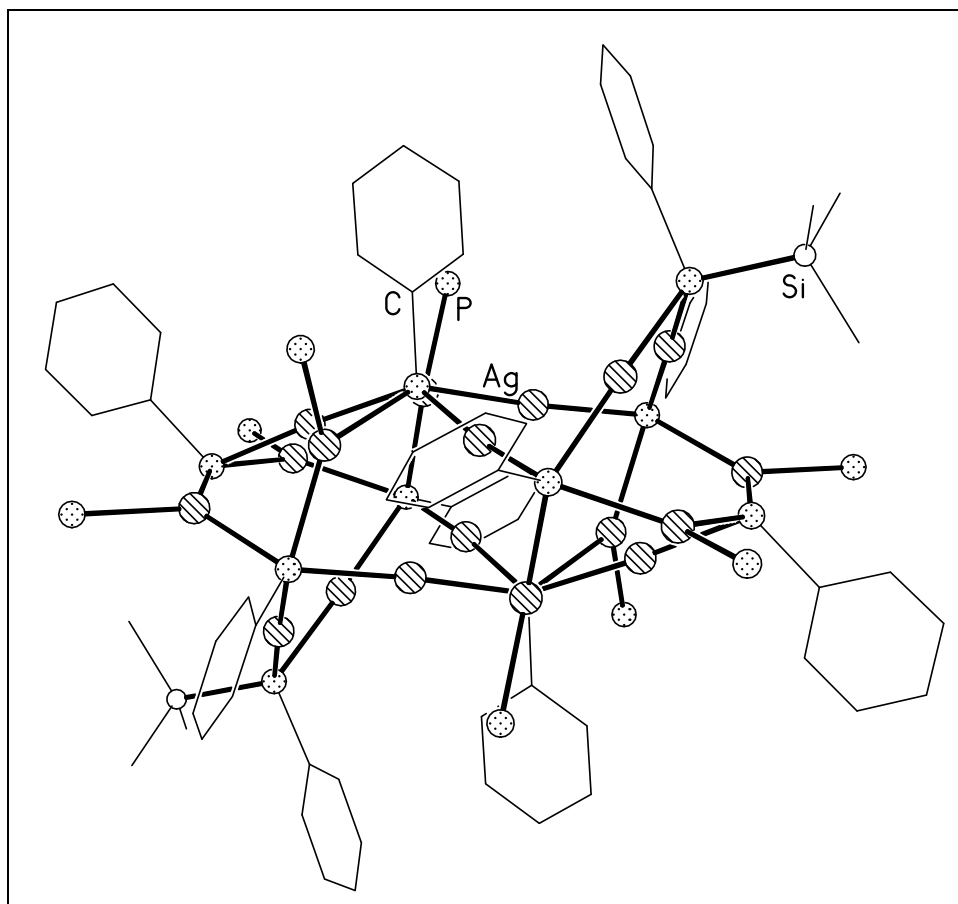


Abbildung 1.9: Molekülstruktur von $[\text{Ag}_{18}(\text{PPh})_8(\text{PhPSiMe}_3)_2(\text{PnPr}_3)_8]$ im Kristall (ohne *n*Pr-Gruppen und H-Atome).

Ebenso können bei dem höheren Homologen Arsen Reaktionen mit $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$ durchgeführt werden, um Cu-As-Verbindungen darzustellen. Dabei lassen sich z.B. isostrukturelle Cluster wie $[\text{Ag}_{14}(\text{AsPh})_6\text{Cl}_2(\text{PR}_3)_8]$ ($\text{PR}_3 = \text{PEt}_3, \text{PnPr}_2\text{Me}, \text{PnPr}_3$) und $[\text{Ag}_4(\text{As}_4\text{Ph}_4)_2(\text{PR}_3)_4]$ ($\text{PR}_3 = \text{PEt}_3, \text{PnPr}_3$) erhalten.^[78]

Für Silberverbindungen mit Antimon existieren nur wenige Ag-Komplexe die Stibane als Liganden enthalten. Die Wechselwirkung findet dabei zwischen Silber und dem freien Elektronenpaar des neutralen tertiären Stibans statt, wie beispielsweise bei $[\text{Ag}(\text{SbMe}_3)_4]\text{BF}_4$.^[79,80]

Silberverbindungen mit bismuthaltigen Liganden kennt man bisher nicht.

1.2.3. Pnicogenverbrückte Goldverbindungen

Goldkomplexe sind schon lange Zeit im Fokus des Interesses, wobei seit einigen Jahren vor allem katalytische und pharmazeutische Aspekte untersucht werden.^[81-85] Deshalb existiert auch großes Interesse an der Chemie der Gold-Phosphan- bzw. Gold-Chalkogen-Komplexe.^[24,38,86-90] Im Gegensatz zu der reichhaltigen Chemie der Gold-Phosphan-Komplexe sind kaum Beispiele für stickstoffverbrückte Au-Cluster bekannt.^[91] Dies liegt im Falle des Gold, im Gegensatz zu Kupfer und Silber, vermutlich vor allem an der Instabilität dieser Verbindungen, die von der Kombination einer harten Stickstoffbase mit einer weichen Lewisäure wie Gold herrührt.^[92] Beim Versuch Au-N-Verbindungen zu synthetisieren, können explosive Verbindungen, wie z.B. das bereits im Mittelalter bekannte sogenannte Knallgold, entstehen.^[93] Die wenigen Beispiele für stickstoffverbrückte Au-Cluster beschränken sich auf Dimere, Trimere oder Tetramere, wie beispielsweise $[(\text{CH}_3)_2\text{AuN}(\text{CH}_3)_2]_2$,^[94] $[(\text{CH}_3)_2\text{AuNH}_2]_3$ ^[94] und $[\{\text{Au}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}_4]$,^[91] wobei $[(\text{CH}_3)_2\text{AuN}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{AuNH}_2]_3$ die ersten, strukturell charakterisierten Amido-Komplexe darstellen, die Au(III) enthalten.

Phosphangeschützte Goldcluster zeigen eine bemerkenswert hohe Stabilität und Strukturvielfalt. Hierbei spielen aurophile Wechselwirkungen und Phosphor als weichere Base eine entscheidende Rolle. Schon in den späten 1960er Jahren konnten aggregierte Goldkomplexe durch tertiäre Phosphane stabilisiert werden,^[95] aber erst 1976 gelang es *Puddephatt et. al.* den ersten phosphanylverbrückten Au-Komplex des Typs $[\{\text{Au}(\text{PR}_2)\}_n]$ (R = org. Rest) darstellen.^[96] Daraufhin wurde auf diesem Gebiet bis heute intensiv geforscht. Ein Beispiel hierfür ist der durch $[\text{PPh}]^{2-}$ - und $[\text{P}_2\text{Ph}_2]^{2-}$ -Anionen verbrückte Au-Cluster $[\text{Au}_{12}(\text{PPh})_2(\text{P}_2\text{Ph}_2)_2(\text{dppm})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, der durch die Reaktion von $[(\text{AuCl})_2\text{dppm}]$ mit $\text{PhP}(\text{SiMe}_3)_2$ erhalten wurde.^[97] In $[\text{Au}_{11}(\text{S-4-NC}_5\text{H}_4)_3(\text{PPh}_3)_7]$ (Abbildung 1.10) wurde die Ligandenhülle durch Modifikation der tertiären Phosphane funktionalisiert, was in Zukunft möglicherweise die Fixierung der Goldcluster auf Oberflächen ermöglicht.^[98]

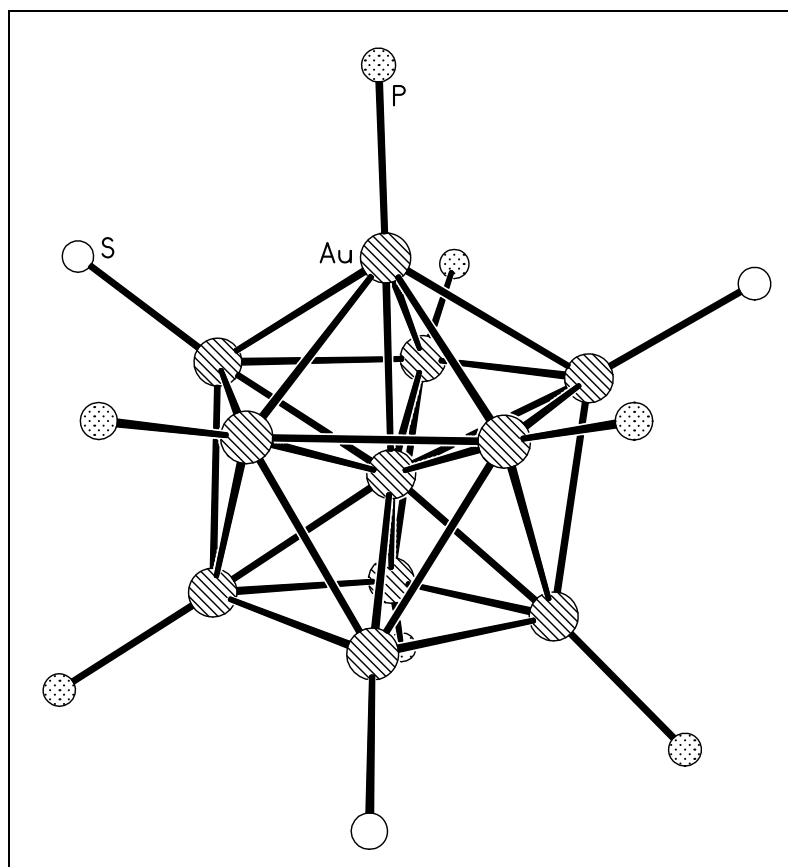


Abbildung 1.10: Molekülstruktur von $[\text{Au}_{11}(\text{S-4-NC}_5\text{H}_4)_3(\text{PPh}_3)_7]$ im Kristall (ohne Ph- und Py-Gruppen).

Verbindungen des generellen Typs $[\text{Au}_{11}(\text{PR}_3)_7\text{X}_3]$ ($\text{R} = \text{org. Rest}$, $\text{X} = \text{Halogen, CN, SCN}$) und anderer phosphanstabilsierter, subvalenter Goldverbindungen sind schon länger bekannt.^[99-106]

Arsinidenverbrückte Goldcluster, wie z.B. $[\text{Au}_{10}(\text{AsPh})_4(\text{PhAsSiMe}_3)_2(\text{P}n\text{Pr}_3)_6]$, erhält man bei der Umsetzung von $[\text{PMe}_3\text{AuCl}]$ und $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart tertiärer Phosphane, wobei PMe_3 quantitativ gegen die anderen eingesetzten tertiären Phosphane ausgetauscht wird.^[78] Bei der Umsetzung von Au-Komplexen des Typs $[(\text{AuCl})_2\{(\text{PPh}_2)_2\text{R}\}]$ ($\text{R} = \text{CH}_2, \text{C}_2\text{H}_4$) mit $n\text{PrAs}(\text{SiMe}_3)_2$ ohne zusätzliches tertiäres Phosphan entstehen die Verbindungen $[\text{Au}_{17}(\text{As}n\text{Pr})_6(\text{As}_2n\text{Pr}_2)(\text{dppm})_6]\text{Cl}_3$ und $[\text{Au}_{19}(\text{As}n\text{Pr})_8(\text{dppe})_8]\text{Cl}_3$.^[107]

Genauso wie im Falle der Cu-E- und Ag-E-Verbindungen ($\text{E} = \text{Sb, Bi}$) kennt man nur wenige Au(I)-Komplexe mit tertiären Liganden des Typs ER_3 ($\text{E} = \text{Sb, Bi}$; $\text{R} = \text{organischer Rest}$) für Antimon,^[108-110] aber keine für Bismuth.^[111] Erst kürzlich konnte ein Au(I)-Komplex $[\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2][\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$ mit einer $\text{Au}\cdots\text{Bi}$ -Wechselwirkung synthetisiert werden.^[112]

2. Aufgabenstellung

Es gibt nur wenige Beispiele für Cu-Sb-Cluster. Sie konnten durch die Reaktion von Cu(I)-Salzen mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ bzw. $\text{LiSb}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von ein- und zweizähligen Phosphanen erhalten werden. Diese Verbindungen können teilweise nicht mehr mit formaler Ladungszuordnung beschrieben werden, sondern müssen eher als Ausschnitte aus „molekularen Legierungen“ gesehen werden. Insofern ist der Vergleich mit intermetallischen Phasen mit gleichem Cu:Sb-Verhältnis interessant. Des Weiteren zeigt das Cu-Sb-Phasendiagramm eine Vielzahl von miteinander korrelierenden Phasen. Dies könnte auf eine große Anzahl von Strukturmotiven hindeuten, sowie auf die Darstellung von Verbindungen in jedem beliebigen Cu-Sb-Verhältnis.

Demzufolge sollen in der vorliegenden Arbeit Kupfer-Antimonide mit unterschiedlichen Strukturmotiven und verschiedenen Cu:Sb-Verhältnissen dargestellt und mit Hilfe von Röntgenstrukturanalyse, Massenspektrometrie und DFT-Rechnungen in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Ahlrichs charakterisiert werden. Der Ansatz diese Verbindungen als Ausschnitte aus molekularen Legierungen zu beschreiben soll in diesem Zusammenhang weiter untersucht werden. Folglich sollen anhand der erhaltenen Verbindungen auch thermogravimetrische Untersuchungen in Kombination mit Pulverdiffraktometrie durchgeführt werden, um zu untersuchen in welcher Weise Parallelen zu den entsprechenden Festkörperphasen der Cu-Sb-Legierungen mit gleichen Cu:Sb-Verhältnissen gefunden werden können.

Im Anschluss sollten Versuche unternommen werden, die ersten Ag-Sb-Verbindungen darzustellen, die Sb-Anionen enthalten. Dabei sollte festgestellt werden, in welcher Weise sich das unterschiedliche Koordinationverhalten von Silber gegenüber Kupfer auf die Struktur motive auswirkt und es soll ein Vergleich zu bekannten Ag-As-Verbindungen gezogen werden.

Aufgrund der interessanten optischen Eigenschaften bekannter Gold-Gruppe 15/16-Verbindungen sollte die Darstellung von bislang unbekanntem Au-Sb-Verbindungen untersucht werden. Durch das bevorzugte lineare Koordinationsverhalten und die aurophilen Wechselwirkungen von Gold sind neue, interessante Struktur motive zu erwarten.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Vorbemerkungen

Die Molekülstrukturen der vorgestellten Verbindungen in diesem Abschnitt wurden mit SHELXTL-97^[113] erstellt. Alle Polyederdarstellungen bzw. Raumerfüllungsmodelle wurden mit Diamond 3.0^[114] erstellt und gegebenenfalls mit POV-Ray^[115] nachbearbeitet. Zur Darstellung der Molekülstrukturen der Verbindungen wurde ein Kugel-Stab-Modell verwendet.

Den darzustellenden Elementen wird in dem Kugel-Stab-Modell ein bestimmtes Darstellungsmuster zugeordnet, in dem die jeweiligen Atome dieser Elemente zur besseren Identifizierung abgebildet werden (Tabelle 3.1). In den Polyederdarstellungen bzw. den Raumerfüllungsmodellen wird allen darzustellenden Elementen dasselbe unspezifische Muster zugeordnet.





	Münzmetalle
	Antimon
	Phosphor, Chlor, Silizium
	Kohlenstoff

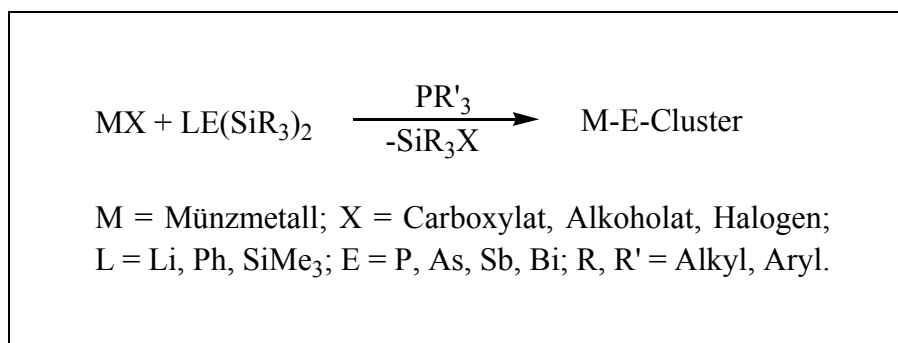
Tabelle 3.1: Legende der Darstellungsmuster der Elemente.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung von Wasserstoffatomen und auch gegebenenfalls von Kohlenstoffatomen in einigen Abbildungen verzichtet. Zur Hervorhebung geometrischer Verhältnisse, Polyeder und Strukturen können in manchen Abbildungen Verbindungslinien zwischen Atomen gezogen sein, die nicht unbedingt bindenden Wechselwirkungen zugeschrieben werden können.

Reaktionsgleichungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, müssen nicht zwangsläufig stöchiometrischen Gleichungen entsprechen, sondern stellen meist qualitativ die eingesetzten Edukte und die entstandenen Produkte dar.

3.2. Synthesekonzept

Zur Darstellung binärer Münzmetall-Antimonverbindungen werden silylierte Derivate des Antimon mit Münzmetallsalzen in Gegenwart tertiärer bzw. zweizähliger Phosphane umgesetzt. Dabei wird das Münzmetallsalz mit Hilfe des tertiären Phosphans zuerst als ein- bzw. zweikerniger Phosphan-Komplex in organischen Lösungsmitteln gelöst. Anschließend wird der Komplex mit einem silylierten Derivat des Antimon unter Abspaltung einer Silan- bzw. Silylethereinheit zur Reaktion gebracht. Die Triebkraft der Reaktion ist das thermodynamisch stabile Abspaltungsprodukt (Schema 3.1). Diese Abspaltungsprodukte sind in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, wodurch die Kristallisation nicht behindert wird.



Schema 3.1: Darstellungsmethode für Münzmetall-Gruppe 15-Verbindungen.

Durch Variation der Reaktionsbedingungen kann die Größe der Clusterverbindungen beeinflusst werden. Die einzelnen Parameter Reaktionstemperatur, Temperaturgradient, Lösungsmittel und der sterische Anspruch des eingesetzten Phosphanes können unabhängig voneinander variiert werden, um die Clusterbildung, die Molekülgröße und die Bildung der Kristalle zu beeinflussen. Der Einfluß der verschiedenen Reaktionsparameter bei prinzipiell gleichen Edukten wurde in der Vergangenheit eingehend untersucht.^[50,53-56,72,76-78] Dem sterischen Anspruch des eingesetzten Phosphan-Liganden kann ein sehr großer Einfluss zugesprochen werden. Als Orientierungswert für diesen Anspruch lässt sich der Tolmansche Kegelwinkel heranziehen.^[116] Man beschreibt damit den Winkel von dem Zentrum des koordinierten Metallatoms zu den organischen Resten des Liganden.

Die Phosphan-Liganden nehmen nicht nur Einfluss auf die Löslichkeit des Münzmetallkomplexes, sondern auch auf den Endpunkt der Reaktion und somit auf die Kristallisation. Die Ligandenhülle verhindert die Clusterkondensation zu größeren Aggregaten und die Weiterreaktion zu binären Festkörperphasen. Sobald das

Löslichkeitsprodukt in dem Reaktionsgemisch überschritten ist, fällt das Produkt in definierter Größe aus. Damit wird die Monodispersität gewährleistet. Die Reaktionsbedingungen müssen so gewählt werden, dass die Produktausfällung in einer Kristallisation stattfindet.

Die Löslichkeit hängt auch von dem eingesetzten Metallsalz $M(I)X$ ab. Während $M(I)$ -chlorid in organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist, sind z.B. $CuOtBu$ oder Silbertrifluoracetat auch ohne Phosphan-Liganden sehr gut löslich. Das Anion des Metallsalzes spielt auch eine Rolle bei der Reaktion. Durch Variation des Anions kann die Stabilität des Abspaltungsproduktes unterschiedlich sein und somit auch die Triebkraft der Reaktion.

Die Münzmetallsalze haben im Allgemeinen ein sehr hohes Oxidationspotential. Da die silylierten Antimonderivate stark oxidationsempfindlich sind, muss durch Wahl der Konzentrationen der einzelnen Reaktanden und insbesondere durch den Zusatz des Phosphanes dieses Potential beeinflusst werden, um nicht die binären Münzmetallantimonphasen bzw. die reinen Metalle zu erhalten.

3.3. Reaktionsverhalten von Cu(I)-Salzen mit silylierten Sb-Derivaten

Wie schon in der Einleitung erwähnt konnten die Cu-Sb-Cluster $[\text{Cu}_{10}(\text{Sb}_3)_2(\text{SbSiMe}_3)_2(\text{dppm})_6]$, $[\text{Cu}_{17}\text{Sb}_8(\text{dppm})_7]$ und $[\text{Cu}_{20}\text{Sb}_{10}(\text{PCy}_3)_8]$ [dppm = 1,2-Bis-(diphenylphosphino)methane, Cy = cyclohexyl] durch die Umsetzung von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ mit Cu(I)-Salzen in Gegenwart tertiärer Phosphane erhalten werden.^[72,73] Das unterschiedliche Verhältnis von Cu:Sb in diesen Verbindungen deutete zunächst auf das Vorliegen von Cu-Atomen in den Oxidationsstufen 0, +I oder +II hin. UV/Vis Spektren und Untersuchungen zum magnetischen Verhalten dieser Verbindungen liefern jedoch keine Anhaltspunkte für gemischtvalente Verbindungen und deuten darauf hin, dass die Verbindungen als Phosphan-stabilisierte molekulare Ausschnitte aus Cu-Sb-Legierungen beschrieben werden können. Obwohl die Darstellung der Verbindungen bei tiefen Temperaturen erfolgte, könnten die erhaltenen Verbindungen bezüglich des Cu/Sb-Gehaltes in verschiedene Bereiche des Phasendiagramms eingeordnet werden. Auf diese Weise lässt sich eventuell eine Aussage über die Strukturvielfalt des entsprechenden Systems in der Clustersynthese machen. Das Cu-Sb-Phasendiagramm ist in Abbildung 3.1 dargestellt.^[117]

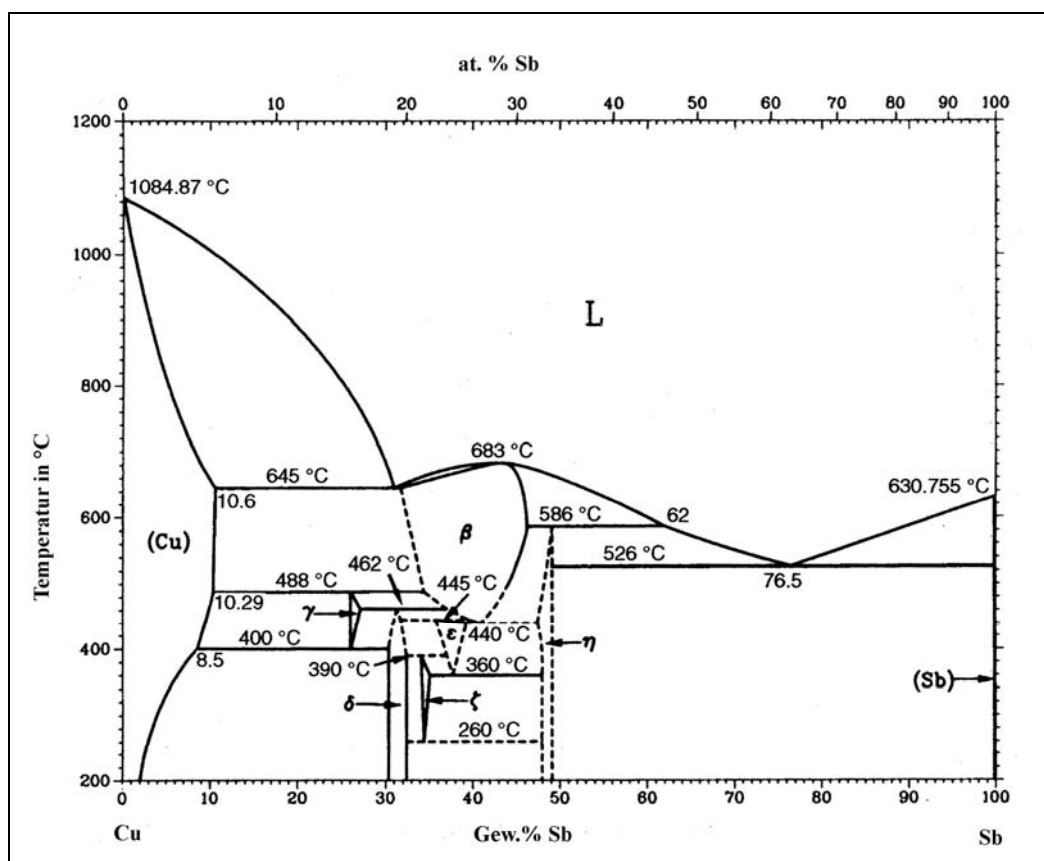


Abbildung 3.1: Das Cu-Sb-Phasendiagramm.

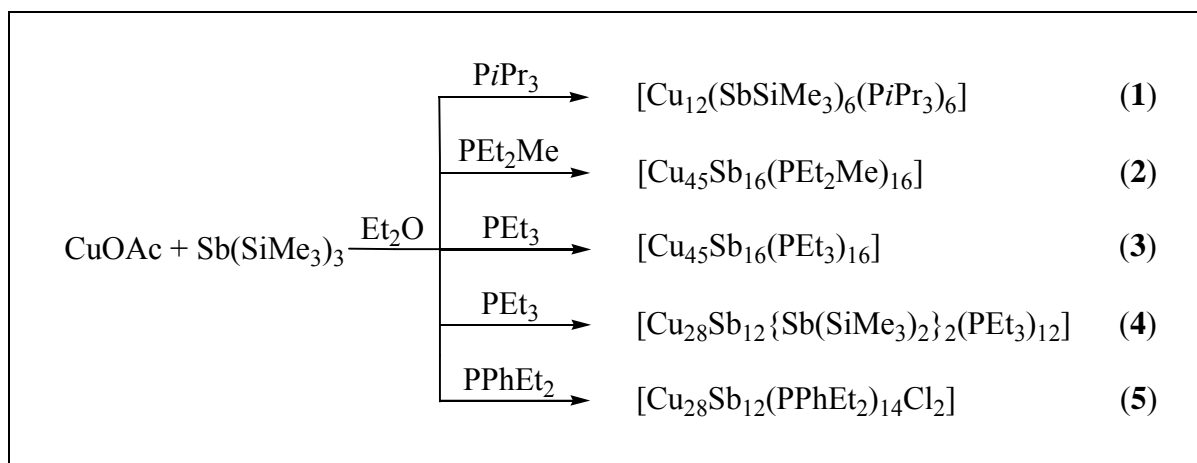
Das Phasendiagramm beginnt erst bei 200 °C, da Phasenumwandlungen in Legierungen meist erst bei höheren Temperaturen auftreten. In unteren Temperaturregionen ist keine Phasenänderung mehr zu erwarten. Im Bereich von 25 Gew. % und 50 Gew. % Antimon ist eine große Anzahl verschiedener Phasen zu erkennen, die z.B. durch unterschiedliche Wahl der Temperatur (Tempern) ineinander überführbar sind.^[118]

Auf dem Weg zur selektiven Synthese und Korrelation der Eigenschaften molekularer Legierungen mit den Eigenschaften von Cu-Sb-Phasen ähnlicher Zusammensetzung wird die Darstellung einiger neuer Cu-Sb-Verbindungen beschrieben. Die Strukturen der Komplexe wurden durch Einkristallstrukturanalyse bestimmt und die Ergebnisse mit Strukturparametern aus berechneten Strukturen verglichen.

Die quantenchemischen Untersuchungen zur geometrischen und elektronischen Struktur wurden von *Ahlrichs et al.* durchgeführt. Dazu wurde das Programmpaket Turbomole benutzt.^[119,120] Es wurde dabei das Becke-Perdew (BP86) Austausch-Korrelations-Funktional mit der effizienten MARIJ Näherung im Rahmen der RI-Approximation (RI = resolution of the identity),^[121-126] sowie das Becke-Lee-Yang-Parr (B3LYP) Austausch-Korrelations-Funktional verwendet.^[127,128] Für die DFT Rechnungen wurden TZVP Basissätze (*triple zeta valence plus polarisation*) bzw. für Wasserstoffatome die kleineren aber ausreichenden SV(P) Basissätze (*split-valence plus polarisation*; Teil der Standard TURBOMOLE Basissätze) herangezogen.^[129-132] Die 1s- bis 3d-Kernelektronen von Antimon (28 Elektronen) wurden durch das RECP (*relativistic effective core potential*), das relativistische Effekte berücksichtigt, genähert.^[133]

3.3.1. Das Reaktionsverhalten von CuOAc mit Sb(SiMe₃)₃

Bei den Reaktionen von CuOAc mit Sb(SiMe₃)₃ konnten in Gegenwart verschiedener tertiärer Phosphane die Verbindungen (1)-(5) erhalten werden. Die Verbindungen (1)-(5) wurden mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert und sind in Schema 3.2 dargestellt.



Schema 3.2: Reaktionen von Kupferacetat mit *Tris*(trimethylsilyl)stiban in Diethylether.

Zuerst wird der Cu(I)-Phosphan-Komplex durch Zugabe von tertiären Phosphanen zu Cu(I)-acetat gebildet. Anschließend wird die Lösung auf -78 °C abgekühlt und mit einer Maßlösung aus Sb(SiMe₃)₃ in Hexan versetzt. Das eingesetzte Cu:Sb-Verhältnis spielt dabei eine entscheidende Rolle bei der Bildung der unterschiedlichen Verbindungen. (1), (3) und (5) werden bei einem Cu:Sb-Verhältnis von 3:1 erhalten. Verbindung (2) lässt sich hingegen sowohl bei einem Cu:Sb-Verhältnis von 3:1 synthetisieren, als auch bei einem Cu:Sb-Verhältnis von 1:1. Im Unterschied dazu lässt sich Verbindung (4) nur bei einem Verhältnis von 1:1 darstellen. Alle Verbindungen werden bei -78 °C für 12 h gelagert. Verbindung (1), (2) und (3) werden danach auf -40 °C aufgewärmt und bis zu drei Wochen bei -40 °C gelagert. (4) wird auf -8 °C erwärmt und dort für 4 Wochen gelagert. Verbindung (5) kann erst nach fünfwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur erhalten werden.

Der Einsatz anderer Phosphane bzw. anderer Lösungsmittel bei der Umsetzung mit CuOAc führte bis jetzt nicht zu röntgenographisch charakterisierbaren Verbindungen.

Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{12}(\text{SbSiMe}_3)_6(\text{PiPr}_3)_6]$ (**1**)

Die Reaktion von CuOAc mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ im Cu:Sb-Verhältnis von 3:1 führt in Gegenwart von PiPr_3 zu $[\text{Cu}_{12}(\text{SbSiMe}_3)_6(\text{PiPr}_3)_6]$ (**1**). Verbindung (**1**) kristallisiert aus Et_2O als braune Quader in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von (**1**) ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

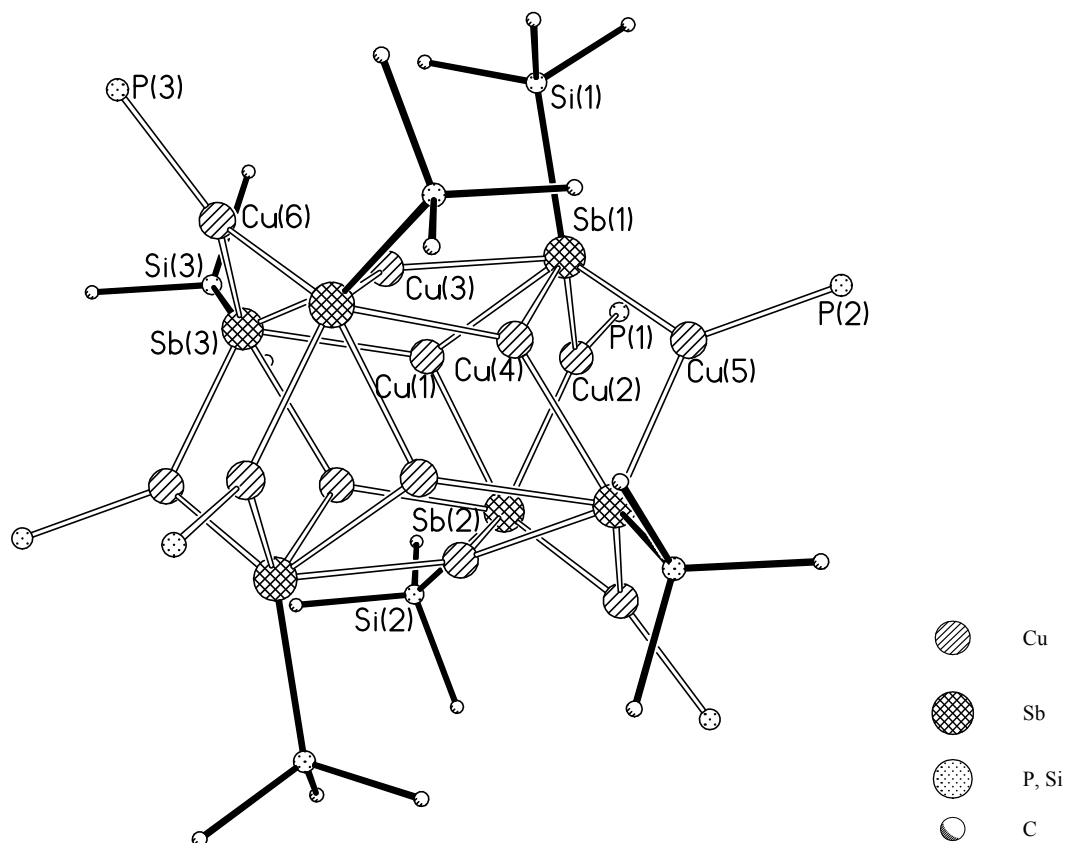


Abbildung 3.2: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{12}(\text{SbSiMe}_3)_6(\text{PiPr}_3)_6]$ (**1**) im Kristall (ohne *iPr*-Gruppen und H-Atome).

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen bzw. -abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in (**1**):

Abstände [\AA]					
Sb(1)–Si(1)	2,541(2)	Sb(2)–Cu(2)	2,617(1)	Cu(1)–Cu(2)	2,541(1)
Sb(1)–Cu(2)	2,600(1)	Sb(2)–Cu(1)	2,643(1)	Cu(2)–P(1)	2,252(3)
Sb(1)–Cu(5)	2,621(1)	Sb(3)–Si(3)	2,537(2)	Cu(3)–Cu(4)	2,391(1)
Sb(1)–Cu(4)	2,633(1)	Sb(3)–Cu(6)	2,601(1)	Cu(3)–Cu(6)	2,528(1)
Sb(1)–Cu(1)	2,635(1)	Sb(3)–Cu(3)	2,627(1)	Cu(4)–Cu(5)	2,492(1)
Sb(1)–Cu(3)	2,752(1)	Sb(3)–Cu(1)	2,778(1)	Cu(5)–P(2)	2,228(2)
Sb(2)–Si(2)	2,547(1)	Cu(1)–Cu(3)	2,395(1)	Cu(6)–P(3)	2,253(2)

Winkel [°]			
Si(1)–Sb(1)–Cu(2)	122,61(6)	Sb(1)–Cu(1)–Sb(3)	124,29(3)
Cu(5)–Sb(1)–Cu(4)	56,63(3)	P(1)–Cu(2)–Sb(2)	128,87(5)
Sb(1)–Cu(1)–Sb(2)	102,94(3)	Sb(1)–Cu(2)–Sb(2)	104,62(4)

Die Struktur von **(1)** im Festkörper besteht aus einem zentrosymmetrischen oktaedrischen Arrangement von sechs [SbSiMe₃]-Einheiten. Cu(2,3,6) und die symmetrieäquivalenten Cu-Atome sind jeweils an die P-Atome der *PiPr*₃-Liganden und an zwei Sb-Atome gebunden, die sich auf der Kante des verzerrten [Sb₆]-Oktaeders [Cu–P 2,227(2)–2,253(3) Å, nichtbindende Sb⋯Sb Abstände *ca.* 4,0–4,8 Å] befinden. Die verbleibenden Cu-Atome Cu(1,4,5) befinden sich über den Flächen des [Sb₆]-Oktaeders und sind jeweils an drei Sb-Atome gebunden (Abb. 3.3).

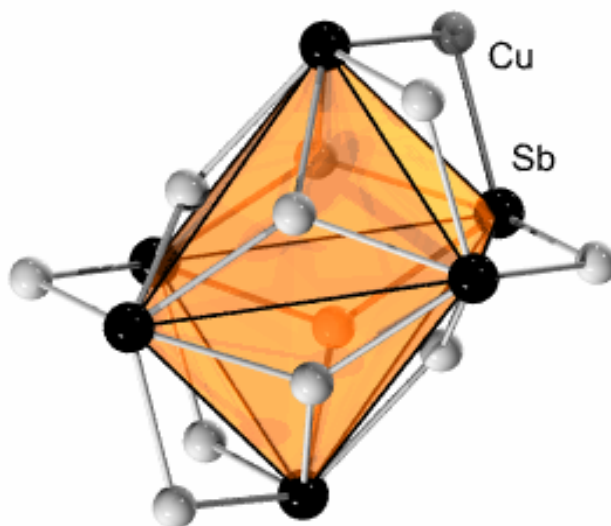


Abbildung 3.3: Polyederdarstellung des [Sb₆]-Oktaeders in Verbindung **(1)**.

Alle Cu-Atome sind trigonal planar von Liganden umgeben. Bemerkenswert an **(1)** ist die Tatsache, dass trotz des eingesetzten Verhältnisses der Reaktanden [CuOAc:Sb(SiMe₃)₃ = 3:1] nicht alle Trimethylsilyl-Gruppen während der Reaktion entfernt wurden. Dies könnte auf die Sperrigkeit der verwendeten *PiPr*₃-Liganden zurückgeführt werden, die das Weiterreagieren von **(1)** mit CuOAc unterbinden. Bei **(1)** handelt es sich um einen 'klassischen' Cu-Sb-Komplex, in dem eine formale Ladungstrennung zwölf Cu(I)-Ionen und sechs [SbSiMe₃]²⁻-Liganden liefert. Ähnlich kurze Cu⋯Cu-Abstände wie in **(1)** (*ca.* 2,4 Å)

wurden in einer Reihe anderer Cu(I)-Komplexe beobachtet.^[134] Sb–Cu-Bindungslängen von *ca.* 2,5 Å sind ebenfalls nicht ungewöhnlich und stimmen mit Werten anderer kristallographisch charakterisierten Cu-Sb-Komplexen überein.^[71-73] Vergleicht man **(1)** mit anderen, aus der Literatur bekannten, [Cu₁₂E₆]-Clusterkernverbindungen (E = Gruppe 15/16) kann eine starke Ähnlichkeit zu der Verbindung [Cu₁₂Te₆(PPh₃)₈] festgestellt werden (Abb. 3.4).^[57]

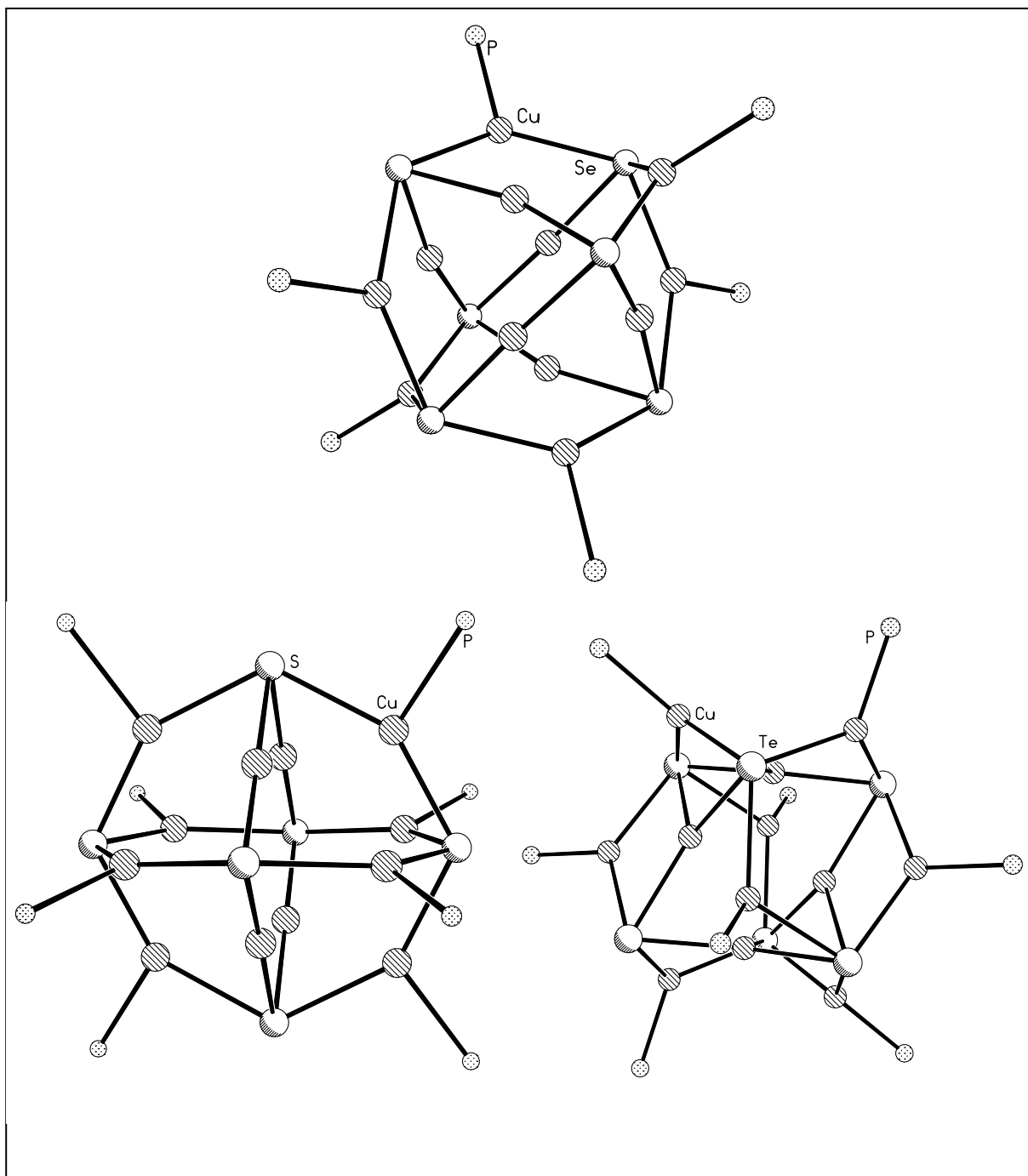


Abbildung 3.4: Molekülstrukturen von [Cu₁₂Se₆(PCy₃)₆] (oben), [Cu₁₂S₆(PEt₃)₈] (unten links) und [Cu₁₂Te₆(PPh₃)₈] (unten rechts) (ohne Cy-, Et-, Ph-Gruppen).

Sowohl die Te^{2-} -Anionen als auch die $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)^{2-}$ -Liganden verbrücken fünf Cu-Atome. Diese sind entweder trigonal bzw. in $[\text{Cu}_{12}\text{Te}_6(\text{PPh}_3)_8]$ auch tetraedrisch koordiniert.

Dagegen unterscheidet sich die Molekülstruktur deutlich von denen der leichteren Homologen Arsen $[\text{Cu}_{12}(\text{AsSiMe}_3)_6(\text{PR}'\text{R}_2)_6]$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Et}, \text{ToI}; \text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, \text{R}' = \text{Et}, \text{Ph}$) und Phosphor $[\text{Cu}_{12}(\text{EPh})_6(\text{PPh}_3)_6]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$).^[53,55] Tauscht man die sperrigen $\text{As}(\text{SiMe}_3)$ - bzw. EPh -Liganden gegen den isovalenzelektronischen Se^{2-} -Liganden aus, erhält man, mit weniger anspruchsvollen Liganden, Cu-Gruppe 16-Verbindungen mit acht Phosphan-Liganden, wie z.B. $[\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PEt}_3)_8]$,^[135] $[\text{Cu}_{12}\text{Se}_6(\text{P}n\text{Pr}_3)_8]$ ^[136] bzw. die zu **(1)** strukturell ähnliche Verbindung $[\text{Cu}_{12}\text{Te}_6(\text{PPh}_3)_8]$.^[57] Dagegen kann mit dem sterisch anspruchsvolleren Phosphan PCy_3 die Verbindung $[\text{Cu}_{12}\text{Se}_6(\text{PCy}_3)_6]$ ^[137] (Abb. 3.4) mit gleicher Anzahl an Phosphan-Liganden dargestellt werden.

Inspiziert von der Strukturvielfalt bekannter Cu(I)-Komplexe mit Liganden der 16. Gruppe,^[31] wurden die Reaktionsbedingungen modifiziert. Dabei galt das besondere Interesse der Darstellung großer Cu-Sb-Cluster, die als molekulare Vertreter der vielen bekannten und strukturell charakterisierten intermetallischen Cu-Sb-Phasen angesehen werden könnten.

Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{45}\text{Sb}_{16}(\text{PEt}_2\text{Me})_{16}]$ (**2**)

Die Reaktion von CuOAc mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ im Cu:Sb-Verhältnis 3:1 bzw. 1:1 in Gegenwart von PEt_2Me führt zu $[\text{Cu}_{45}\text{Sb}_{16}(\text{PEt}_2\text{Me})_{16}]$ (**2**). (**2**) kristallisiert aus Et_2O als schwarze Kristalle in der kubischen Raumgruppe $F\bar{4}3m$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von (**2**) ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

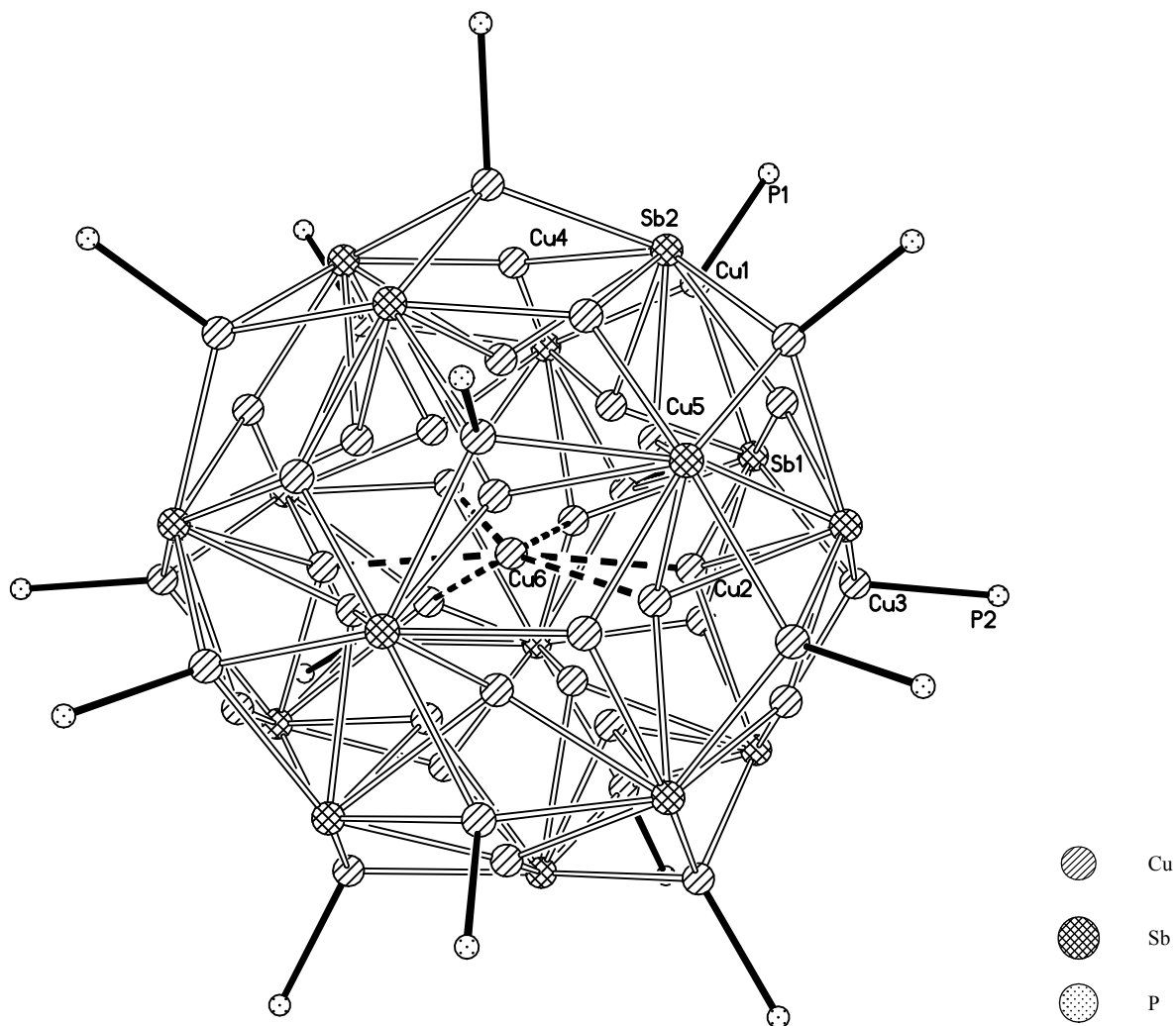


Abbildung 3.5: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_5\text{Sb}_{16}(\text{PEt}_2\text{Me})_{16}]$ (**2**) im Kristall (ohne Et- und Me-Gruppen).

Tabelle 3.3: Ausgewählte Bindungslängen bzw. -abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in (**2**):

Abstände [\AA]					
Sb(1)–Cu(1)	2,767(1)	Sb(2)–Cu(4)	2,802(2)	Cu(2)–Cu(5)	2,630(1)
Sb(1)–Cu(3)	2,795(1)	Cu(1)–Cu(4)	2,771(1)	Cu(5)–Cu(6)	2,771(1)
Sb(1)–Cu(2)	2,922(1)	Cu(2)–Cu(3)	2,449(3)	Cu(3)–P(2)	2,188(8)
Sb(2)–Cu(1)	2,709(1)	Cu(2)–Cu(6)	2,630(2)	Cu(1)–P(1)	2,186(4)
Sb(2)–Cu(5)	2,750(2)				
Winkel [$^\circ$]					
Cu(1)–Sb(2)–Cu(5)	99,45(4)	Cu(3)–Cu(2)–Cu(6)	180,00(8)		
Cu(1)–Sb(2)–Cu(4)	60,34(2)	Cu(3)–Cu(2)–Cu(5)	116,42(4)		
Cu(5)–Sb(2)–Cu(4)	95,67(5)	Cu(6)–Cu(2)–Cu(5)	63,58(4)		
Sb(2)–Cu(1)–Sb(1)	113,63(4)	P(2)–Cu(3)–Cu(2)	180,0(3)		
Sb(2)–Cu(1)–Cu(4)	61,50(4)	Cu(2)–Cu(6)–Cu(5)	58,22(1)		
Sb(1)–Cu(1)–Cu(4)	116,99(6)				

Neben schwarzen, kubischen Kristallen bildet sich bei der Reaktion ein amorpher Niederschlag. Die Struktur der kristallinen Verbindung konnte in der kubischen Raumgruppe $F\bar{4}3m$ gelöst werden, wobei die Positionen der α -C Atome der PEt_2Me -Liganden in idealisierten Positionen mit isotropen Atomformfaktoren verfeinert wurden. Als Folge einer Fehlordnung wurden die Methyl-Gruppen in den Ethyl-Substituenten von PEt_2Me nicht gefunden. Der Cluster hat die Zusammensetzung $[\text{Cu}_{45}\text{Sb}_{16}(\text{PEt}_2\text{Me})_{16}]$ (**2**) und besteht aus einem Zentralatom, das von drei Metallschalen umgeben ist.

Im Zentrum von (**2**) befindet sich $\text{Cu}(6)$, das von einer Schale aus 16 Cu-Atomen umgeben ist, die die Ecken eines schwach verzerrten Frank-Kasper Polyeders bilden [$\text{Cu}(6)\cdots\text{Cu}$ 2,629(2) und 2,771(1) Å] (Abb. 3.6).

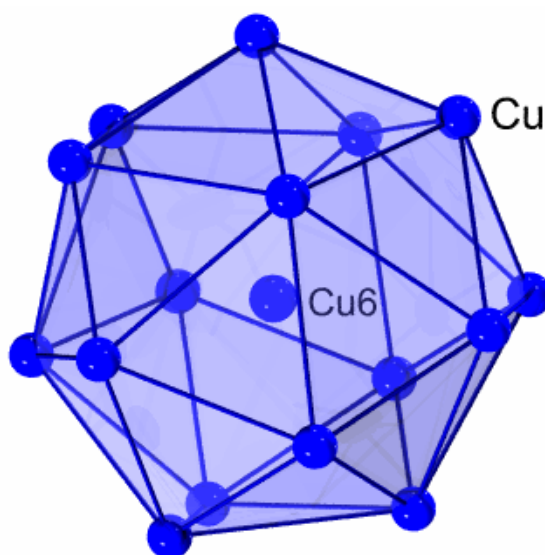


Abbildung 3.6: Polyederdarstellung der ersten Schale in Verbindung (**2**).

Diese 16 Cu-Atome sind von einer weiteren Schale aus 16 Sb-Atomen umgeben (Abb. 3.8). Die äußerste Schale wird wieder aus 16 Cu-Atomen gebildet, die jeweils tetraedrisch von einem P-Atom eines PEt_2Me -Liganden und drei Sb-Atomen der zweiten Schale umgeben sind (Abb. 3.7).

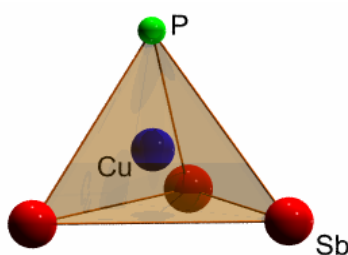


Abbildung 3.7: Koordinationsumgebung der Cu-Atome in der äußeren Schale von (**2**).

Alle Cu- und Sb-Atome der beiden äußeren Schalen befinden sich jeweils auf den Ecken zweier weiterer Frank-Kasper Polyeder (mit nichtbindenden Cu···Cu Abständen von 4,1-4,9 Å und nichtbindenden Sb···Sb von 3,5-4,5 Å). Diese beiden Polyederdarstellungen sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

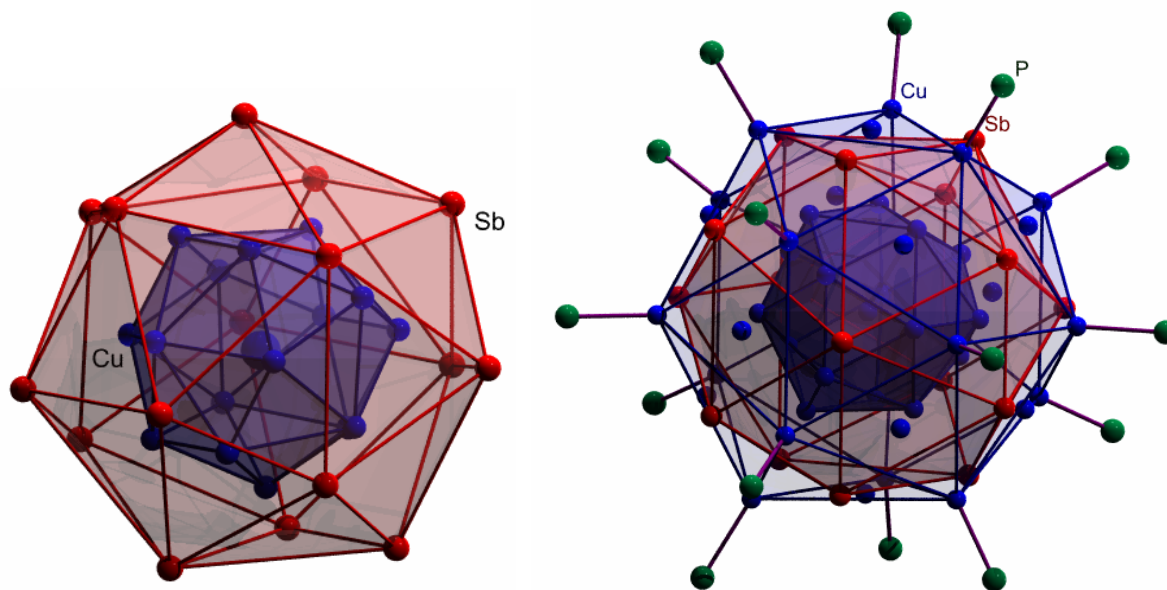


Abbildung 3.8: Polyederdarstellung der beiden inneren Schalen (links) und des gesamten Moleküls (ohne org. Gruppen) in (2).

Die verbleibenden zwölf der 45 Cu-Atome sind leicht verzerrt trigonal planar koordiniert und befindet sich im Zentrum der $[Sb_3]$ -Fläche der $[Sb_{16}]$ -Schale und in den Zentren der trigonalen Flächen des durch die $[CuPEt_2Me]$ -Einheiten aufgespannten Polyeders (Abb. 3.8, 3.9).

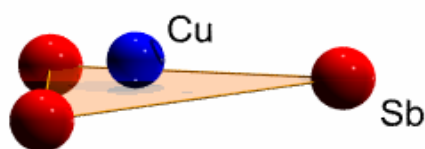


Abbildung 3.9: Koordinationsumgebung der zwölf auf der Clusteroberfläche verbleibenden Cu-Atome.

Somit sind alle $[\text{Sb}_3]$ -Flächen der $[\text{Sb}_{16}]$ -Schale von Cu-Atomen überkappt. Die organischen Substituenten der Phosphan-Liganden schirmen die äußeren dreifach koordinierten Cu-Atome ab und verhindern eine zusätzliche Koordination von Phosphan-Liganden.^[57]

In Verbindung (2) konnte anhand der Röntgenstrukturanalyse die Metallatomsorte im Zentrum des Clusters [hier verfeinert als Cu(6)] nicht eindeutig bestimmt werden. Andere analytische Methoden wie Elementaranalyse oder Massenspektrometrie gaben ebenfalls keine eindeutige Auskunft. Allerdings weist Verbindung (2) die gleiche Anzahl an Metallatomen und einen ähnlichen strukturellen Aufbau wie eine kürzlich erhaltene Verbindung auf, deren Zusammensetzung ebenfalls durch die Röntgenstrukturanalyse nicht eindeutig bestimmt werden konnte. Zur Klärung der Zusammensetzung dieser Verbindungen wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Ahlrichs DFT-Rechnungen durchgeführt.^[138,139]

Die Verwendung von DFT-Methoden in diesem Zusammenhang ergänzt kristallographische Methoden, die für sich allein genommen bei der Strukturanalyse hochsymmetrischer Cu-Sb-Clustern nicht immer zu einem eindeutigen Ergebnis führen. Dieses intrinsische Problem liegt in der Tatsache begründet, dass eine Kristallstruktur das durchschnittliche Arrangement von Atomen in einer Vielzahl von Molekülen widerspiegelt. In großen Metallclustern, mit zum Teil mehr als 60 Metallatomen, kann das bedeuten, dass die gleichen Atompositionen in verschiedenen Molekülen mit Cu- oder Sb-Atomen besetzt sein könnten.

Aus diesem Grund wurden DFT-Rechnungen an den isomorphen Clusterkernen $[\text{Cu}_{40}\text{Sb}_{21}]$, $[\text{Cu}_{41}\text{Sb}_{20}]$, $[\text{Cu}_{44}\text{Sb}_{17}]$ und $[\text{Cu}_{45}\text{Sb}_{16}]$ (mit PMe_3 -Liganden) in der Molekülsymmetrie T durchgeführt.^[140,141] In Abbildung 3.11 sind die Abweichungen von gemessenen und berechneten Bindungslängen in den isomorphen Clusterkernen $[\text{Cu}_{45}\text{Sb}_{16}]$ und $[\text{Cu}_{44}\text{Sb}_{17}]$ dargestellt.

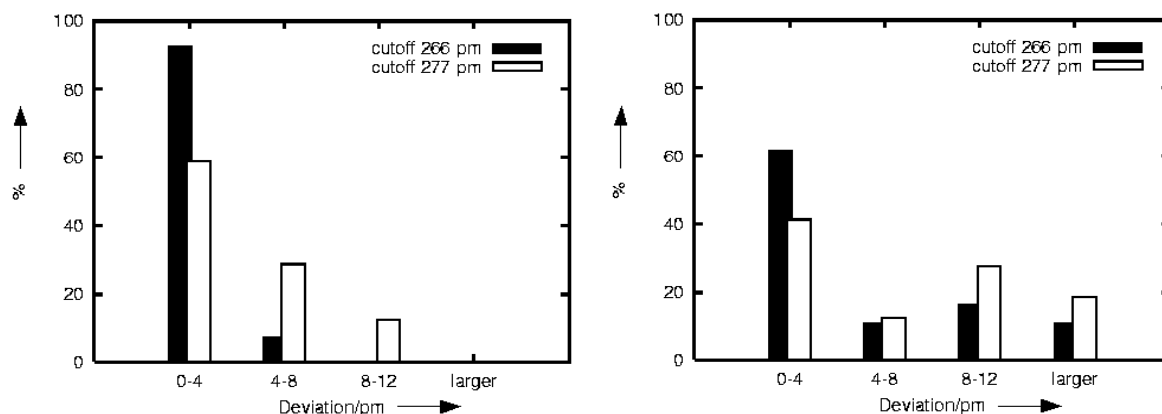


Abbildung 3.11: Abweichungen ausgewählter berechneter Metall··Metall-Abstände in [Cu₄₅Sb₁₆] (links) und [Cu₄₄Sb₁₇] (rechts) von experimentell bestimmten Werten d_{exp} (schwarze Balken $d_{\text{exp}} \leq 2,66 \text{ \AA}$, weiße Balken $d_{\text{exp}} \leq 2,77 \text{ \AA}$).

Diese Fehlerdarstellung ist für kurze und starke Bindungen sinnvoll, da diese von der Theorie am präzisesten beschrieben werden. Betrachtet man nun noch den isomorphen Clusterkern [Cu₄₀Sb₂₁], der aufgrund der Röntgenstrukturanalyse auch vorgeschlagen wurde (Abb. 3.12), stellt man eine noch größere Abweichung fest.

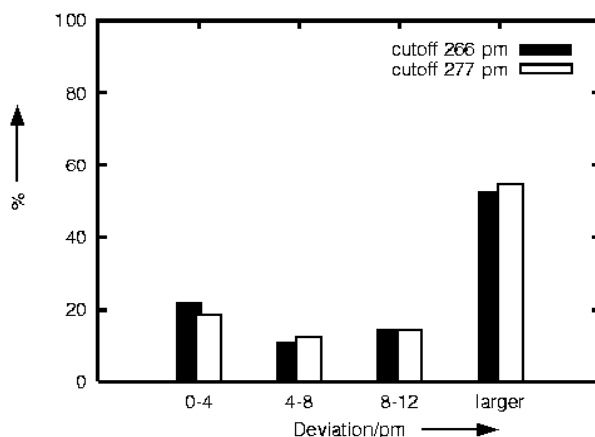


Abbildung 3.12: Abweichungen ausgewählter berechneter Metall··Metall-Abstände in [Cu₄₀Sb₂₁] von experimentell bestimmten Werten d_{exp} (schwarze Balken $d_{\text{exp}} \leq 2,66 \text{ \AA}$, weiße Balken $d_{\text{exp}} \leq 2,77 \text{ \AA}$).

Bei dieser Betrachtung ergibt sich für [Cu₄₅Sb₁₆L₁₆] (L = PMe₃) (2) die beste Übereinstimmung zwischen theoretisch und experimentell ermittelten Bindungslängen. Bei

kurzen Bindungen ($\leq 2,66 \text{ \AA}$) ist die Abweichung kleiner als $0,08 \text{ \AA}$, und in 90% der Fälle ist die Abweichung kleiner als $0,04 \text{ \AA}$. Bindungen mit einer Länge bis zu $2,77 \text{ \AA}$ schließen schon relativ schwache Wechselwirkungen mit ein, doch selbst hier ist der Unterschied zwischen theoretisch und experimentell bestimmten Abständen höchstens $0,12 \text{ \AA}$.

Da alle berechneten Phosphan-stabilisierten Clusterkerne mit 61 Metallatomen bei Cu:Sb \neq 45:16 große Abweichungen von der experimentell bestimmten Struktur zeigen, können diese ausgeschlossen werden. Als Schranken wurden Lücken in der experimentell bestimmten Abstandsstatistik festgelegt. Die Ergebnisse wurden überprüft und auch unter leicht veränderten Bedingungen bestätigt (Variation der Basissätze und Liganden, z.B. PH_3 oder PMe_3).

Die elektronische Struktur von **(2)** ist bemerkenswert. **(2)** besitzt eine ungerade Anzahl von Elektronen. Dies führt zu einer offenschaligen Struktur mit einem einfach besetzten t-HOMO in der Molekülsymmetrie T. Dieser 2T Zustand sollte zu einer leichten Jahn-Teller Verzerrung führen. Das energiereiche HOMO ($E_{\text{HOMO}} = -1,902 \text{ eV}$) und eine Bandlücke von $0,85 \text{ eV}$ zwischen HOMO und HOMO-1 deuten an, dass es sich bei Verbindung **(2)** um ein starkes Reduktionsmittel handelt. Das LUMO besitzt t-Symmetrie und ist nur $0,05 \text{ eV}$ energiereicher als das HOMO. Dies zeigt, dass eine ganze Reihe fast energiegelicher (Unterschied $\leq 0,1 \text{ eV}$), niedrigliegender elektronischer Zustände existieren sollte.

Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{45}\text{Sb}_{16}(\text{PEt}_3)_{16}]$ (**3**)

Bei der Reaktion von CuOAc mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ im Cu:Sb-Verhältnis 3:1 in Gegenwart von PEt_3 kann $[\text{Cu}_{45}\text{Sb}_{16}(\text{PEt}_3)_{16}]$ (**3**) erhalten werden. **(3)** kristallisiert aus Et_2O als schwarze Kristalle in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die schlechte Qualität der Einkristalle führte zu unbefriedigenden Ergebnissen aus der Röntgenstrukturanalyse. Durch die hohe Symmetrie des Kristalls wurde die Lösung der Röntgenbeugungsdaten zudem erschwert. C-Atome konnten deshalb nicht verfeinert werden. Als Folge der Ähnlichkeit des Phosphanes und des ähnlichen Aufbaus des Schweratomgerüsts wurde die Molekülstruktur von **(3)** isostrukturell zu **(2)** verfeinert, wodurch zudem der beste R-Wert erhalten werden konnte. Somit scheint die Zusammensetzung $[\text{Cu}_{45}\text{Sb}_{16}\text{L}_{16}]$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PEt}_2\text{Me}, \text{PEt}_3$) bevorzugt zu sein. **(3)** ist in Abbildung 3.13 dargestellt (vgl. Abb. 3.5) und die Strukturparameter sind in Tabelle 3.4 angegeben.

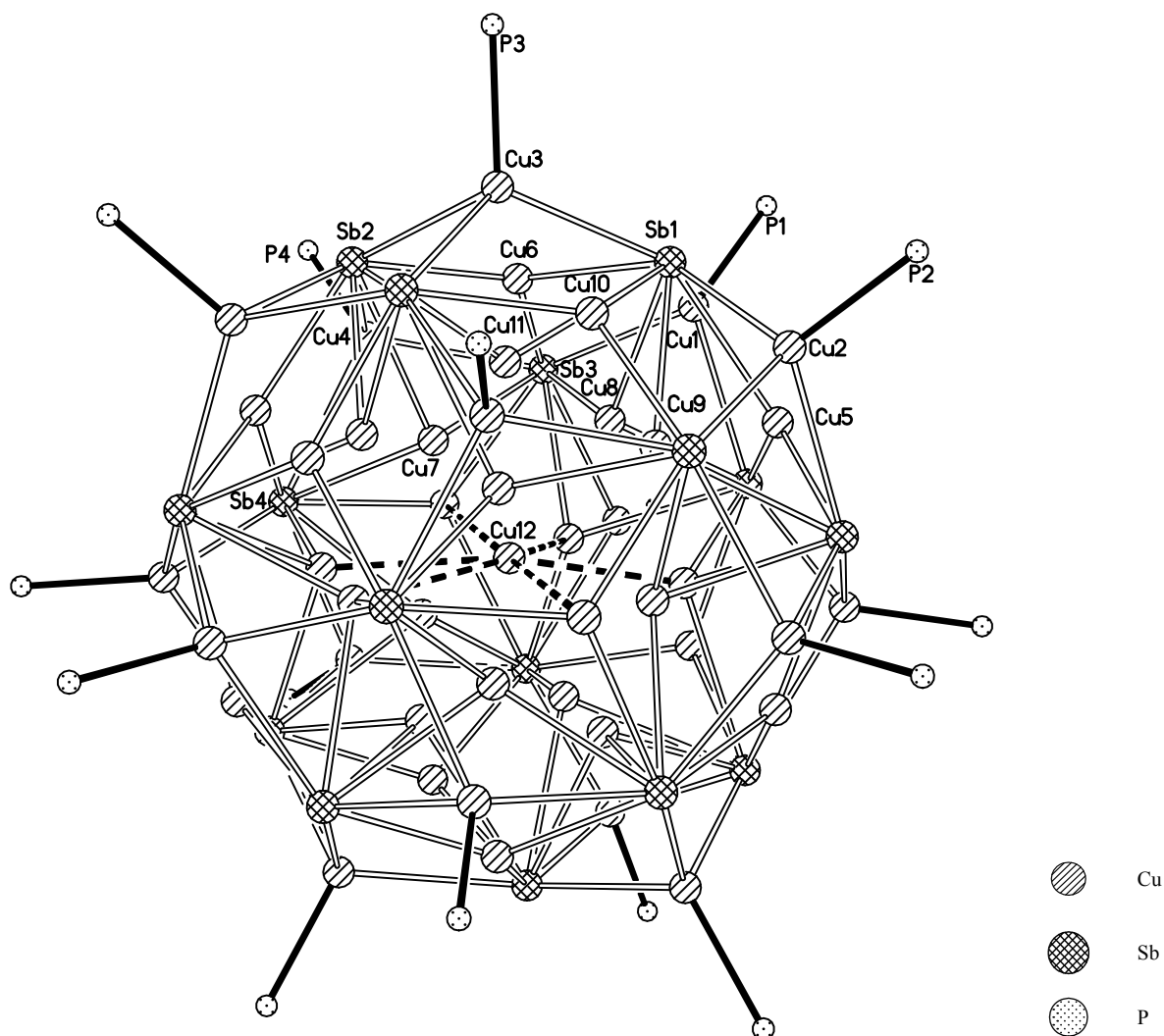


Abbildung 3.13: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{45}\text{Sb}_{16}(\text{PEt}_3)_{16}]$ (**3**) im Kristall (ohne Et-Gruppen).

Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungslängen bzw. -abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in (**3**):

Abstände [\AA]					
Sb(1)–Cu(2)	2,728(4)	Sb(2)–Cu(7)	2,968(2)	Cu(7)–Cu(12)	2,620(2)
Sb(1)–Cu(3)	2,733(4)	Cu(2)–Cu(9)	2,416(3)	Cu(8)–Cu(12)	2,774(2)
Sb(1)–Cu(6)	2,798(3)	Cu(3)–Cu(11)	2,451(3)	Cu(9)–Cu(12)	2,782(2)
Sb(2)–Cu(6)	2,574(3)	Cu(4)–Cu(6)	2,898(4)	Cu(1)–P(1)	2,225(7)
Sb(2)–Cu(3)	2,763(4)	Cu(7)–Cu(11)	2,626(3)	Cu(4)–P(4)	2,173(8)
Winkel [$^\circ$]					
Cu(1)–Sb(1)–Cu(2)	118,65(12)	Sb(1)–Cu(1)–Cu(6)	61,38(10)		
Cu(1)–Sb(1)–Cu(3)	119,08(13)	Sb(1)–Cu(3)–Sb(2)	113,13(11)		
Cu(2)–Sb(1)–Cu(3)	118,84(13)	Sb(3)–Cu(4)–Sb(4)	105,89(11)		
Cu(1)–Sb(1)–Cu(6)	60,38(10)	Sb(3)–Cu(4)–P(4)	113,1(6)		
Cu(1)–Sb(1)–Cu(9)	99,17(9)	Sb(1)–Cu(5)–Cu(8)	59,62(8)		
Cu(6)–Sb(1)–Cu(9)	95,67(5)	Sb(1)–Cu(6)–Sb(2)	117,17(11)		
Cu(3)–Sb(2)–Cu(11)	51,70(7)	Sb(1)–Cu(6)–Sb(3)	117,00(11)		
Sb(1)–Cu(1)–Sb(3)	113,95(11)	Cu(4)–Cu(7)–Cu(12)	179,74(12)		

Auf eine ausführliche Strukturdiskussion wird hier verzichtet und auf die Diskussion von Verbindung (2) verwiesen. Es sollen nur die wichtigsten Strukturparameter kurz verglichen werden. Die Cu–Sb-Bindungslängen in Verbindung (3) zeigen mit 2,574(3) Å [Sb(2)–Cu(6)] bis 2,968(2) Å [Sb(2)–Cu(7)] eine deutlich größere Varianz von *ca.* 0,39 Å als die Cu–Sb-Bindungslängen in Verbindung (2) (*ca.* 0,21 Å). Die Cu–Cu-Abstände zeigen mit 2,416(3) Å [Cu(2)–Cu(9)] und 2,898(4) Å [Cu(4)–Cu(6)] ebenfalls eine um 0,16 Å größere Varianz zu den Cu–Cu-Abständen in Verbindung (2). Sowohl die Cu–Cu-Abstände als auch die Cu–Sb-Bindungslängen in den Verbindungen (2) und (3) sind nicht ungewöhnlich für Cu-Sb-Clustermoleküle bzw. -Komplexe.^[71-73,139]

Die Molekülstruktur von [Cu₂₈Sb₁₂(PEt₃)₁₂{Sb(SiMe₃)₂}₂] (4)

Hier wird das bis jetzt beste Beispiel von DFT unterstützter Röntgenstrukturanalyse in dem System von molekularen Cu-Sb-Legierungen beschrieben. Im Gegensatz zu Verbindung (3) führt die Umsetzung von CuOAc mit Sb(SiMe₃)₃ im Cu:Sb-Verhältnis 1:1 in Gegenwart von PEt₃ zu [Cu₂₈Sb₁₂(PEt₃)₁₂{Sb(SiMe₃)₂}₂] (4). (4) kristallisiert bei –8°C nach vier Wochen aus Et₂O als schwarze Kristalle in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n* mit vier Molekülen in der Elementarzelle und einem gittergebundenen Et₂O Molekül. Die Röntgenstrukturanalyse der schwarzen Kristalle von Verbindung (4) führte zu Problemen mit der Zuordnung von Cu(5,10,17) and Sb(6,8,10) und ihren Symmetrieäquivalenten. Alle anderen Atome konnten eindeutig als Cu- oder Sb-Atome identifiziert werden. In Abbildung 3.14 ist die verfeinerte Molekülstruktur von (4) dargestellt, basierend auf Ergebnissen die aus DFT-Rechnungen erhalten wurden.

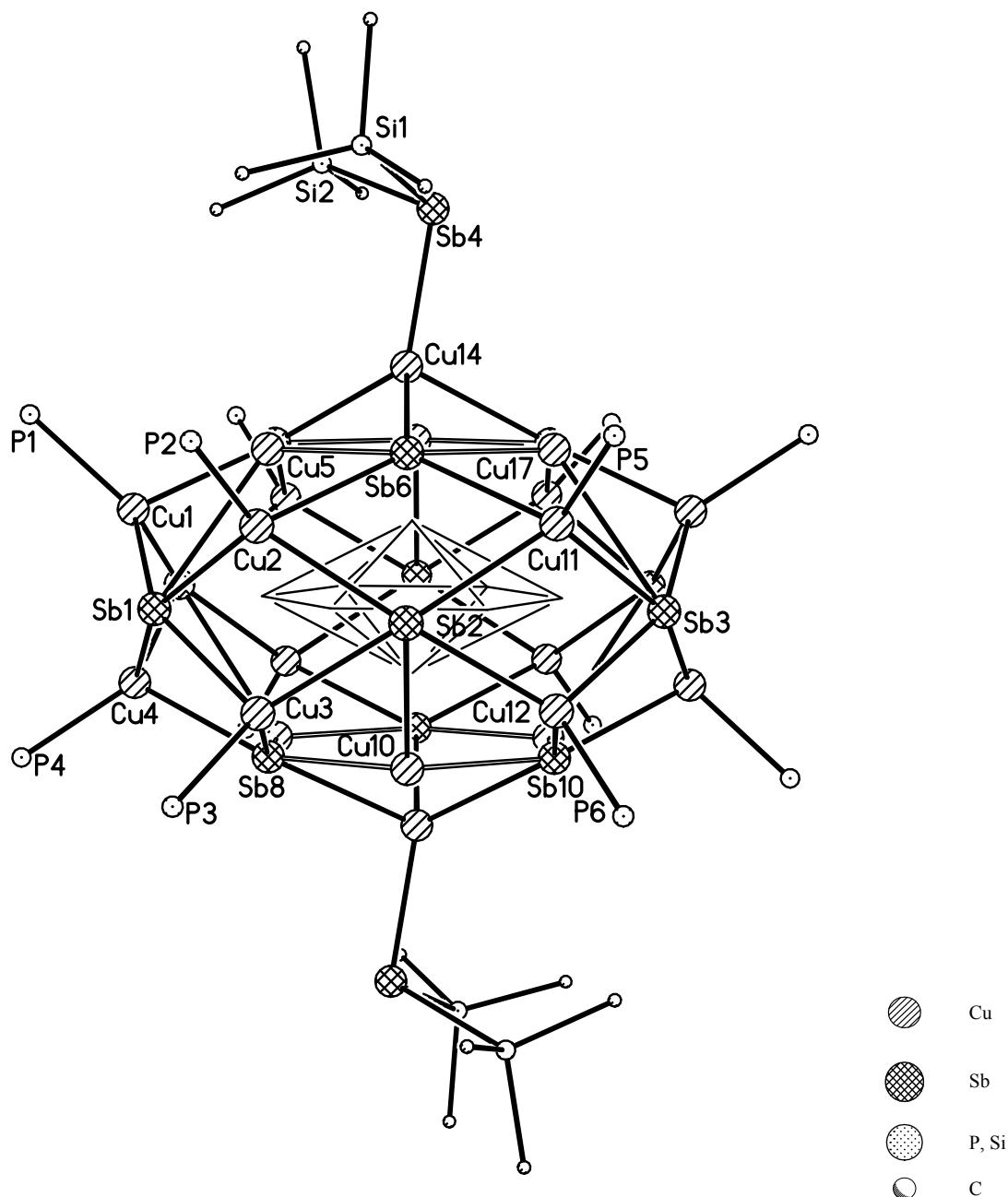


Abbildung 3.14: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{28}\text{Sb}_{12}(\text{PEt}_3)_{12}\{\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (**4**) im Kristall mit einem $[\text{Cu}_8]$ -Polyeder im Zentrum (ohne Et-Gruppen und H-Atome).

Tabelle 3.5: Ausgewählte Bindungslängen bzw. -abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in (**4**):

Abstände [\AA]					
Cu(1)–Cu(8)	2,470(1)	Cu(5)–Sb(6)	2,532(1)	Cu(10)–Sb(10)	2,622(1)
Cu(6)–Cu(13)	2,410(1)	Sb(4)–Cu(14)	2,535(1)	Sb(3)–Cu(17)	3,109(1)
Cu(15)–Cu(17)	2,823(1)	Cu(3)–Sb(8)	2,747(1)	Cu(14)–Sb(6)	2,879(1)
Cu(6)–Cu(15)	2,724(1)	Cu(6)–Sb(8)	2,724(1)	Cu(11)–P(5)	2,213(2)
Cu(14)–Cu(15)	2,437(1)	Sb(6)–Cu(17)	2,611(1)	Cu(2)–P(2)	2,228(2)
Cu(14)–Cu(5)	2,805(1)	Sb(8)–Cu(10)	2,565(1)	Sb(4)–Si(1)	2,542(3)

Winkel [°]			
Cu(13)–Cu(6)–Cu(8)	119,11(5)	Cu(6)–Cu(8)–Cu(15)	64,22(4)
Cu(13)–Cu(6)–Cu(15)	63,31(4)	Cu(6)–Cu(13)–Cu(15)	64,00(4)
Cu(8)–Cu(6)–Cu(15)	62,93(4)	Cu(15)–Cu(14)–Sb(4)	168,00(6)
Cu(8)–Cu(15)–Cu(6)	52,84(3)	Sb(8)–Cu(10)–Sb(10)	119,47(4)
Cu(5)–Sb(6)–Cu(17)	119,83(4)	Cu(6)–Sb(1)–Cu(8)	52,92(3)

Die DFT-Untersuchungen wurden durchgeführt um eine verlässliche Aussage treffen zu können, zu welcher Atomsorte, Kupfer oder Antimon, die fraglichen Positionen [Cu(5,10,17), Sb(6,8,10) und die Symmetrieäquivalenten] zuzuordnen sind. Alle Berechnungen wurden mit dem TURBOMOLE Programmpaket durchgeführt (Kapitel 3.3). Die Ergebnisse dieser Berechnungen ergeben eine eindeutige Bevorzugung eines alternierenden sechsgliedrigen [Cu₃Sb₃]-Ringes (dargestellt mit offenen Bindungen in Abb. 3.14) gegenüber [Cu₆]-, [Sb₆]-, [Cu₄Sb₂]-, [Cu₂Sb₄]-Ringen und anderer Permutationen davon. In Abbildung 3.15 bzw. 3.16 sind die Abweichungen von gemessenen und berechneten Bindungslängen in den isomorphen Clusterkernen [Cu₂₈Sb₁₄] (Abb. 3.15), [Cu₃₄Sb₈], [Cu₂₂Sb₂₀], [Cu₃₀Sb₁₂] und [Cu₂₆Sb₁₆] (Abb. 3.16) dargestellt.

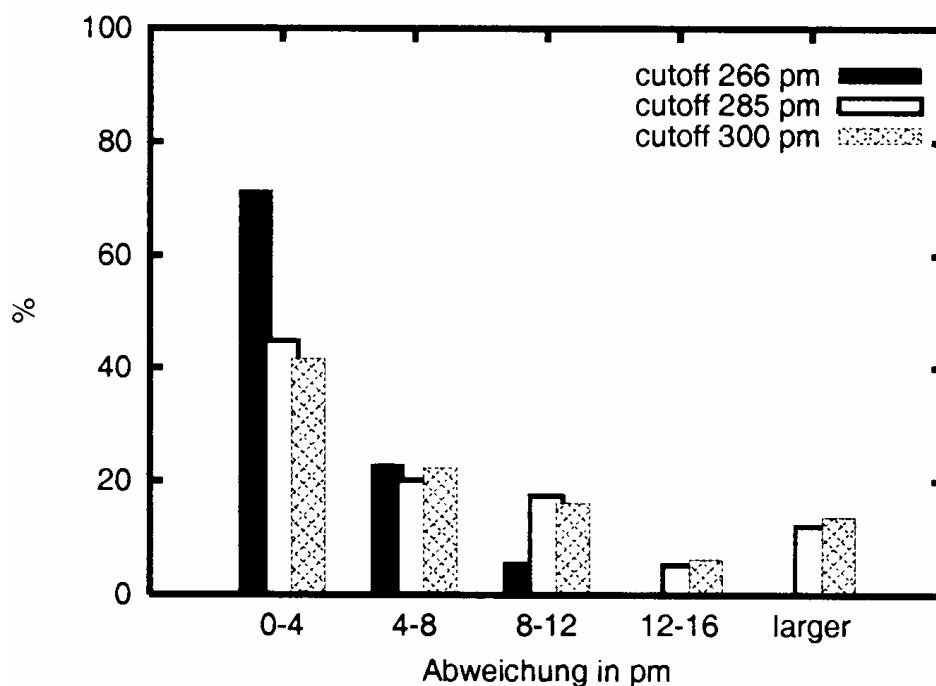


Abbildung 3.15: Abweichungen ausgewählter berechneter Metall··Metall-Abstände in [Cu₂₈Sb₁₄] von experimentell bestimmten Werten d_{exp} (schwarze Balken $d_{\text{exp}} \leq 2,66 \text{ \AA}$, weiße Balken $d_{\text{exp}} \leq 2,85 \text{ \AA}$, schraffierte Balken $d_{\text{exp}} \leq 3,00 \text{ \AA}$).

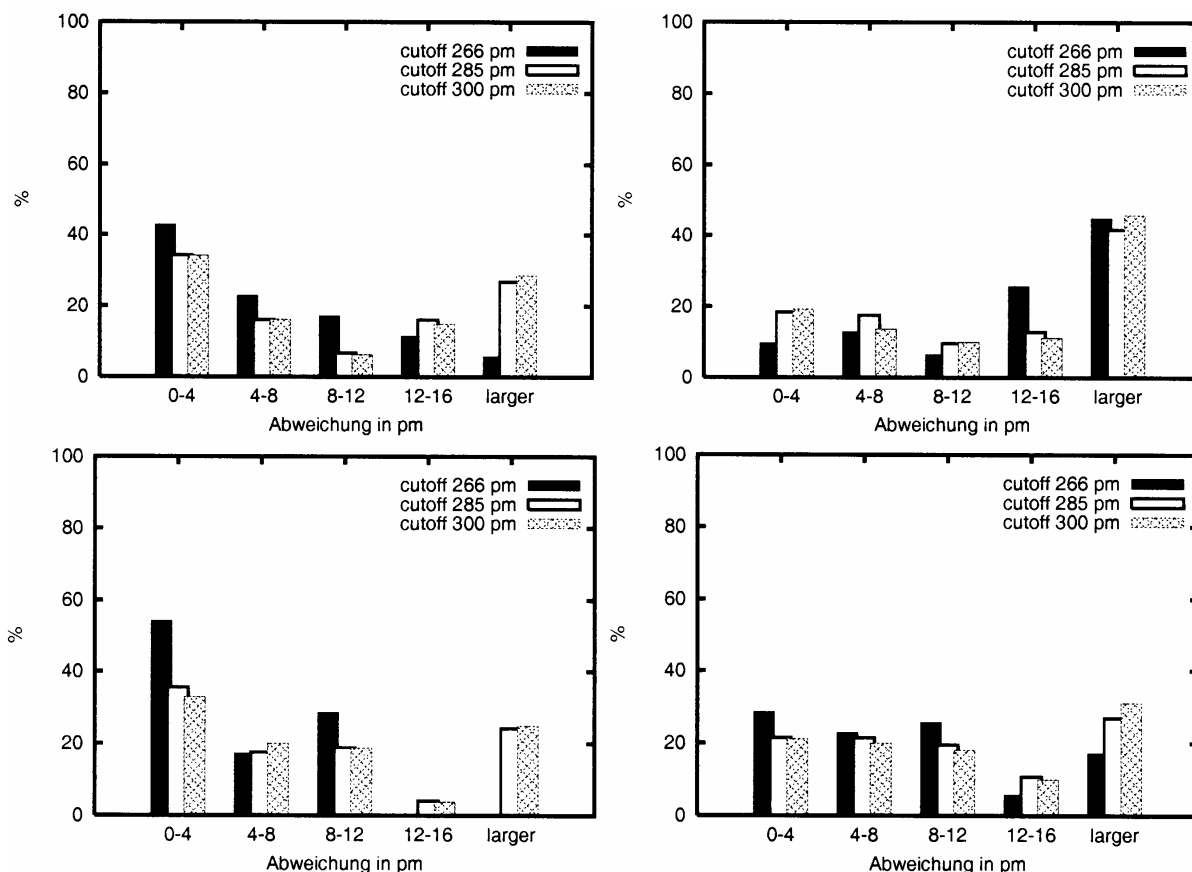
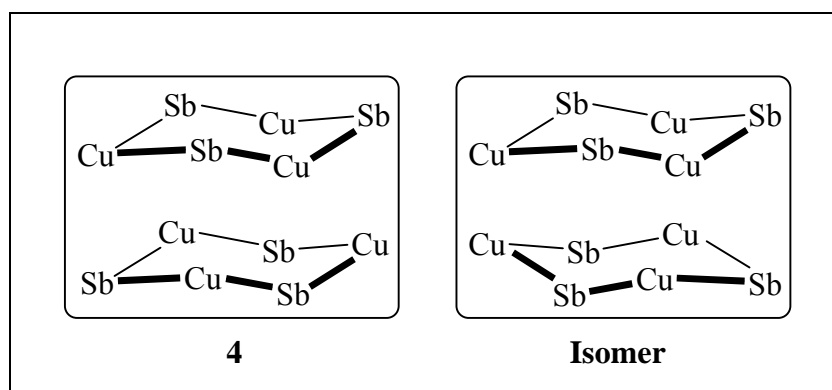


Abbildung 3.16: Abweichungen ausgewählter berechneter Metall···Metall-Abstände in $[\text{Cu}_{34}\text{Sb}_8]$ (links oben), $[\text{Cu}_{22}\text{Sb}_{20}]$ (rechts oben), $[\text{Cu}_{30}\text{Sb}_{12}]$ (links unten) und $[\text{Cu}_{26}\text{Sb}_{16}]$ (rechts unten) von experimentell bestimmten Werten d_{exp} (schwarze Balken $d_{\text{exp}} \leq 2,66 \text{ \AA}$, weiße Balken $d_{\text{exp}} \leq 2,85 \text{ \AA}$, schraffierte Balken $d_{\text{exp}} \leq 3,00 \text{ \AA}$).

Diese Fehlerdarstellung ist auch in diesem Fall, wie schon bei Verbindung (2), für kurze und starke Bindungen sinnvoll, da diese von der Theorie am präzisesten beschrieben werden. Es ergibt sich bei dieser Betrachtung für $[\text{Cu}_{28}\text{Sb}_{14}]$ (4) die beste Übereinstimmung zwischen theoretisch und experimentell ermittelten Bindungslängen. Bei kurzen Bindungen ($\leq 2,66 \text{ \AA}$) ist die Abweichung nur in geringem Anteil größer als $0,08 \text{ \AA}$, und in *ca.* 75% der Fälle ist die Abweichung kleiner als $0,04 \text{ \AA}$. Bindungen mit einer Länge bis zu $2,85 \text{ \AA}$ bzw. $3,00 \text{ \AA}$ schließen schon relativ schwache Wechselwirkungen mit ein. Vor allem lässt sich eine schlechtere Übereinstimmung der kurzen Bindungen bei den anderen isomorphen Strukturen feststellen, wodurch diese ausgeschlossen werden können.

Die $[\text{Cu}_3\text{Sb}_3]$ -Ringe können nun in verschiedenen Orientierungen zueinander stehen (Schema 3.3).



Schema 3.3: Relative Anordnung der $[\text{Cu}_3\text{Sb}_3]$ -Ringe in **(4)** und dessen Isomer.

Die berechnete Struktur von Verbindung **(4)** und dem Konformer (darstellbar durch den Austausch aller Cu- und Sb-Positionen in den leicht gewellten sechsgliedrigen Ringen) sind gleich stabil ($\Delta = 4 \text{ kJ/mol}$) und passen zur Strukturlösung aus der Röntgenstrukturanalyse, die anhand der Vorschläge aus diesen DFT-Rechnungen angefertigt wurde. Dagegen ist die berechnete Struktur des azentrischen Isomers von **(4)** (Schema 3.3 rechts) um 28 kJ/mol stabiler, zeigt aber größere Abweichungen bei den Cu–Sb- Bindungsabständen und würde eine niedrigere kristallographische Symmetrie beinhalten. Dies kann aber, nach Verfeinerung eines azentrischen Strukturmodells in der Raumgruppe $P2_1$, eindeutig ausgeschlossen werden, da keinerlei Bevorzugung für Cu oder Sb in den hervorgehobenen sechsgliedrigen $[\text{Cu}_3\text{Sb}_3]$ -Ringen zu erkennen ist (Abb. 3.14). Die scheinbar gegensätzlichen Resultate der DFT-Rechnungen und der Röntgenstrukturanalyse deuten auf einzelne azentrische Clustermoleküle in einem Verhältnis von 50:50 hin. Dies würde zu einer pseudo-zentrosymmetrischen Molekülstruktur von Verbindung **(4)** im Kristall führen, die eher eine durchschnittliche Zusammensetzung als ein einzelnes Molekül widerspiegelt. Aufgrund dieser Annahmen wurde die Struktur von Verbindung **(4)** und ihrem Konformer in der Raumgruppe $P2_1/n$ gelöst und verfeinert. Atompositionen in den sechsgliedrigen Ringen wurden mit jeweils 50% Besetzung aus Kupfer und Antimon verfeinert. Die Molekülstruktur von **(4)** (Abb. 3.14) im Kristall besteht aus einer zentralen hexagonal-bipyramidalen Anordnung von Cu-Atomen, umgeben von einer verzerrten ikosaedrischen Anordnung von Sb-Atomen und einer zusätzlichen Schale aus einem zweifach überkappten hexagonalen Prisma aus 14 Cu-Atomen (Abb. 3.17).

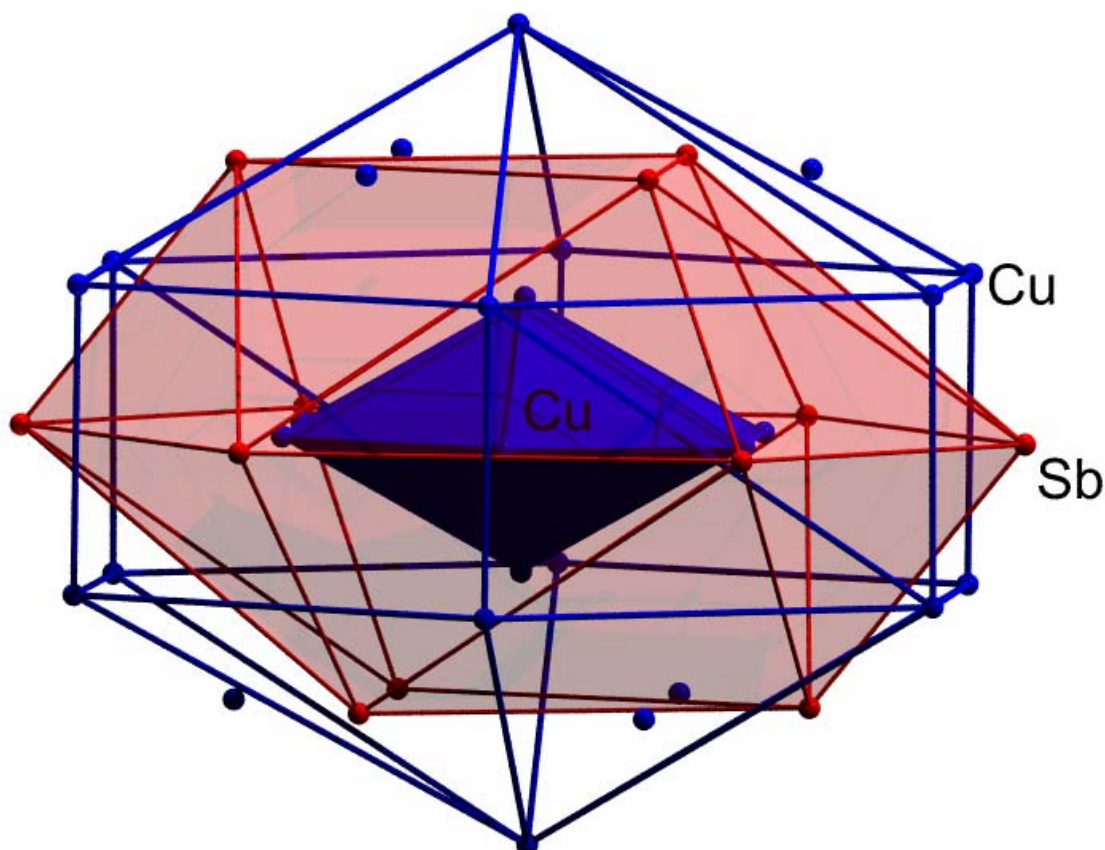


Abbildung 3.17: Polyedrisches Modell des Clusterkerns von Verbindung (4).

Die Cu–Cu-Abstände in der zentralen hexagonalen Bipyramide sind mit 2,410(1) Å [Cu(6)–Cu(13)] bis 2,477(1) Å [Cu(3)–Cu(6)] sehr kurz. In dem äußeren, zweifach überkappten, hexagonalen Prisma werden sechs der zwölf Dreiecksflächen von Cu-Atomen verbrückt, die zusammen mit den sechs Sb-Atomen zweier Sb₃-Dreiecksflächen des Sb₁₂-Icosaeders die beiden sechsgliedrigen [Cu₃Sb₃]-Ringe bilden (Abb. 3.15). Alle Cu-Atome in dem äußeren, hexagonalen Prisma werden von den P-Atomen der PEt₃-Liganden koordiniert [Cu–P 2,213(2)–2,228(2) Å] und die beiden überkappenden Cu-Atome [Cu(14); Cu(14A)] von zwei [Sb(SiMe₃)₂]-Liganden [Sb(4)–Cu(14) 2,535(1) Å]. Die anderen Cu–Sb-Bindungsabstände in der Verbindung liegen zwischen 2,532(1) Å [Cu(5)–Sb(6)] und 3,109(1) Å [Sb(3)–Cu(17)], und unterscheiden sich damit nicht von beobachteten Cu–Sb-Bindungsabständen anderer Cu–Sb-Verbindungen.^[71-73,139]

Man kennt den Austausch von Gitterpositionen in anderen Cu-Übergangsmetall-Verbindungen.^[142] Hinweise auf eine statistische Besetzung von Atompositionen in molekularen Cu–Sb-Legierungen sind jedoch bisher unbekannt.

Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{28}\text{Sb}_{12}(\text{PPhEt}_2)_{14}\text{Cl}_2]$ (**5**)

Die Reaktion von CuOAc mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ im $\text{Cu}:\text{Sb}$ -Verhältnis 3:1 in Gegenwart von PPhEt_2 führt zu $[\text{Cu}_{28}\text{Sb}_{12}(\text{PPhEt}_2)_{14}\text{Cl}_2]$ (**5**). (**5**) kristallisiert aus Et_2O als schwarze Kristalle in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Molekülen und zwei Diethylethermolekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von (**5**) ist in Abbildung 3.18 dargestellt.

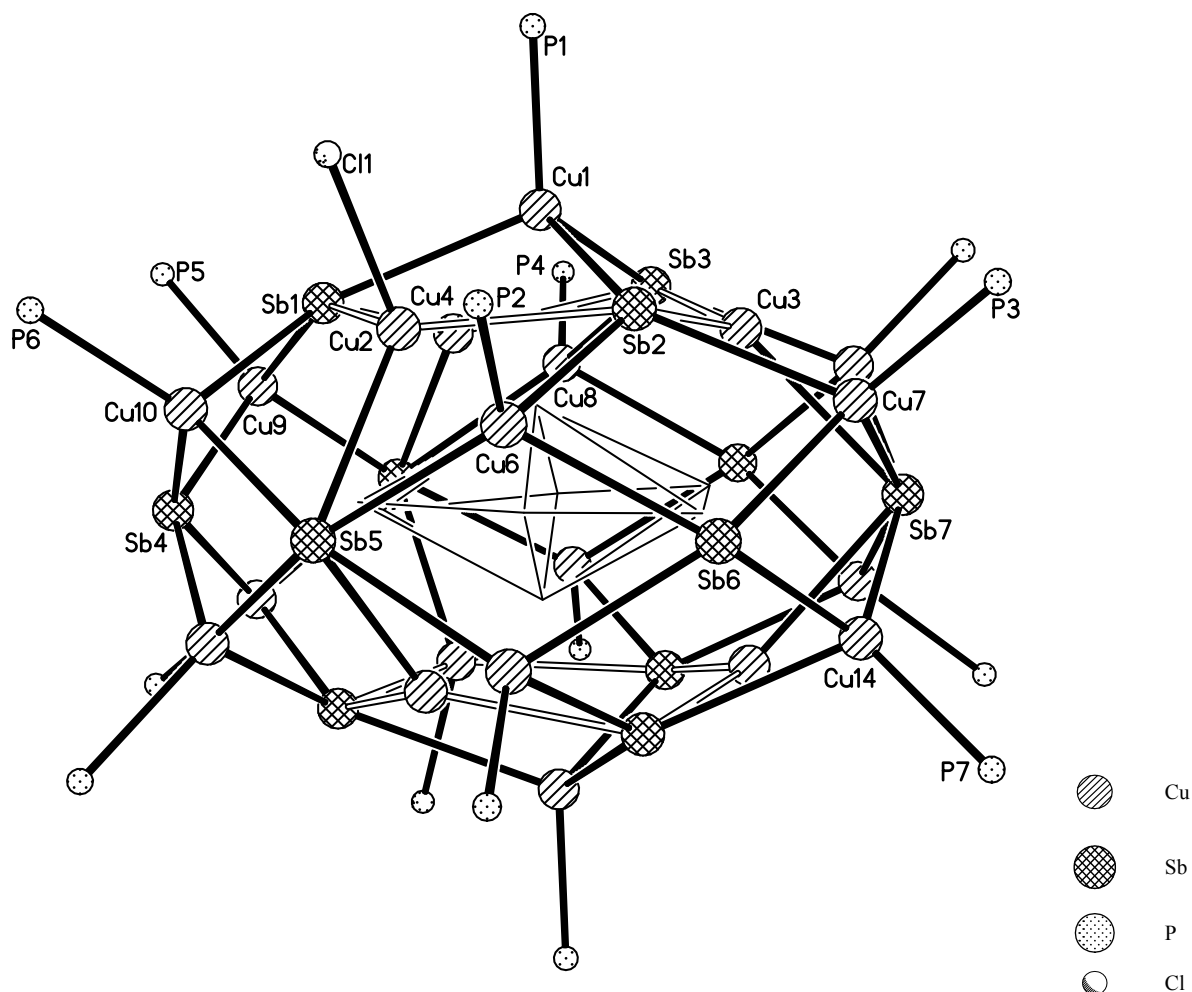


Abbildung 3.18: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{28}\text{Sb}_{12}(\text{PPhEt}_2)_{14}\text{Cl}_2]$ (**5**) im Kristall mit einem $[\text{Cu}_8]$ -Polyeder im Zentrum (ohne Ph- und Et-Gruppen).

Tabelle 3.6: Ausgewählte Bindungslängen bzw. -abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in (**5**):

Abstände [\AA]					
Sb(1)–Cu(4)	2,575(1)	Sb(2)–Cu(2)	2,724(1)	Cu(1)–Cu(5)	2,387(1)
Sb(1)–Cu(1)	2,904(1)	Sb(2)–Cu(1)	2,830(1)	Cu(1)–Cu(4)	3,024(1)
Sb(1)–Cu(13)	2,985(1)	Sb(3)–Cu(4)	2,598(1)	Cu(11)–Cu(12)	2,347(1)
Sb(1)–Sb(4)	3,197(1)	Sb(3)–Cu(3)	2,629(1)	Cl(1)–Cu(2)	2,337(2)
Sb(2)–Cu(3)	2,588(1)	Sb(3)–Cu(1)	2,808(1)	Cu(14)–P(7)	2,223(2)

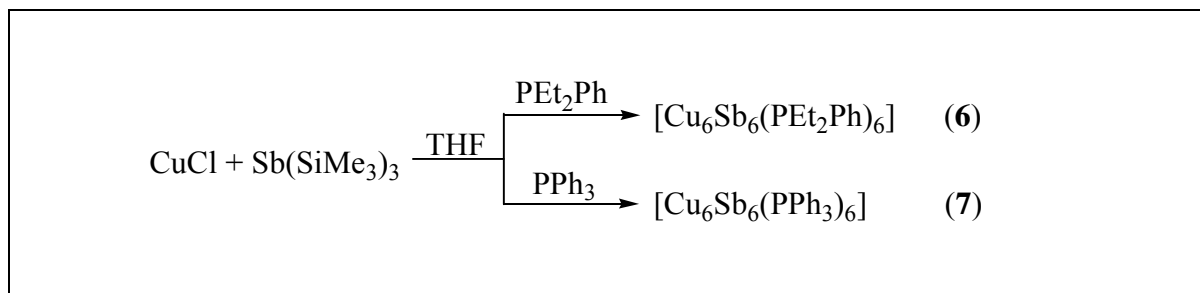
Winkel [°]			
Cu(4)–Sb(1)–Cu(2)	118,95(3)	P(1)–Cu(1)–Sb(1)	111,65(6)
Cu(12)–Sb(6)–Cu(11)	50,72(2)	Sb(3)–Cu(1)–Sb(1)	103,80(3)
P(1)–Cu(1)–Sb(2)	106,75(6)	Sb(2)–Cu(1)–Sb(1)	106,01(3)
Sb(3)–Cu(1)–Sb(2)	108,91(3)	Sb(2)–Cu(3)–Sb(3)	123,13(3)

Danach ist die Molekülstruktur von Verbindung **(5)** sehr ähnlich zu $[\text{Cu}_{28}\text{Sb}_{12}(\text{PET}_3)_{12}\{\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ **(4)**. Die Cu-Atome von **(5)** werden gegenüber PET_3 in Verbindung **(4)** von dem sperrigeren Phosphan PPhEt_2 als Ligand koordiniert. Der Clusterkern wird vollständig von dem eingesetzten Phosphan und einem Chloridion, das vermutlich in der Lösung als Verunreinigung vorhanden war, abgeschirmt. Eine Umsetzung mit reinem CuCl führt dagegen nicht zu Verbindung **(5)**, sondern zu Verbindung $[\text{Cu}_6\text{Sb}_6(\text{PPhEt}_2)_6]$ **(6)**, die weiter unten ausführlich beschrieben wird. Durch das Cu:Sb-Verhältnis von 3:1 konnte sich diesmal keine $[\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Gruppe als Ligand ausbilden. Die Atomzuordnung ist bei Verbindung **(5)** für alle Schweratome eindeutig im Gegensatz zu Verbindung **(4)**. In **(5)** sind die in Verbindung **(4)** planaren, alternierenden, sechsgliedrigen Ringe gewellt und in Sesselkonformation, so wie es bei der berechneten Struktur von Verbindung **(4)** vorgeschlagen wurde. Verbindung **(5)** hat mit Chlorid als Ligand eine Art Linker, der Cu(2) in diesem sechsgliedrigen Ring eindeutig als Kupfer identifiziert. Dies könnte der Grund dafür sein, warum sich bei der Reaktion kein Konformerengemisch gebildet hat. Vergleicht man die Bindungslängen der beiden Verbindungen **(4)** und **(5)** so zeigen die Cu–Cu-Abstände in Verbindung **(5)** eine größere Varianz [0,66 Å] mit einem sehr kurzen Cu–Cu-Abstand von 2,347(1) Å [Cu(11)–Cu(12)] innerhalb der hexagonalen Bipyramide. Dagegen ist der Bereich der Cu–Sb-Bindungsabstände kleiner [2,575(1) Å Sb(1)–Cu(4) bis 2,985(1) Å Sb(1)–Cu(13)].

Abschließend kann zu Kapitel 3.3.1 gesagt werden, dass die Strukturanalyse dieser Verbindungen nur anhand der gemessenen Röntgenbeugungsdaten alleine oft nicht eindeutig war, sondern nur in Kombination mit DFT-Rechnungen befriedigende Ergebnisse erhalten werden konnten. Dies hängt vor allem mit den legierungsartigen Eigenschaften und der oft hohen Symmetrie dieser Verbindungsklasse zusammen.

3.3.2. Das Reaktionsverhalten von CuCl mit Sb(SiMe₃)₃

Bei den Reaktionen von CuCl mit Sb(SiMe₃)₃ in Gegenwart verschiedener tertiärer Phosphane in THF als Lösungsmittel, konnten die Verbindungen (6) und (7) erhalten werden (Schema 3.4). (6) und (7) wurden mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.



Schema 3.4: Reaktionen von Kupferchlorid mit *Tris*(trimethylsilyl)stiban in Tetrahydrofuran.

Der Cu(I)-Phosphan-Komplex wird durch Zugabe von vier bzw. drei Äquivalenten Phosphan zu CuCl gebildet. Danach wird die farblose Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit der entsprechenden Menge einer Maßlösung aus Sb(SiMe₃)₃ in Hexan versetzt. Das Cu:Sb-Verhältnis entspricht in beiden Fällen einem Verhältnis von 3:1. Beide Reaktionsgemische werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ für 12 h gelagert und anschließend innerhalb von drei Wochen auf $-8\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. Raumtemperatur erwärmt. Nach einer Woche kristallisiert Verbindung (6) bei $-8\text{ }^\circ\text{C}$ als rot-schwarze Kristalle aus. Aus der Reaktionslösung, die mit PPh₃ versetzt wurde, konnte Verbindung (7) isoliert werden.

Die Molekülstruktur von [Cu₆Sb₆(PPhEt₂)₆] (6)

(6) kristallisiert aus THF in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül und zwei gittergebundenen THF-Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von (6) ist in Abbildung 3.19 dargestellt.

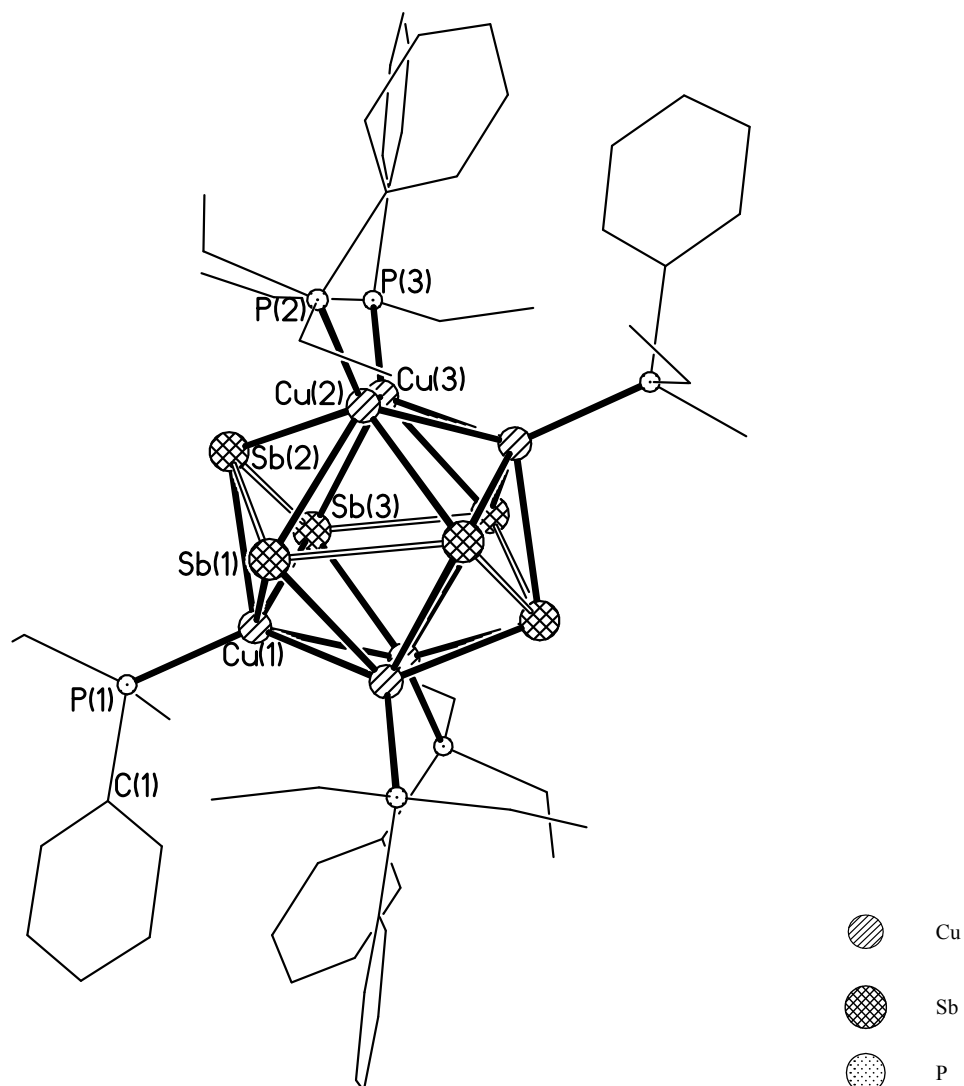


Abbildung 3.19: Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}_6\text{Sb}_6(\text{PPhEt}_2)_6]$ (**6**) im Kristall (ohne H-Atome).

Tabelle 3.7: Ausgewählte Bindungslängen bzw. -abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in (**6**):

Abstände [\AA]					
Sb(1)–Cu(1)	2,679(2)	Sb(2)–Cu(1)	2,725(2)	Cu(2)–Cu(3)	2,609(2)
Sb(1)–Cu(2)	2,732(1)	Sb(2)–Sb(3)	2,858(1)	Cu(1)–P(1)	2,268(3)
Sb(1)–Sb(2)	2,855(1)	Sb(3)–Cu(1)	2,688(1)	Cu(2)–P(2)	2,261(3)
Sb(2)–Cu(3)	2,685(1)	Sb(3)–Cu(3)	2,715(2)	Cu(3)–P(3)	2,272(2)
Sb(2)–Cu(2)	2,694(2)				
Winkel [$^\circ$]					
Cu(1)–Sb(1)–Sb(2)	58,89(4)	Sb(1)–Cu(1)–Sb(2)	63,78(4)		
Cu(2)–Sb(1)–Sb(2)	57,61(4)	Sb(3)–Cu(1)–Sb(2)	63,73(4)		
Cu(2)–Sb(2)–Sb(1)	58,89(4)	Cu(3)–Cu(2)–Sb(2)	60,81(4)		
Sb(1)–Sb(2)–Sb(3)	106,43(3)	Sb(2)–Cu(2)–Sb(1)	63,50(4)		
Cu(1)–Sb(3)–Cu(3)	100,30(5)	Cu(2)–Cu(3)–Sb(2)	61,16(4)		
Sb(1)–Cu(1)–Sb(3)	116,95(5)	Sb(2)–Cu(3)–Sb(3)	63,90(4)		

Die Struktur kann als leicht verzerrter $[\text{Cu}_6\text{Sb}_6]$ -Ikosaeder beschrieben werden mit einem gewellten $[\text{Sb}_6]$ -Ring in Sesselkonformation als zentrale Einheit (dargestellt mit offenen Bindungen in Abb. 3.19). Alle Cu-Atom sind pentagonal pyramidal umgeben. An jedes dieser Cu-Atome ist ein Phosphoratom einer PPhEt_2 -Gruppe $[\text{Cu}-\text{P}: \text{Cu}(2)-\text{P}(2) 2,261(3) \text{ \AA}; \text{Cu}(3)-\text{P}(3) 2,272(2) \text{ \AA}]$ koordiniert. Die pentagonal pyramidale Koordinationssphäre ist mit den drei Sb-Atomen des $[\text{Sb}_6]$ -Ringes und den benachbarten Cu-Atomen vervollständigt. Alle Cu–Sb-Bindungsabstände liegen zwischen $2,679(2) \text{ \AA}$ $[\text{Sb}(1)-\text{Cu}(1)]$ und $2,732(2) \text{ \AA}$ $[\text{Sb}(1)-\text{Cu}(2)]$. Sie befinden sich im Bereich von bekannten Cu–Sb-Bindungsabständen.^[71-73,139] Betrachtet man die Sb–Sb-Bindungsabstände innerhalb des Sb_6 -Ringes, so sind sie mit $2,855(1) \text{ \AA}$ $[\text{Sb}(1)-\text{Sb}(2)]$ bis $2,858(1) \text{ \AA}$ $[\text{Sb}(2)-\text{Sb}(3)]$ etwa $0,15 \text{ \AA}$ länger als der kürzeste Sb–Sb-Bindungsabstand in dem Sb_7^{3-} -Zintl-Anion [*ca.* $2,69 \text{ \AA}$].^[143] Dagegen sind die Sb–Sb-Bindungsabstände in den Übergangsmetall-Sb-Komplexen $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})^+]_3[\text{Sb}_7\text{Ni}_3(\text{CO})_3]^{3-}$ mit $2,81\text{-}2,97 \text{ \AA}$ bzw. $2,707(2)\text{-}3,715(4) \text{ \AA}$ in $[\text{K}(2,2,2\text{-crypt})^+]_3[\text{Sb}_7\text{Ni}_3(\text{CO})_3]^{3-}$ leicht verlängert und sind somit im Bereich der Sb–Sb-Bindungsabstände in Verbindung **(6)**.^[144,145] Ähnliche Sb–Sb-Abstände lassen sich auch in anderen Verbindungen, wie z.B. dem $[\text{Ph}_6\text{Sb}_6]$ -Ring finden.^[146] Die Cu–Cu-Abstände in **(6)** liegen um *ca.* $2,60 \text{ \AA}$ $[\text{Cu}(2)-\text{Cu}(3) 2,609(2) \text{ \AA}]$. Sie sind nur etwas länger als in dem Kupfermetall [$2,56 \text{ \AA}$], aber fast $0,3 \text{ \AA}$ länger als der kürzeste Cu–Cu-Abstand, der in Cu-Sb-Verbindungen gefunden wurde [$2,316(2) \text{ \AA}$].^[139] Innerhalb des $[\text{Cu}_6\text{Sb}_6]$ -Ikosaeder erkennt man nur eine leichte Verzerrung, da die Winkel der Dreiecke nahezu ideale Werte von 60° haben $[\text{Cu}(3)-\text{Cu}(2)-\text{Sb}(2) 60,81(4)^\circ]$.

Bei der Lösung der Molekülstruktur aus den Röntgenbeugungsdaten konnte Restelektronendichte im Zentrum des Ikosaeders detektiert werden, die auf ein Element zwischen Kohlenstoff und Phosphor als eingelagertes Zentralatom hinweist. Zur Bestimmung des eingelagerten Elementes wurden DFT-Rechnungen von F. Weigend (Arbeitsgruppe Ahlrichs) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser DFT-Rechnungen können eine Einlagerung nicht bestätigen. Auf die elektronische Struktur der Verbindung **(6)** wird weiter unten näher eingegangen.

Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}_6\text{Sb}_6(\text{PPh}_3)_6]$ (**7**)

(7) kristallisiert aus THF als schwarze Kristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül und acht gittergebundenen THF-Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **(7)** ist in Abbildung 3.20 dargestellt.

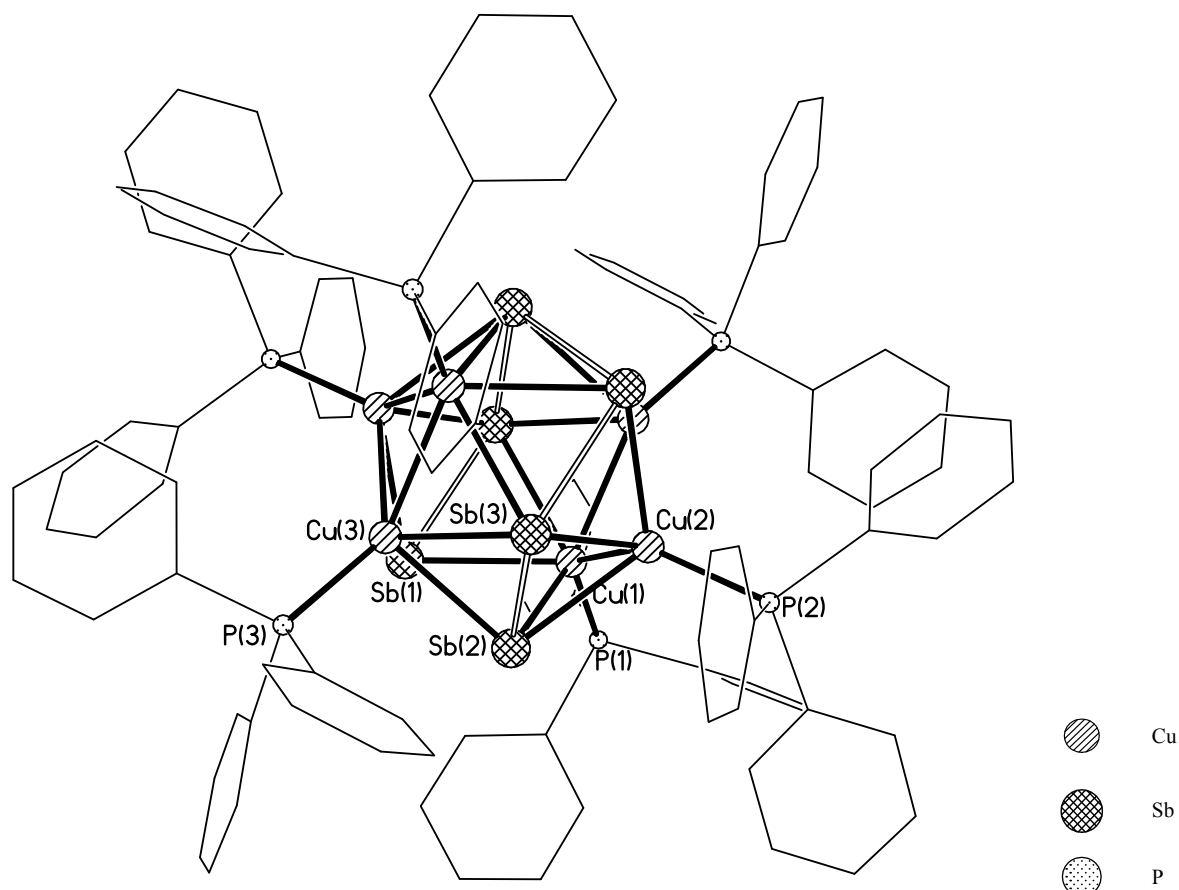


Abbildung 3.20: Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}_6\text{Sb}_6(\text{PPh}_3)_6]$ (**7**) im Kristall (ohne H-Atome).

Tabelle 3.8: Ausgewählte Bindungslängen bzw. -abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in (**7**):

Abstände [\AA]					
Sb(1)–Cu(3)	2,677(3)	Sb(2)–Cu(3)	2,734(3)	Cu(1)–Cu(2)	2,592(4)
Sb(1)–Cu(1)	2,725(2)	Sb(2)–Sb(3)	2,866(2)	Cu(1)–P(1)	2,293(5)
Sb(1)–Sb(2)	2,866(2)	Sb(3)–Cu(3)	2,646(3)	Cu(2)–P(2)	2,291(6)
Sb(2)–Cu(1)	2,671(2)	Sb(3)–Cu(2)	2,725(2)	Cu(3)–P(3)	2,301(4)
Sb(2)–Cu(2)	2,681(2)				
Winkel [$^\circ$]					
Cu(3)–Sb(1)–Cu(1)	100,01(8)	Cu(3)–Sb(3)–Cu(2)	100,43(9)		
Cu(1)–Sb(1)–Sb(2)	57,02(6)	Cu(2)–Cu(1)–Sb(1)	111,04(9)		
Cu(1)–Sb(2)–Sb(1)	58,84(7)	Sb(2)–Cu(1)–Sb(1)	64,15(6)		
Sb(1)–Sb(2)–Sb(3)	104,99(6)	Sb(3)–Cu(3)–Sb(1)	117,35(8)		

Die Molekülstruktur von Verbindung (**7**) ist strukturell sehr ähnlich zu (**6**) und unterscheidet sich nur in dem an die Cu-Atome koordinierenden PPh_3 . Die M–M-Abstände (M = Cu, Sb) sind ebenfalls leicht verschieden. Beispielsweise variieren die Cu–Sb-Bindungsabstände um *ca.* 0,09 \AA [Cu–Sb: 2,646(3) \AA Sb(3)–Cu(3) bis 2,734(3) \AA Sb(2)–Cu(3)]. Die Cu–Cu-

Abstände zeigen auch eine größere Varianz als in Verbindung (6) [Cu–Cu: 2,592 Å Cu(1)–Cu(2) bis 2,632 Å Cu(2)–Cu(3A)]. Dagegen liegen die Sb–Sb-Bindungsabstände von 2,853(1) Å [Sb(1)–Sb(3A)] bis 2,866(2) Å [Sb(2)–Sb(3)] etwa im gleichen Bereich. Betrachtet man in Verbindung (6) und (7) das Raumerfüllungsmodell (Abb. 3.21), so zeigt sich unabhängig von dem koordinierenden Phosphan, dass der [Sb₆]-Ring nicht vollständig abgeschirmt wird.

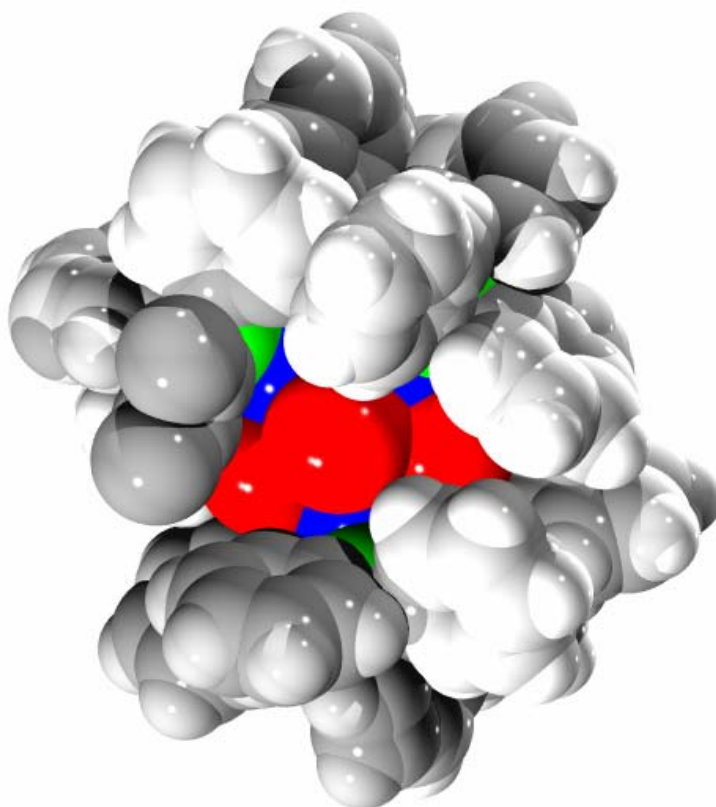


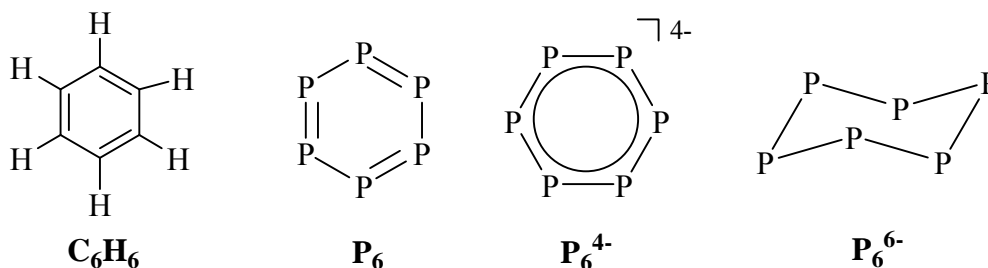
Abbildung 3.21: Raumerfüllungsmodell von (7).

Zur Betrachtung der elektronischen Struktur der beiden Verbindungen (6) und (7), kann man z.B. das ikosaedrische Strukturmotiv mit dem strukturell sehr ähnlichen Boran $B_{12}H_{12}^{2-}$ vergleichen.^[147-149] Wendet man das *Wade*-Konzept auf den [Cu₆Sb₆]-Clusterkern an, so erhält man 24 Valenzelektronen für das [Cu₆Sb₆]-Ikosaeder. Dies sind zwei Elektronen weniger als für eine *closo*-Struktur vorhanden sein müssten.^[150] Beide Verbindungen könnten deshalb leicht reduzierbar sein. DFT-Rechnungen ergeben ein ähnliches Bild.^[151] Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO ist zu gering, um eine stabile Struktur zu erhalten.

DFT-Rechnungen ergeben auch, dass bei Hinzufügen zweier Elektronen die Struktur nicht genügend stabil wäre. (6) und (7) wären erst stabil, wenn die beiden $[\text{Cu}_3]$ -Flächen, über denen das LUMO sitzt, jeweils von einem Atom, wie z.B. Wasserstoff, überkappt würden. Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO würde dann allerdings *ca.* 2 eV betragen. Hinweise auf eine ähnlich große Energielücke konnten aus UV/VIS-Messungen erhalten werden. Die beiden Wasserstoffatome können aber durch experimentelle Untersuchungen nicht ermittelt werden.

Betrachtet man die Verbindungen (6) und (7) nicht als Elektronenmangelverbindung, sondern mit einem elektrostatischen Modell mit einem $[\text{Sb}_6]^{6-}$ -Ring als *Zintl*-Anion, kann das Pseudo-Element-Konzept angewendet werden. Dies ergibt einen $[\text{Sb}_6]^{6-}$ -Ring mit 36 Valenzelektronen. Die Struktur des gewellten Sechsrings in Sesselkonformation ist bei Schwefel oder Selen ein bekanntes Strukturmotiv. *Yamada et al.* hat durch Verdampfen der Elemente Kupfer und Antimon in Massenspektren die Clusterverbindungen $[\text{Cu}_5\text{Sb}_6]^+$ und $[\text{Cu}_6\text{Sb}_7]^+$ mit 34 bzw. 40 Valenzelektronen nachweisen können, die den magischen Zahlen des geschlossenschaligen Jellium-Modells entsprechen.^[63] Die Cu-Atome geben dabei ihre Elektronen an das Sb-Gerüst ab und besetzen die freien Positionen um das Gerüst so, dass eine möglichst geschlossene Deltaeder-Struktur entsteht. Es spielen also in diesem Fall sowohl geometrische als auch elektronische Aspekte eine Rolle, welche zur Stabilität der gefundenen magischen Zahlen in diesem System führen. Im Vergleich zu den beobachteten Clusterverbindungen $[\text{Cu}_5\text{Sb}_6]^+$ und $[\text{Cu}_6\text{Sb}_7]^+$ hat der $[\text{Sb}_6]^{6-}$ -Ring einen Überschuss von zwei Elektronen bzw. ein Defizit von vier Elektronen. Damit können die beiden Verbindungen (6) und (7) nicht mit dem Jellium-Modell beschrieben werden.

Es gibt theoretische Untersuchungen zur elektronischen Struktur und den Energien von $[\text{P}_6]$ bis $[\text{P}_6]^{6-}$ (Schema 3.5) bzw. für $[\text{Sb}_6]$ und $[\text{Sb}_6]^-$.^{[[152,153]}



Schema 3.5: Darstellung sechsgliedriger Ringe unterschiedlicher Valenzelektronenzahl.

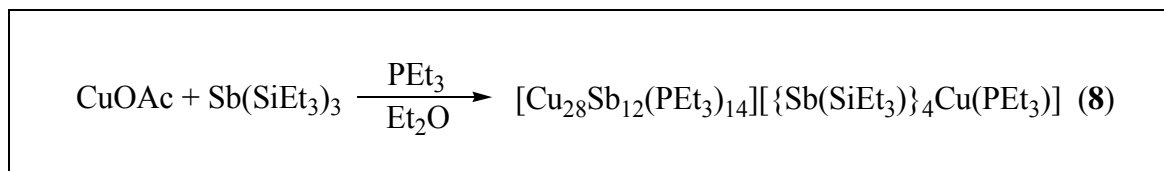
Die stabilste Struktur für diese beiden Fragmente ist das symmetrische Prisma in D_{3h} -Symmetrie.^[154] Für Arsen gibt es einige experimentelle Beispiele, die ein $[\text{As}_6]$ -Prisma als

vorherrschendes Strukturmerkmal vorschlagen. In den Molekülstrukturen der Verbindungen $[(\text{Cp}^*\text{M})_3\text{As}_6]^{n+}$ ($\text{M} = \text{Fe}$, $n = 1$; $\text{M} = \text{Co}$, $n = 2, 0$) ist das $[\text{As}_6]$ -Prisma formal entweder -3 , -2 oder -1 geladen.^[155-157] Die elektronische Struktur dieser Verbindungen kann entweder mit dem *Wade*-Konzept oder mit dem einfachen elektrostatischen Modell bzw. dem Pseudoelement-Konzept der *Zintl*-Phasen beschrieben werden. In der Verbindung $[\text{Co}_6\text{As}_{12}(\text{PEt}_2\text{Ph})_6]^{[156]}$ findet man ein ähnliches Schweratomgerüst wie in (6) und (7) mit einem $[\text{Co}_6\text{As}_6]$ -Ikosaeder als zentraler Einheit. Die elektronische Struktur dieser Verbindung kann zwar mit dem elektrostatischen Modell beschrieben werden, aber nicht mit dem *Wade*-Konzept.

Abschließend kann zu Kapitel 3.3.2 gesagt werden, dass sich in diesem Zusammenhang keine zufriedenstellende Aussage über die Korrelation zwischen der Struktur und der Elektronenzahl treffen lässt. Im Gegensatz zu den Verbindungen (2)-(5) kann bei den Verbindungen (6) und (7) formal eher von einem „klassischen“ Vertreter dieser Verbindungsklasse ausgegangen werden.

3.3.3. Das Reaktionsverhalten von CuOAc mit Sb(SiEt₃)₃

Bei der Reaktion von CuOAc mit Sb(SiEt₃)₃ in Gegenwart des tertiären Phosphanes PEt₃ in Et₂O als Lösungsmittel, konnte die Verbindung (**8**) erhalten werden. (**8**) wurden mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Reaktion ist in Schema 3.6 wiedergegeben.



Schema 3.6: Reaktion von Kupferacetat mit *Tris*(triethylsilyl)stiban in Diethylether.

Der Cu(I)-Phosphan-Komplex wird in diesem Fall durch Zugabe von zwei Äquivalenten Phosphan zu CuOAc gebildet. Danach wird die hellgelbe Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit der entsprechenden Menge Sb(SiEt₃)₃ versetzt. Das eingesetzte Cu:Sb-Verhältnis entspricht einem Verhältnis von 1:1. Neben Verbindung (**8**) können Kristalle isoliert werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse nicht zufriedenstellend charakterisiert werden können. Röntgenbeugungsdaten geben Hinweis auf ein ähnliches Schweratomgerüst wie in Verbindung (**8**). Die Reaktionslösung wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und langsam erwärmt bis sich die Reaktionslösung braun färbt und eine homogene Lösung entsteht. Diese wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ für 12 h gelagert und anschließend innerhalb von drei Wochen auf $-8\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach zwei Wochen kristallisiert Verbindung (**8**) bei $-8\text{ }^\circ\text{C}$ als schwarze Kristalle aus.

Die Molekülstruktur von [Cu₂₈Sb₁₂(PEt₃)₁₄][{Sb(SiEt₃)₄{Cu(PEt₃)}}] (**8**)

Die ionische Verbindung (**8**) kristallisiert aus Et₂O als schwarze Kristalle in der monoklinen Raumgruppe C₂ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Liegt Kupfer in dem Fragment [{Sb(SiEt₃)₄{Cu(PEt₃)}}] (**8a**) in der Oxidationsstufe +I vor, ist (**8a**) einfach negativ und somit das Fragment [Cu₂₈Sb₁₂(PEt₃)₁₄] (**8b**) einfach positiv geladen. Die Molekülstrukturen von (**8a**) und (**8b**) sind in Abbildung 3.22 bzw. Abbildung 3.23 dargestellt.

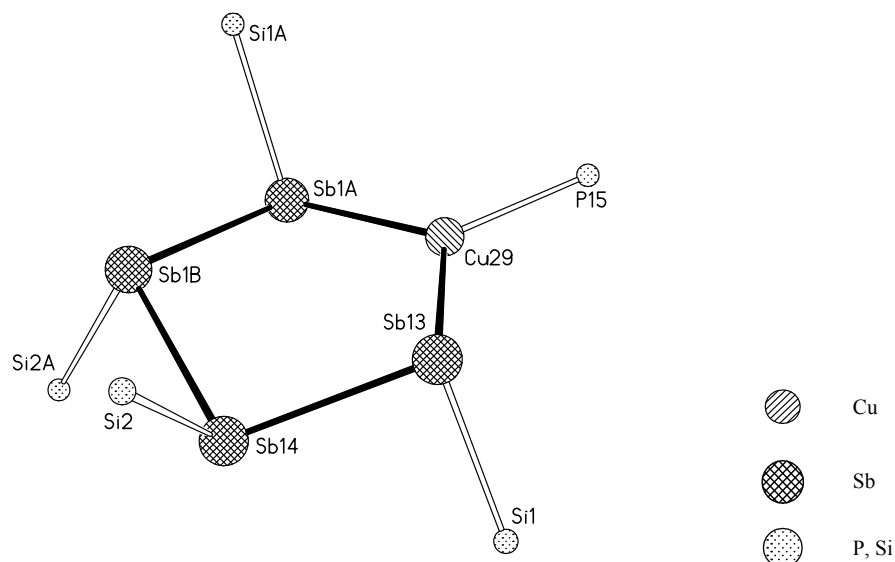


Abbildung 3.22: Die Molekülstruktur des Anions $[\{\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_4\{\text{Cu}(\text{PEt}_3)\}]^-$ (**8a**) im Kristall (ohne Et-Gruppen).

Tabelle 3.9: Ausgewählte Bindungslängen bzw. -abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in (**8a**):

Abstände [\AA]					
Sb(13)–Cu(29)	2,551(4)	Sb(13)–Sb(14)	2,794(3)	Sb(13)–Si(1)	2,515(14)
Sb(14)–Sb(1B)	2,823(5)	Sb(14)–Si(2)	2,534(10)	Cu(29)–P(15)	2,188(8)
Winkel [$^\circ$]					
Si(1)–Sb(13)–Cu(29)	107,4(5)	Si(2)–Sb(14)–Sb(1B)	91,7(3)		
Si(1)–Sb(13)–Sb(14)	88,3(3)	Sb(13)–Sb(14)–Sb(1B)	102,6(1)		
Cu(29)–Sb(13)–Sb(14)	101,2(2)	P(15)–Cu(29)–Sb(13)	120,5(1)		
Si(2)–Sb(14)–Sb(13)	99,2(3)	Sb(13)–Cu(29)–Sb(1A)	118,9(2)		

Die Molekülstruktur von (**8a**) kann als fünfgliedriger nichtplanarer Ring aus vier Sb-Atomen und einem Cu-Atom beschrieben werden. An jedem Sb-Atom ist ein Si-Atom einer verbliebenen SiEt_3 -Gruppe gebunden [Sb–Si: 2,515(14) \AA , 2,534(10) \AA]. Diese stehen abwechselnd axial bzw. horizontal. Das Cu-Atom wird von einem P-Atom einer PEt_3 -Gruppe koordiniert [Cu(29)–P(15) 2,188(8) \AA]. Man kann die Molekülstruktur auch als Chelat-Komplex beschreiben, wobei die Sb_4 -Kette das Cu-Atom chelatisiert. Der Cu–Sb-Abstand in diesem Komplex beträgt 2,551(4) \AA [Sb(13)–Cu(29)]. Die Sb_4 -Kette, mit Sb–Sb-Bindungsabständen von 2,794(3) \AA [Sb(13)–Sb(14)] und 2,823(5) \AA [Sb(14)–Sb(1B)], muss durch oxidative Bindungsknüpfung entstanden sein. Die Formalladung sollte -2 betragen, dabei sind die Ladungen an den endständigen Sb-Atomen lokalisiert. Diese koordinieren das

Cu-Atom, welches somit leicht verzerrt trigonal von zwei Sb-Atomen und einem P-Atom umgeben ist. Das Anion $[\{\text{Sb}(\text{SiEt}_3)\}_4\{\text{Cu}(\text{PEt}_3)\}]^-$ (**8a**) kristallisiert als Gegenion zu dem Kation $[\text{Cu}_{28}\text{Sb}_{12}(\text{PEt}_3)_{14}]^+$ (**8b**) (Abb. 3.23) aus.

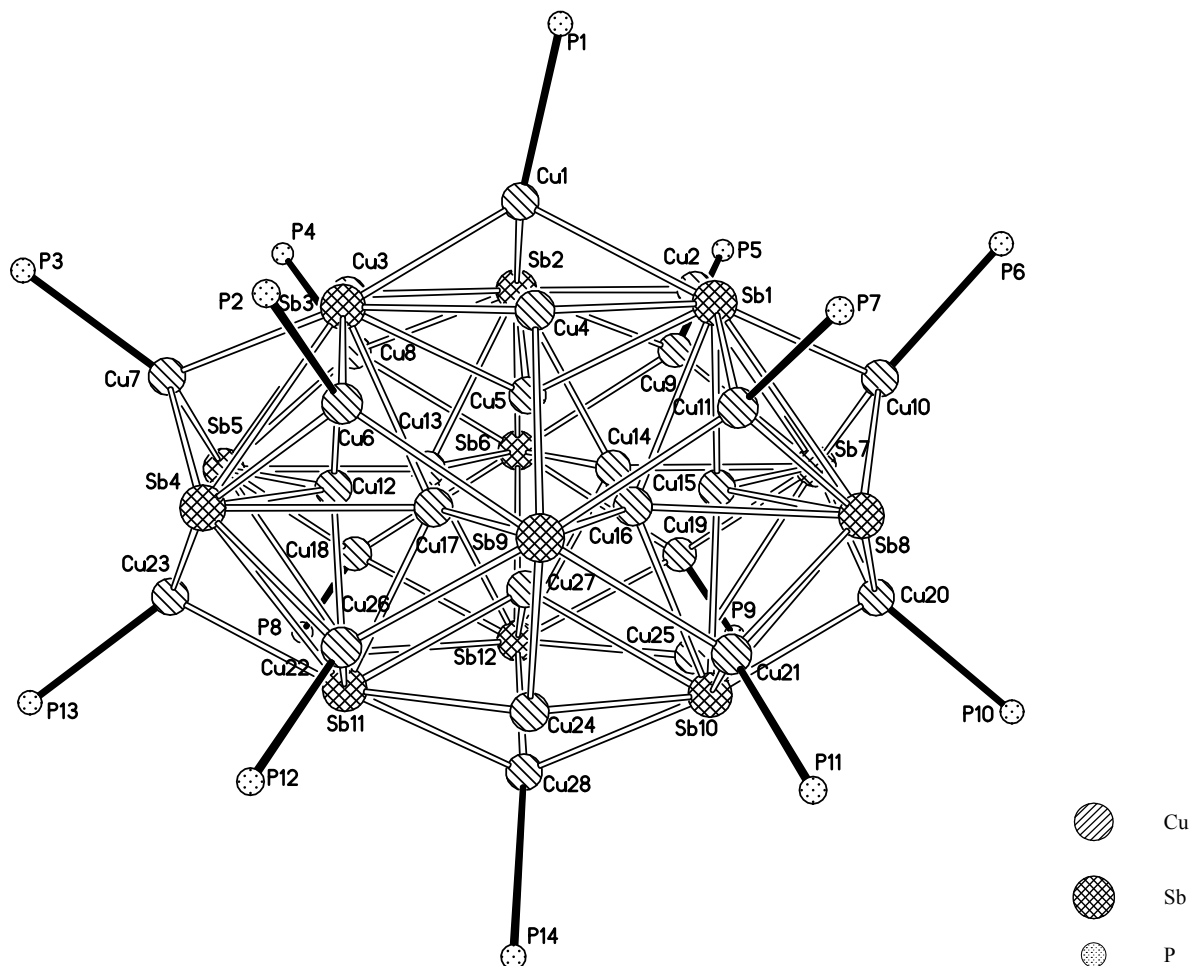


Abbildung 3.23: Die Molekülstruktur des Kations $[\text{Cu}_{28}\text{Sb}_{12}(\text{PEt}_3)_{14}]^+$ (**8b**) im Kristall (ohne Et-Gruppen).

Tabelle 3.10: Ausgewählte Bindungslängen bzw. -abstände [\AA] in (**8b**):

Abstände [\AA]					
Sb(1)–Cu(2)	2,580(6)	Sb(3)–Cu(3)	2,510(5)	Cu(1)–Cu(2)	2,879(8)
Sb(1)–Cu(4)	2,603(5)	Sb(3)–Cu(4)	2,650(3)	Cu(1)–Cu(4)	2,894(7)
Sb(1)–Cu(15)	2,730(8)	Sb(3)–Sb(4)	3,012(4)	Cu(12)–Cu(13)	2,363(6)
Sb(1)–Sb(8)	3,150(7)	Sb(7)–Cu(2)	3,075(8)	Cu(26)–Cu(28)	2,896(8)
Sb(2)–Cu(3)	2,569(6)	Cu(1)–Cu(5)	2,413(6)	Cu(27)–Cu(28)	2,340(1)
Sb(2)–Cu(2)	2,600(4)	Cu(1)–Cu(3)	2,785(7)	Cu(12)–Cu(17)	2,458(4)

Die Molekülstruktur von **(8b)** kann wie die Verbindungen **(4)** und **(5)** beschrieben werden. In diesem Fall sind die $[\text{Cu}_3\text{Sb}_3]$ -Ringe planar angeordnet (Vgl. Verbindung **(4)**) und nicht gewellt wie in Verbindung **(5)**. Das Strukturmotiv von Verbindung **(4)** scheint bevorzugt gebildet zu werden. Aufgrund der Ähnlichkeit zu den oben genannten Verbindungen wird auf eine detaillierte Beschreibung der Molekülstruktur verzichtet. Stattdessen sind in der Tabelle 3.11 die wichtigsten Bindungslängen der Verbindungen **(4)**, **(5)** und **(8b)** mit strukturell ähnlichen Schweratomgerüsten zusammengefasst.

Vergleich der Verbindungen **(4)**, **(5)** und **(8b)** mit dem Aufbau $[\text{Cu}_{28}\text{Sb}_{12}(\text{PREt}_2)_{12}]$ (R = Et, Ph)

Tabelle 3.11: Vergleich der Bindungsabstände der Verbindungen **(4)**, **(5)** und **(8b)**.

	(4)	(5)	(8b)
Raumgruppe	$P2_1/n$	$C2/c$	$C2$
Sb–Sb [Å]	-	3,164(1)-3,197(1)	3,012(4)-3,150(7)
Cu–Sb [Å]	2,532(1)-3,109(1)	2,575(1)-2,985(1)	2,510(5)-3,075(8)
Cu–Cu [Å]	2,410(1)-2,823(1)	2,347(1)-3,023(1)	2,340(1)-2,896(8)
Cu–P [Å]	2,213(2)-2,228(2)	2,223(2)-2,234(2)	2,162(1)-2,85(6)

Anhand der Tabelle 3.11 kann festgestellt werden, dass sich die strukturelle Ähnlichkeit der Schweratomgerüste der Verbindungen **(4)** und **(5)** bzw. des Kations **(8b)** auch in den Bindungsabständen widerspiegelt, die eine geringe Varianz aufweisen. Zudem liegen diese Bindungsabstände im Bereich von beobachteten Bindungslängen anderer Cu-Sb-Verbindungen.

Thermogravimetrische Untersuchungen in Kombination mit Pulverdiffraktometrie an den Verbindungen (1) und (3)

Es wurden exemplarisch an den beiden Cu-Sb-Verbindungen $[\text{Cu}_{12}(\text{SbSiMe}_3)_6(\text{PiPr}_3)_6]$ (**1**) und $[\text{Cu}_4\text{Sb}_{16}(\text{PEt}_3)_{16}]$ (**3**) mit unterschiedlichem Cu:Sb-Verhältnis thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt. Anschließend konnten von den dabei erhaltenen Rückständen Pulverdiffraktogramme aufgenommen werden. Diese sollten mit bekannten Cu-Sb-Phasen verglichen werden. Die „klassische“ Cu-Sb-Verbindung $[\text{Cu}_{12}(\text{SbSiMe}_3)_6(\text{PiPr}_3)_6]$ (**1**), in der alle Cu-Atome in der Oxidationsstufe +1 vorliegen, und die, als molekulare Legierung beschreibbare, Cu-Sb-Verbindung $[\text{Cu}_4\text{Sb}_{16}(\text{PEt}_3)_{16}]$ (**3**) wurden bei einem Druck von *ca.* $6,4 \cdot 10^{-6}$ bar mit einer Heizrate von 5 K/min auf 450 °C Probertemperatur aufgewärmt. Die dabei entstandenen Fragmente wurden gleichzeitig mit Hilfe eines Massenspektrometers detektiert.

Die thermogravimetrische Analyse von (**1**) bei einem Druck von *ca.* $6,4 \cdot 10^{-6}$ bar zeigt einen Gewichtsverlust von 41,9 % in einem einstufigen Prozess. Ein einstufiger Prozess kann auch bei der Cu-Se-Verbindung $[\text{Cu}_{20}\text{Se}_{13}(\text{PEt}_3)_{12}]$ beobachtet werden.^[158] Der Gewichtsverlust ist nach 110 °C abgeschlossen (Abb. 3.27).

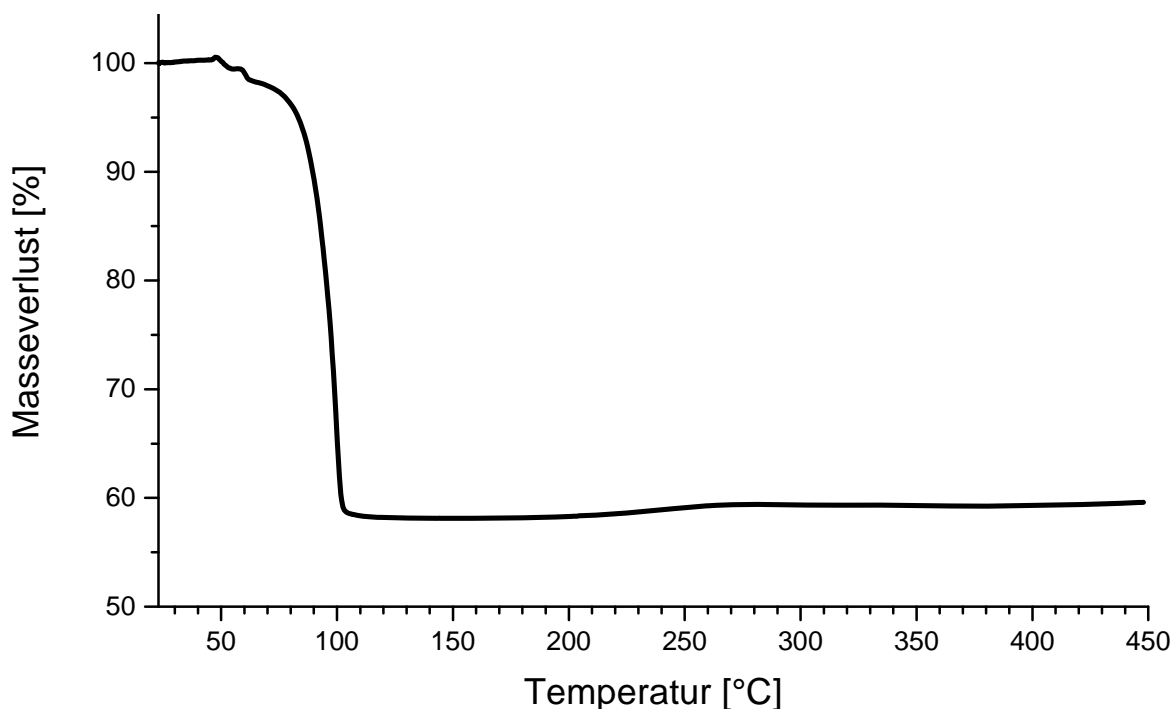


Abbildung 3.27: Masseverlust-Temperatur-Kurve von $[\text{Cu}_{12}(\text{SbSiMe}_3)_6(\text{PiPr}_3)_6]$ (**1**).

Bei der Abspaltung von allen Phosphan-Liganden und SiMe_3 -Gruppen wäre der berechnete Masseverlust 48,4 %. Da die Messungen bei einem Druck von *ca.* $6,4 \cdot 10^{-6}$ bar durchgeführt werden ist es möglich, dass schon bei Raumtemperatur die koordinierenden Phosphan-Liganden bzw. die SiMe_3 -Gruppen abgespalten werden. Ein Indiz dafür liefert auch das Massenspektrum (Abb. 3.28), in dem theoretisch die Häufigkeit der detektierten Massen von PiPr_3 und SiMe_3 gleich groß sein müssten. Weitere Gründe für diese Massenverlustdifferenz von 6,5 % können Oxidation der Liganden bzw. Einwaagefehler sein.

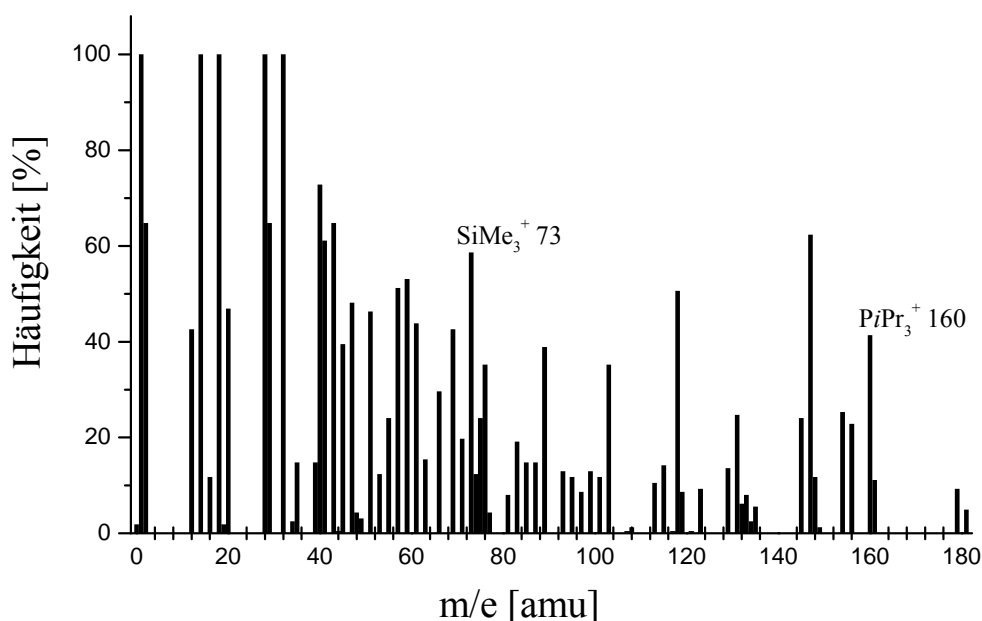


Abbildung 3.28: Massenspektrum von $[\text{Cu}_{12}(\text{SbSiMe}_3)_6(\text{PiPr}_3)_6]$ (**1**).

Die prozentual gemessene Häufigkeit von SiMe_3 ist um *ca.* 17 % höher. Dies entspricht *ca.* zwei Phosphan-Liganden weniger und damit wäre der zu berechnende Massenverlust nur noch 42,1 %. Das stimmt gut mit dem gemessenen Masseverlust überein. In dem Massenspektrum ist eine starke Fragmentierung zu erkennen, die vermutlich durch das Aufheizen unter vermindertem Druck zustande kommt. Die erhöhte Intensität von SiMe_3 gegenüber PiPr_3 zeigt sich auch an den Ionenströmen (Abb. 3.29).

Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen an dem Rückstand aus der thermogravimetrischen Analyse von Verbindung (**1**) sind in Abbildung 3.30 dargestellt. Die Reflexe des gemessenen Pulverdiffraktogramms stimmen mit dem Pulverdiffraktogramm von der $\eta\text{-Cu}_2\text{Sb}$ -Phase^[159] in der Raumgruppe $P4/nmm$ fast exakt überein.

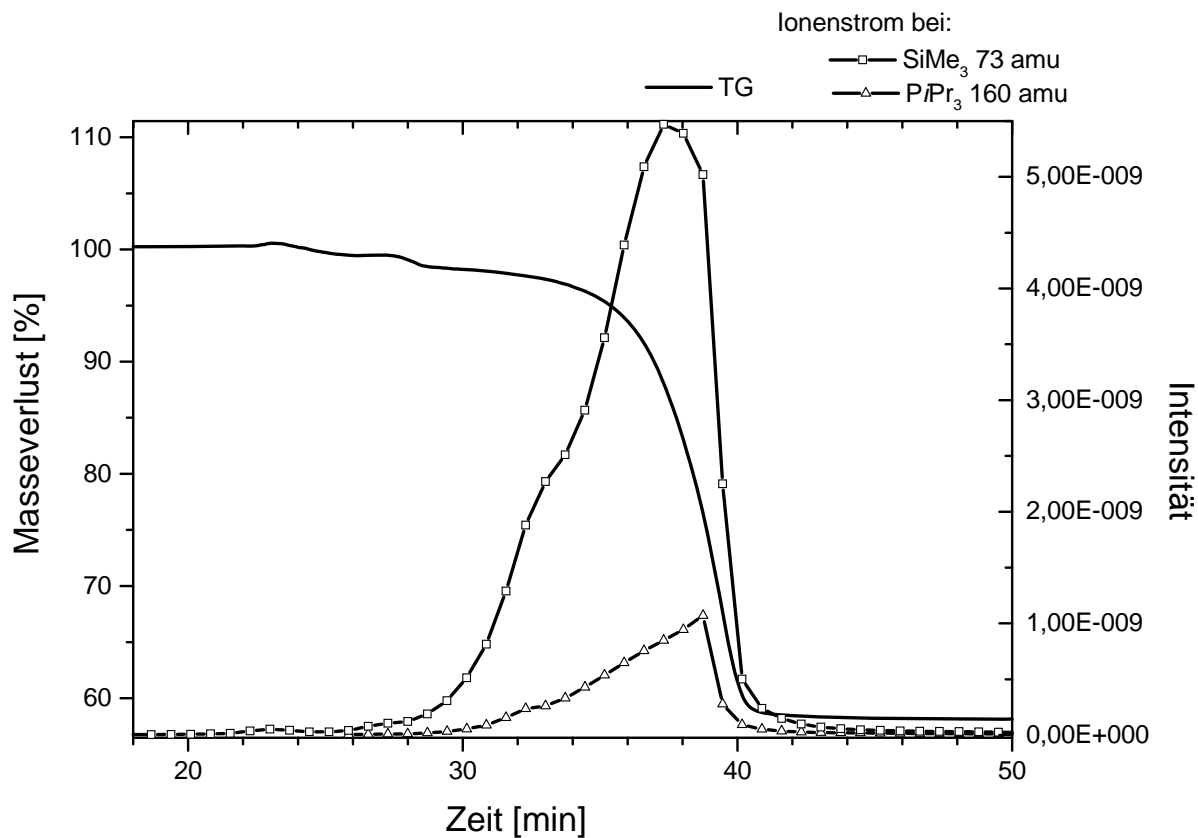


Abbildung 3.29: Massenverlust-Zeit-Kurve und Ionenströme bei 73 amu und 160 amu.

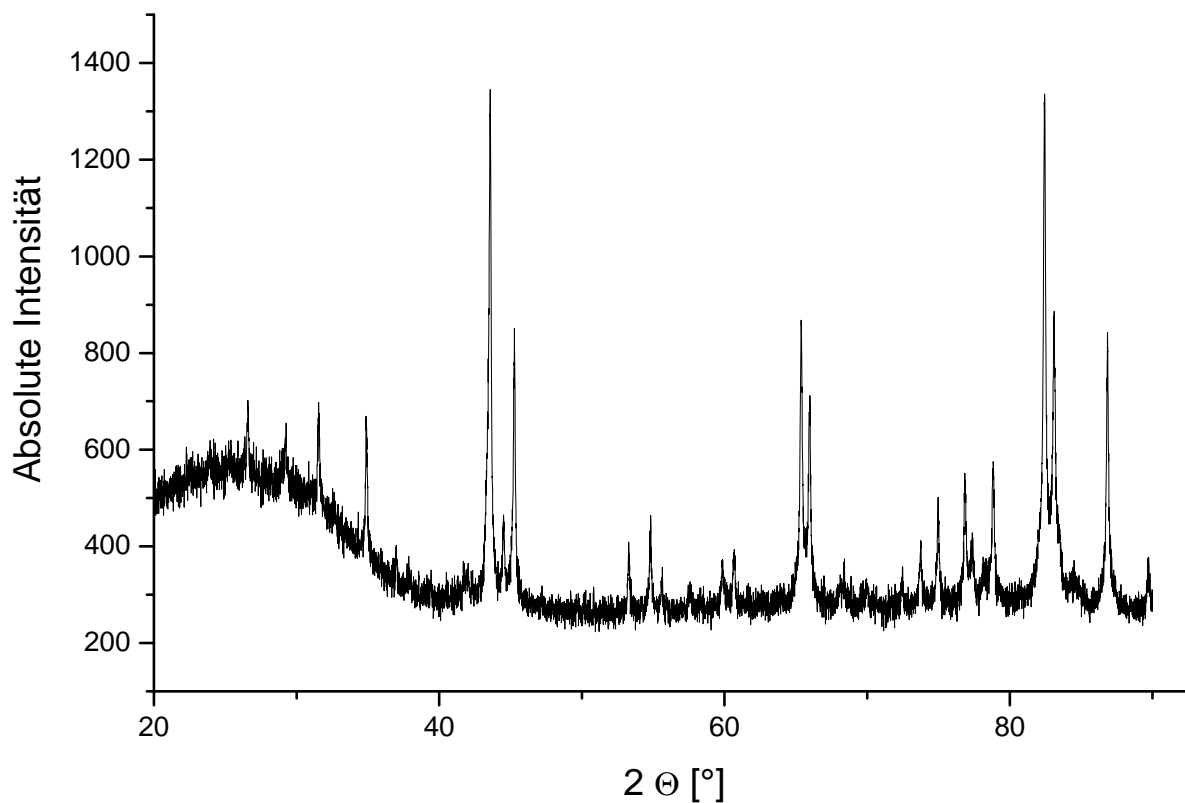


Abbildung 3.30: Pulverdiffraktogramm des Rückstands aus der thermogravimetrischen Analyse von (1).

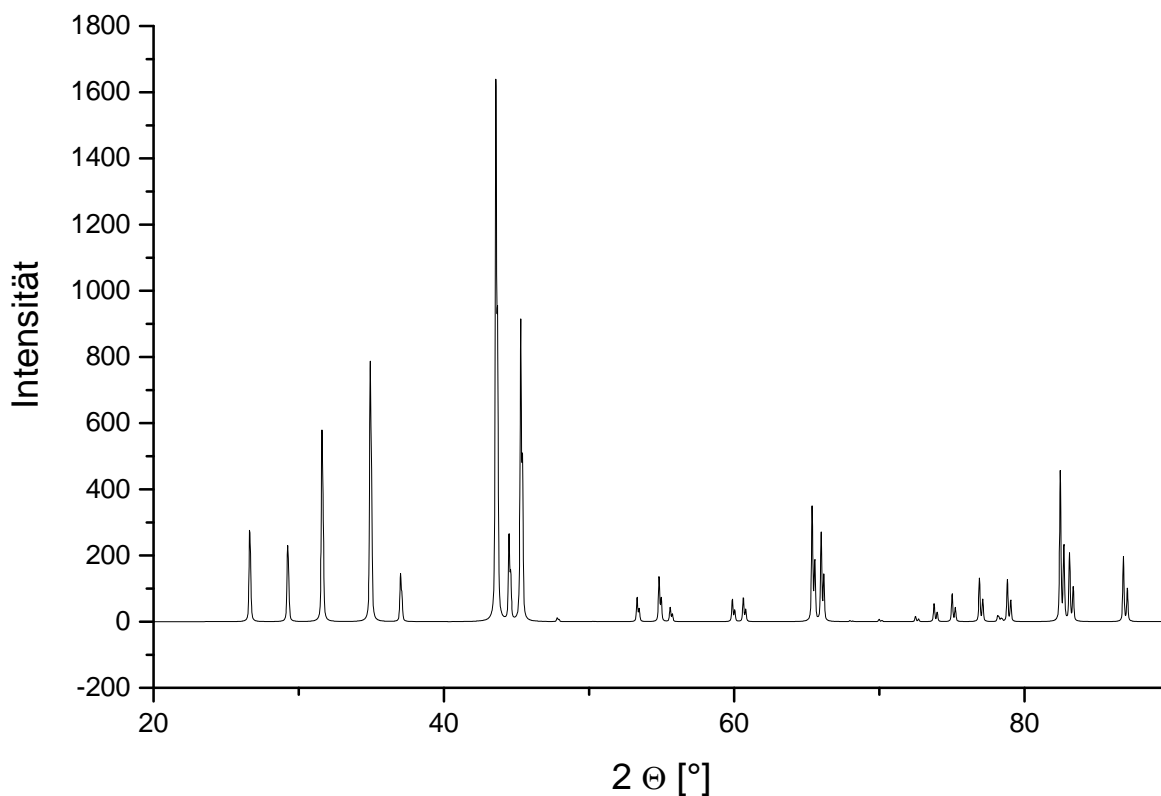


Abbildung 3.31: Pulverdiffraktogramm von Cu_2Sb .^[159]

Die thermogravimetrische Analyse von $[\text{Cu}_{45}\text{Sb}_{16}(\text{PEt}_3)_{16}]$ (**3**) bei einem Druck von *ca.* $6,4 \cdot 10^{-6}$ bar zeigt im Gegensatz zu $[\text{Cu}_{12}(\text{SbSiMe}_3)_6(\text{PiPr}_3)_6]$ (**1**) einen Gewichtsverlust von insgesamt 35,7 % in einem zweistufigen Prozess. Der Gewichtsverlust ist nach 377°C abgeschlossen (Abb. 3.32).

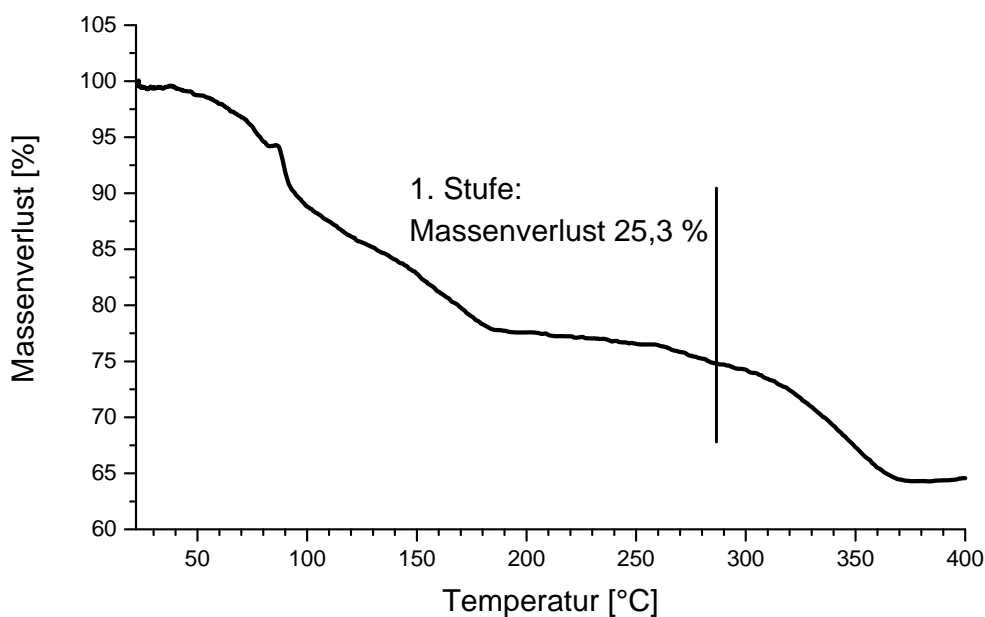


Abbildung 3.32: Masseverlust-Temperatur-Kurve von $[\text{Cu}_{45}\text{Sb}_{16}(\text{PEt}_3)_{16}]$ (**3**).

Bei einer Abspaltung aller PEt_3 -Liganden würde der berechnete Masseverlust 28,1 % betragen. Der Gewichtsverlust für die erste Stufe beträgt 25,3 % und ist bei 290 °C beendet. Anhand des Ionenstroms bei 118 amu (PEt_3) kann gezeigt werden, dass der Verlust der Phosphan-Liganden in einem einstufigen Prozess mit drei Maxima erfolgt und bei 289 °C, fast gleichzeitig mit der ersten Stufe des Gewichtsverlustes, beendet ist (Abb. 3.33). Dies deutet darauf hin, dass der gesamte Masseverlust der ersten Stufe durch die Abspaltung des Phosphans zu erklären ist. Es müssen schon vorher PEt_3 -Liganden abgespalten worden sein, da der experimentell festgestellte Masseverlust um 2,8 % geringer ist. Es ist nicht ungewöhnlich, dass schon bei Raumtemperatur und einem Druck von *ca.* $6,4 \cdot 10^{-6}$ bar PEt_3 -Liganden abgespalten werden. Weitere Gründe für die festgestellte Differenz von 2,8 % könnten auch in diesem Fall Oxidation der PEt_3 -Liganden oder Einwaagefehler sein. Der Gewichtsverlust der zweiten Stufe konnte bis jetzt nicht aufgeklärt werden.

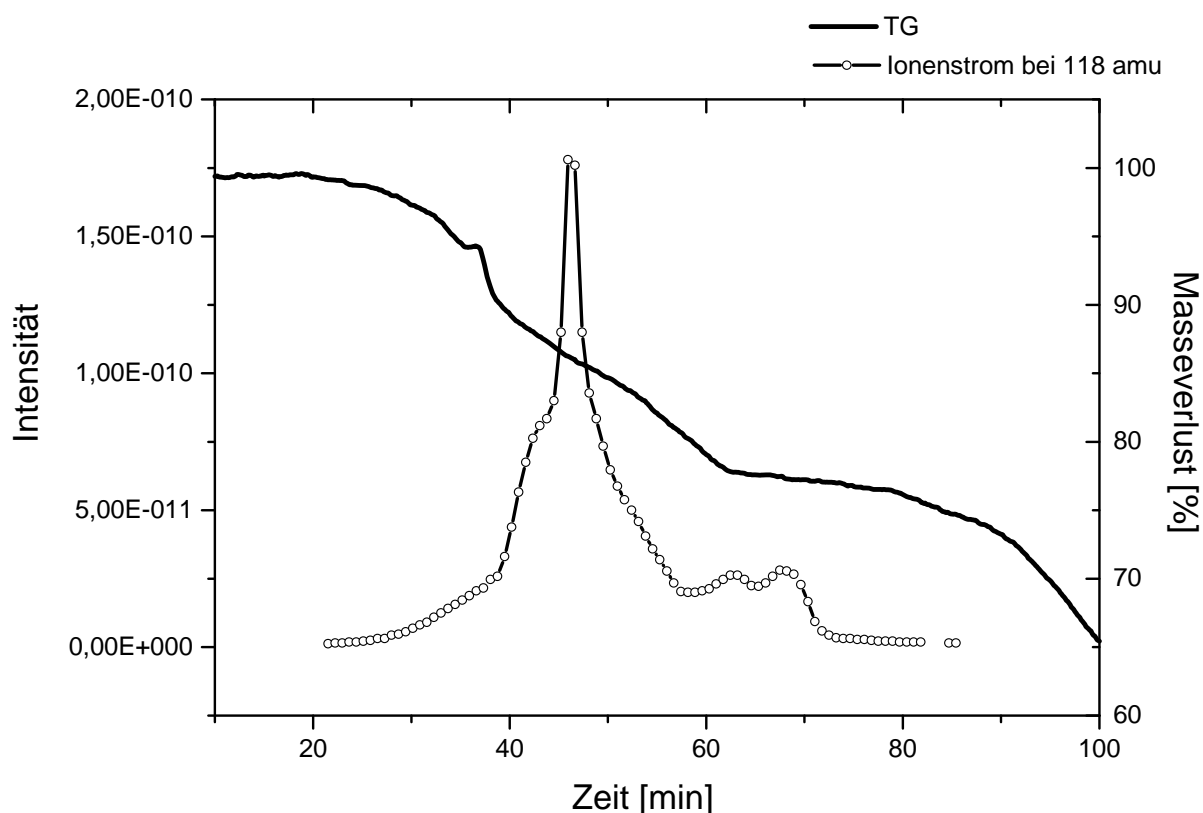


Abbildung 3.33: Massenverlust-Zeit-Kurve und Ionenstrom bei 118 amu (PEt_3).

Die Ionenströme bei niederen atomaren Masseinheiten als 118 amu zeigen das gleiche Intensitäts-Zeit-Muster wie der Ionenstrom bei 118 amu und sind deshalb wahrscheinlich Fragmente von PEt_3 . Das nach der thermogravimetrischen Analyse aufgenommene Pulverdiagramm des Rückstands von Verbindung (3) ist in Abbildung 3.34 dargestellt.

Einige Reflexe lassen sich dem Pulverdiffraktogramm von Kupfer^[160] zuordnen (Abb. 3.35). Alle anderen Reflexe in dem Pulverdiffraktogramm konnten bisher nicht indiziert werden. Die Reflexe können auch nicht durch bekannte kristallographisch charakterisierte Cu-Sb-Phasen indiziert werden, sowie durch kristallographisch charakterisierte Cu-Sb-Oxide.

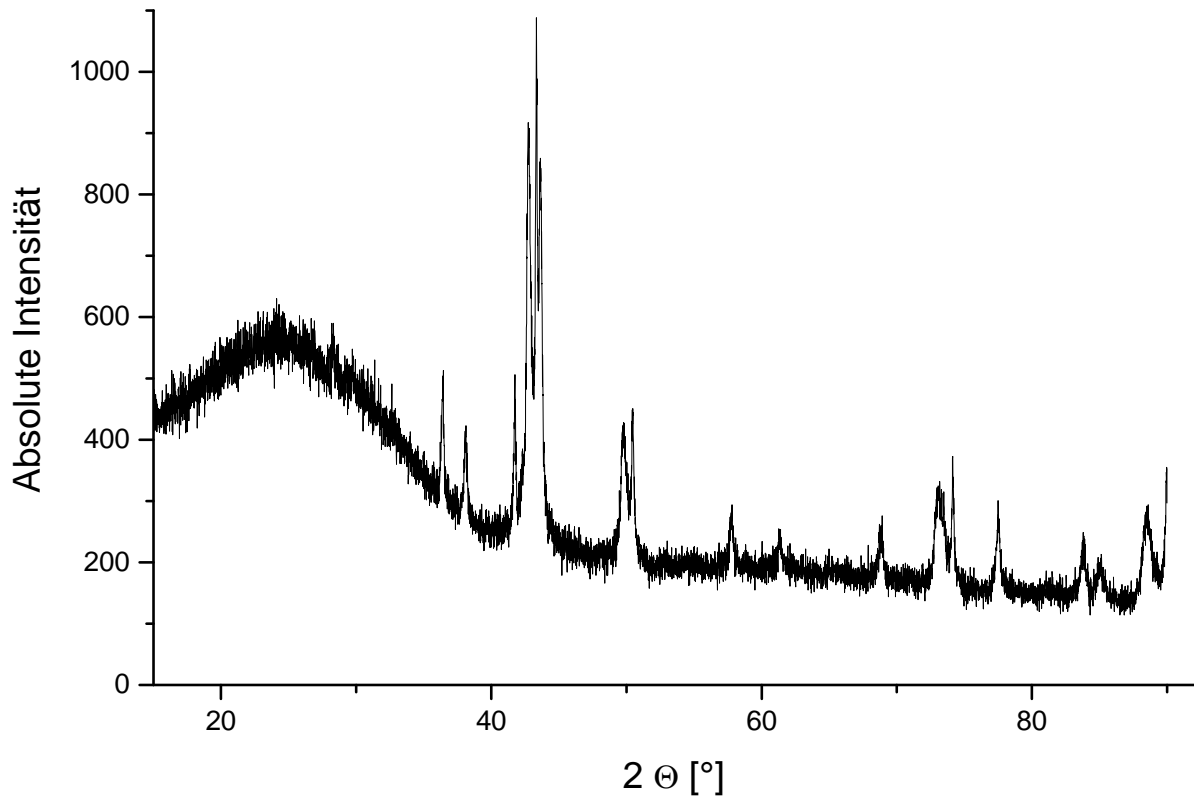


Abbildung 3.34: Pulverdiffraktogramm des Rückstands aus der thermogravimetrischen Analyse von (3).

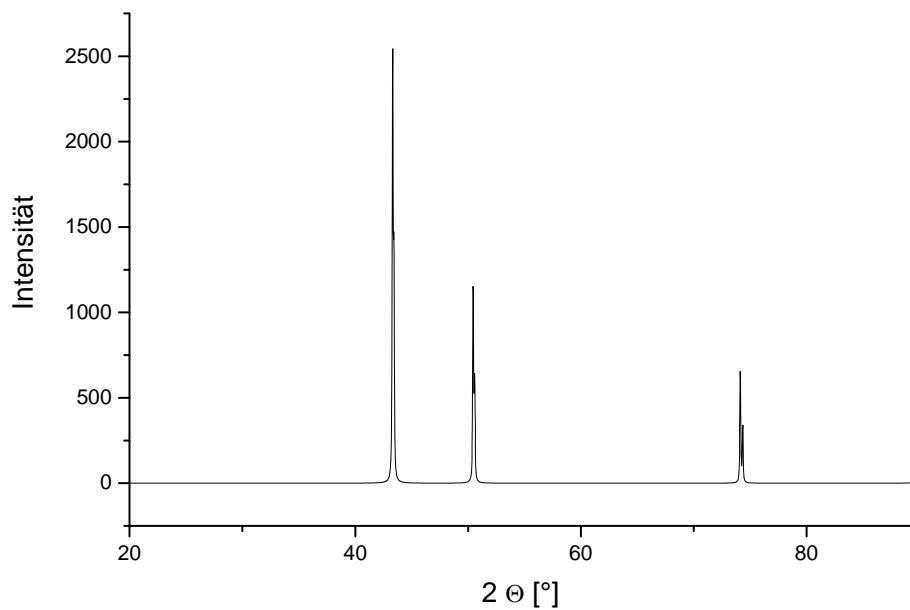


Abbildung 3.35: Pulverdiffraktogramm von Cu.^[160]

Die übrig gebliebenen, wenigen Reflexe deuten aber auf eine hochsymmetrische, einfache, nichtkubische Raumgruppe hin. Anhand des Cu-Sb-Phasendiagramms und den daraus bekannten kristallographisch charakterisierten Phasen, müsste sich die Zusammensetzung innerhalb der nicht kristallographisch charakterisierten Phasenbreiten befinden (Tabelle 3.12).

Tabelle 3.12: Daten zu bekannten Cu-Sb-Phasen.^[117]

Phase	Zusammensetzung in Gew. % Sb	Raumgruppe
Cu	0-10,6	$Fm\bar{3}m$
β	31,6-46,0	$Fm\bar{3}m$
γ	~26,0-26,7	$P6_3/mmc$
δ	30,3-32	$P6_3/mmc$
ε	~36,1-39,4	$Pmmn$
ζ	~34,1-34,5	$P\bar{3}$
η	~47,4-48,9	$P4/nmm$
Sb	~100	$R\bar{3}m$

Das Cu:Sb-Verhältnis von $\text{Cu}_{2,8}\text{Sb}$ des Clusterkerns von Verbindung (3) ist nicht identisch mit einer der kristallographisch charakterisierten Phasen. In Folge dessen war eine Aufspaltung in verschiedene Phasen zu erwarten.

Es lässt sich insgesamt feststellen, dass sowohl die Daten aus den thermogravimetrischen Analysen als auch die Daten aus den Debye-Scherrer-Aufnahmen der beiden Verbindungen unterschiedlich sind. Die unterschiedlichen Daten aus den Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigen eindeutig, dass die entstandenen Rückstände zu zwei unterschiedlichen Phasen gehören. Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der beiden Verbindungen (1) und (3) war zu erwarten, dass auch die Rückstände unterschiedlichen Phasen angehören.

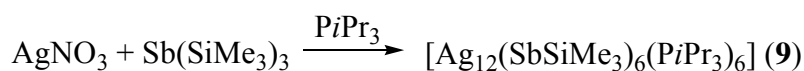
Da Verbindung (1) als „klassischer“ Vertreter der Cu-Sb-Verbindungen betrachtet werden kann und Verbindung (3) dazu unterschiedliche, legierungsartige Eigenschaften zeigt, könnte damit das unterschiedliche Verhalten bei der thermogravimetrischen Analyse zusammenhängen.

3.4. Reaktionsverhalten von Ag(I)-Salzen gegenüber silylierten Stibanen

Wie eingangs erwähnt sind im Gegensatz zu Antimon einige Beispiele für arsinidenverbrückende Silbercluster bekannt.^[50,55,107] Die Ag-As-Cluster $[\text{Ag}_{14}(\text{AsPh})_6\text{Cl}_2(\text{PEt}_3)_8]$ und $[\text{Ag}_4(\text{As}_4\text{Ph}_4)_2(\text{PEt}_3)_4]$ können durch Reaktionen von AgCl mit $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart des tertiären Phosphanes PEt_3 erhalten werden.^[78] Diese Ergebnisse legten nahe, dass das Synthesekonzept auch auf die Darstellung von Ag-Sb-Verbindungen anwendbar sein sollte. Das erhöhte Oxidationspotential von Ag(I)- gegenüber Cu(I)-Salzen führte zunächst, trotz Reaktionsführung und Lagerung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, zu Metallspiegeln und einer farblosen Lösung. Um das Oxidationspotential herabzusetzen wurden verschiedenen Ag(I)-Salze eingesetzt, führte aber nicht zu dem gewünschten Erfolg. Ersetzt man die tertiären Phosphane *in situ* durch *Isopropylcarben* als Ligand, konnten rote, sehr empfindliche Kristalle erhalten werden, die sich beim Isolieren sofort zersetzen oder man erhält einfache Ag(I)-Carben-Komplexe. Die Reaktionen mit $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ verringern die Reaktionsgeschwindigkeit, dabei konnte allerdings zunächst nur der sechsgliedrige $[\text{Ph}_6\text{Sb}_6]$ -Ring durch oxidative Sb-Sb-Bindungsknüpfung erhalten werden.^[146,161] Erst die Erhöhung der Äquivalente an Phosphan und der Einsatz von AgNO_3 führten zu stabilen Reaktionslösungen. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen beschrieben.

3.4.1. Reaktionsverhalten von AgNO_3 gegenüber $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$

Bei der Reaktion von AgNO_3 mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in Gegenwart des tertiären Phosphanes PiPr_3 oder PtBu_3 konnten rote Kristalle der Verbindung $[\text{Ag}_{12}(\text{SbSiMe}_3)_6(\text{PiPr}_3)_6]$ (**9**) bzw. orangefarbene Kristalle erhalten werden, wobei nur die roten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung (**9**) wurde mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Reaktion ist in Schema 3.7 dargestellt.



Schema 3.7: Reaktion von Silbernitrat mit *Tris*(trimethylsilyl)stiban in Diethylether.

Der Ag(I)-Phosphan-Komplex wird durch Zugabe von vier Äquivalenten $\text{P}i\text{Pr}_3$ zu AgNO_3 in Et_2O und kurzem Erhitzen bis zum Rückfluss unter ständigem Rühren gebildet. Danach wird die farblose Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit der entsprechenden Menge einer Maßlösung aus $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ in Hexan versetzt, so dass ein Ag:Sb-Verhältnis von 3:2 in der Reaktionsmischung vorliegt. Diese wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ für vier Tage gelagert und es bilden sich rote Kristalle von $[\text{Ag}_{12}(\text{SbSiMe}_3)_6(\text{P}i\text{Pr}_3)_6]$ (**9**). Die Verbindung ist in Abbildung 3.36 dargestellt.

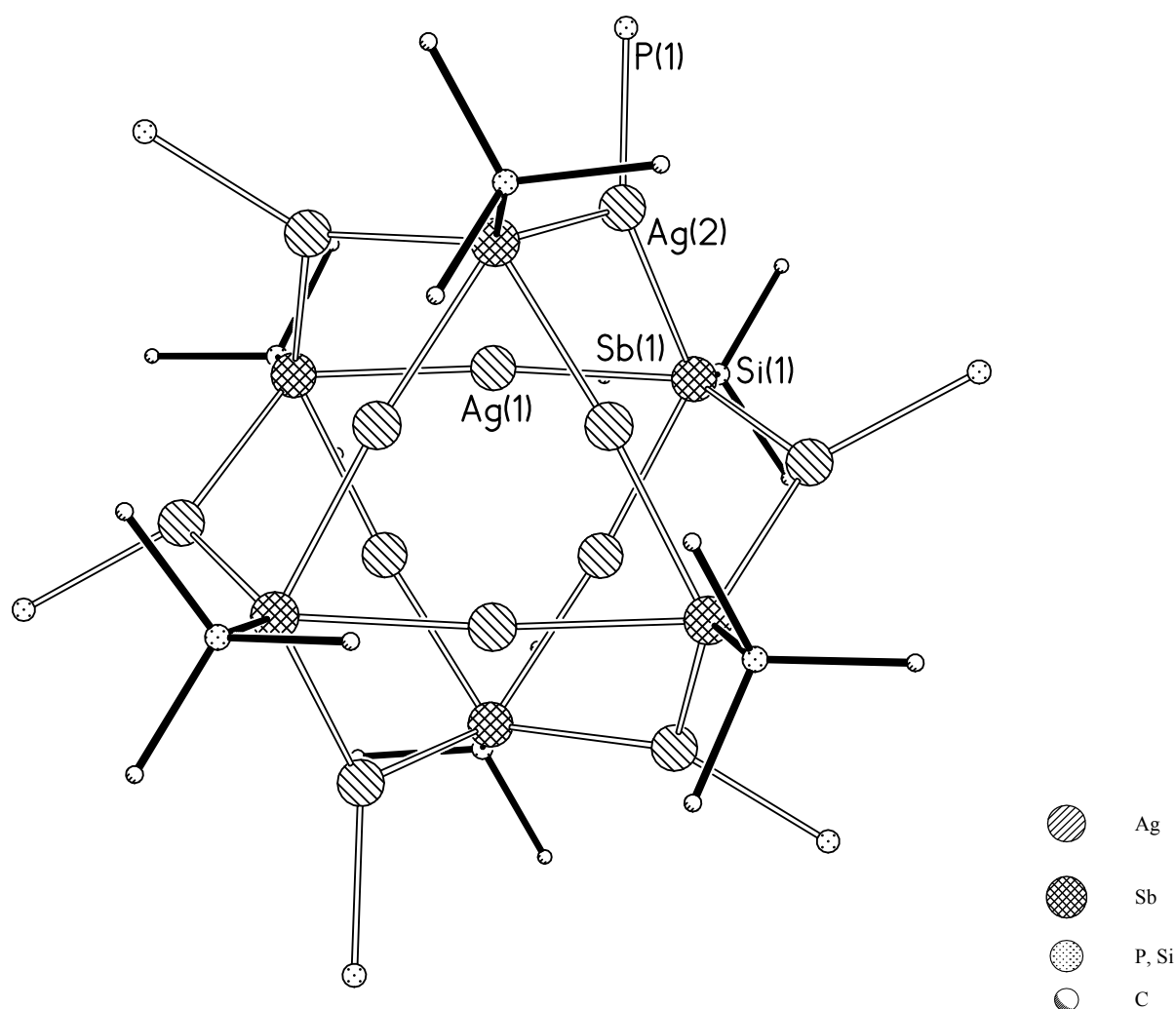


Abbildung 3.36: Molekülstruktur von $[\text{Ag}_{12}(\text{SbSiMe}_3)_6(\text{P}i\text{Pr}_3)_6]$ (**9**) im Kristall (ohne $i\text{Pr}$ -Gruppen und H-Atome).

Tabelle 3.13: Ausgewählte Bindungslängen bzw. -abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in (**9**):

Abstände [\AA]			
Si(1)–Sb(1)	2,527(1)	Ag(1)–Ag(2)	2,902(1)
Sb(1)–Ag(2')	2,521(2)	Ag(1)–Ag(2')	3,181(3)
Sb(1)–Ag(1)	2,718(1)	Ag(2)–P(1)	2,446(2)
Sb(1)–Ag(2)	2,754(1)	Ag(2')–P(1')	2,451(5)

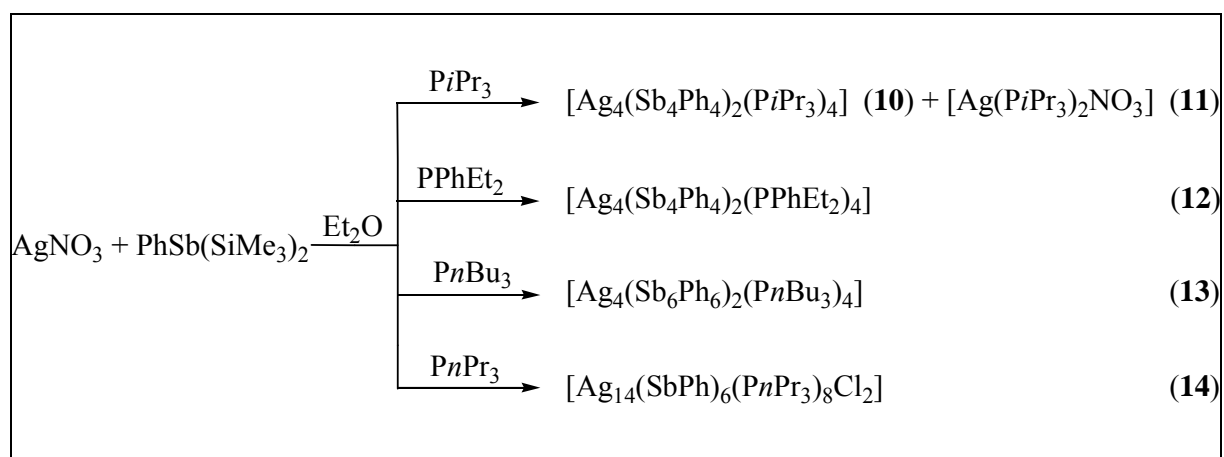
Winkel [°]			
Si(1)–Sb(1)–Ag(1)	104,53(4)	P(1)–Ag(2)–Ag(1)	130,08(7)
Si(1)–Sb(1)–Ag(2)	119,56(4)	Sb(1)–Ag(2)–Ag(1)	57,38(2)
Ag(1)–Sb(1)–Ag(2)	64,04(3)	Sb–Ag(1)–Sb	171,86(2)
Sb(1)–Ag(1)–Ag(2)	58,58(2)	Ag–Ag(1)–Ag	60,0
P(1)–Ag(2)–Sb(1)	133,90(5)		

(9) kristallisiert aus Et₂O in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}$ mit drei Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur kann durch ein verzerrtes Oktaeder aus Sb-Atomen beschrieben werden. Jede Kante des Antiprismas ist von einem Silberatom [Ag(1)] (Abb.3.36) überkappt. Sechs Ag-Atome [Ag(2)] sind von Phosphan-Liganden koordiniert. Aufgrund des eingesetzten Ag:Sb-Verhältnisses von 3:2 sind nicht alle Trimethylsilyl-Gruppen bei der Reaktion entfernt worden. In Folge dessen ist an jedem Sb-Atom eine Trimethylsilyl-Gruppe verblieben. Alle Sb–Si-Bindungsabstände von 2,527(1) Å sind im Bereich von üblichen beobachteten Sb–Si-Bindungsabständen.^[139] Die Ag–Sb-Abstände in Verbindung (9) sind ebenfalls ähnlich zu literaturbekannten Ag–Sb-Abständen von *ca.* 2,72 Å in 75 Verbindungen, wobei die meisten dem allgemeinen Typ [R₃Sb–AgX] (R = org. Gruppe, X = Anion) angehören.^[162,163] Vergleicht man die Struktur mit der Cu-Sb-Verbindung [Cu₁₂(SbSiMe₃)₆(PiPr₃)₆] (1), in der die Cu-Atome trigonal koordiniert sind, so lässt sich die Präferenz des Silbers zur linearen Koordination feststellen. Wohingegen die zu Verbindung (9) strukturell ähnlichen Cu-Verbindungen der leichteren Homologen Arsen [Cu₁₂(AsSiMe₃)₆(PR'R₂)₆] (R, R' = Et, Tol; R = Ph, Et, R' = Et, Ph) und Phosphor [Cu₁₂(EPh)₆(PPh₃)₆] (E = P, As)^[53,55] ein Beispiel für das lineare Koordinationsverhalten von Kupfer sind. Die Kristalle von Verbindung (9) sind äußerst empfindlich und können nur wenige Tage bei –78 °C unzersetzt gelagert werden. Folglich konnten keine weitere Charakterisierung außer der Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

3.4.2. Reaktionsverhalten von AgNO_3 gegenüber $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$

Durch den Einsatz von $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ im Gegensatz zu $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ kann die Stabilität der Clusterverbindungen erhöht werden. Es ist in diesem Fall darauf zu achten, dass die Bildung des sechsgliedrigen $[\text{Ph}_6\text{Sb}_6]$ -Ringes durch einen genügend großen Überschuss an Phosphan verhindert wird.^[146,161] Dies führt jedoch zwangsläufig zur Cokristallisation des entsprechenden Ag-Phosphan-Komplexes, da auch bei dem Einsatz von $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ unterhalb der Raumtemperatur gearbeitet wird. Aufgrund der nicht rein darzustellenden Verbindungen konnten weitere Untersuchungen, wie IR- und UV/Vis-Spektroskopie bzw. Massenspektrometrie nicht durchgeführt werden.

Bei der Reaktion von AgNO_3 mit $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart verschiedener tertiärer Phosphane konnten die Verbindungen **(10)**-**(14)** erhalten und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Schema 3.8).



Schema 3.8: Reaktion von Silbernitrat mit Phenyl-*bis*(trimethylsilyl)stiban in Diethylether.

Der Ag(I)-Phosphan-Komplex wird durch Zugabe von vier Äquivalenten Phosphan zu AgNO_3 in Et_2O und kurzem Erhitzen bis zum Rückfluss unter ständigem Rühren gebildet. Danach wird die farblose Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit der entsprechenden Menge $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt, so dass ein Ag:Sb-Verhältnis von 3:2 in der Reaktionsmischung vorliegt. Die Verbindungen werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ für einen Tag gelagert und danach auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt. Nach einer Woche kristallisieren die Verbindungen **(10)**-**(12)** bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aus. Die Verbindungen **(13)** und **(14)** lassen sich nach Erwärmen auf $-8\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und dreiwöchiger Lagerung bei diesen Temperaturen isolieren.

Die Molekülstrukturen von $[\text{Ag}_4(\text{Sb}_4\text{Ph}_4)_2(\text{PiPr}_3)_4]$ (**10**) und $[\text{Ag}(\text{PiPr}_3)_2\text{NO}_3]$ (**11**)

Die Verbindungen (**10**) und (**11**) kristallisieren aus Et_2O in Form roter bzw. farbloser Kristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül in der Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von (**10**) und (**11**) sind in den Abbildungen 3.37 und 3.38 dargestellt.

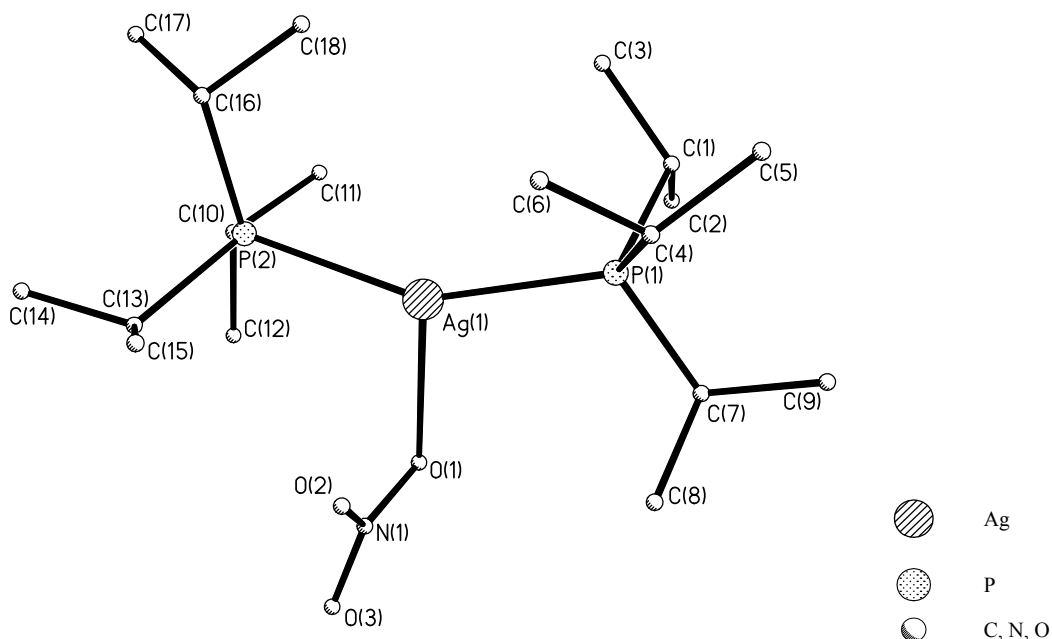


Abbildung 3.37: Molekülstruktur von $[\text{Ag}(\text{PiPr}_3)_2\text{NO}_3]$ (**11**) im Kristall (ohne H-Atome).

Tabelle 3.14: Ausgewählte Bindungslängen bzw. -abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in (**11**):

Abstände [\AA]					
N(1)–O(2)	1,238(3)	N(1)–O(1)	1,256(3)	Ag(1)–P(2)	2,424(1)
N(1)–O(3)	1,245(4)	Ag(1)–P(1)	2,412(1)	Ag(1)–O(1)	2,509(2)
Winkel [$^\circ$]					
O(2)–N(1)–O(3)	121,3(3)	P(1)–Ag(1)–P(2)	152,38(2)		
O(2)–N(1)–O(1)	119,4(2)	P(1)–Ag(1)–O(1)	105,48(6)		
O(3)–N(1)–O(1)	119,3(3)	P(2)–Ag(1)–O(1)	99,46(6)		

Der Ag(I)-Komplex $[\text{Ag}(\text{PiPr}_3)_2\text{NO}_3]$ (**11**) kristallisiert als Nebenprodukt bei der Bildung der Verbindung $[\text{Ag}_4(\text{Sb}_4\text{Ph}_4)_2(\text{PiPr}_3)_4]$ (**10**), aufgrund des großen Überschusses an PiPr_3 . Das zentrale Ag-Atom in dem Ag-Phosphan-Komplex (**11**) wird von zwei PiPr_3 und einem NO_3^- -Liganden verzerrt trigonal koordiniert (Abb 3.37).

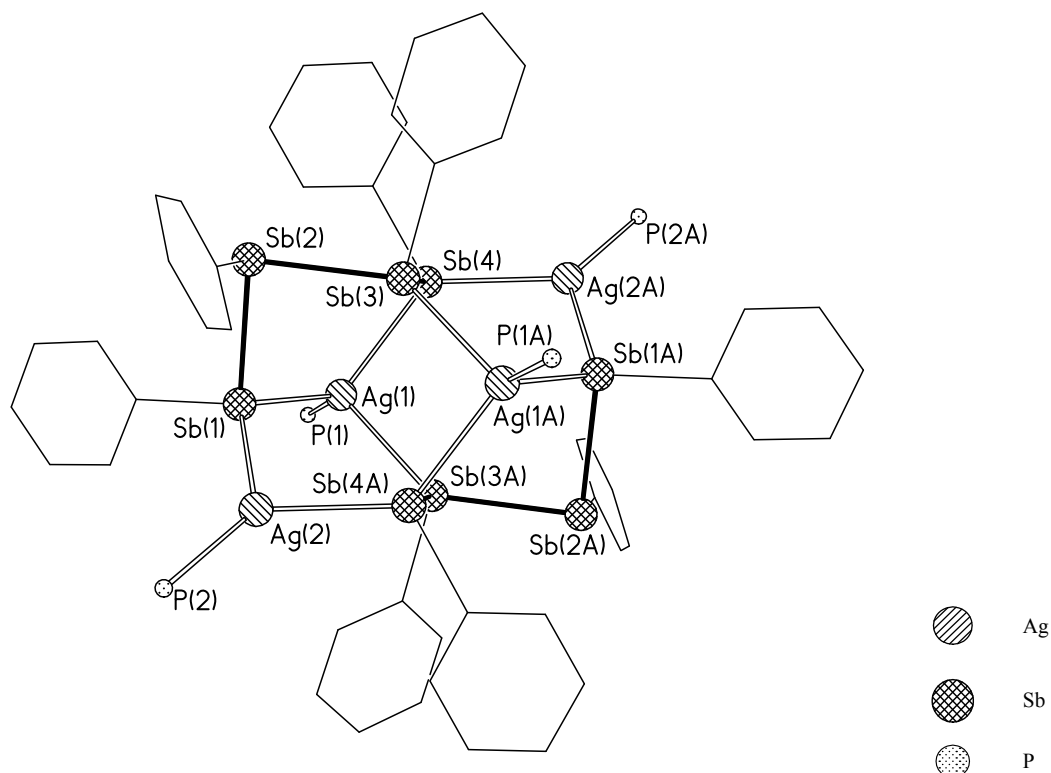


Abbildung 3.38: Molekülstruktur von $[\text{Ag}_4(\text{Sb}_4\text{Ph}_4)_2(\text{PiPr}_3)_4]$ (**10**) im Kristall (ohne *iPr*-Gruppen und H-Atome).

Tabelle 3.15: Ausgewählte Bindungslängen bzw. -abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in (**10**):

Abstände [\AA]					
Sb(1)–Ag(2)	2,722(1)	Sb(3)–Sb(4)	2,803(1)	Ag(1)–P(1)	2,454(2)
Sb(1)–Ag(1)	2,745(1)	Sb(3)–Ag(1A)	2,857(1)	Ag(1)–Sb(3A)	2,857(1)
Sb(1)–Sb(2)	2,799(1)	Sb(4)–Ag(2A)	2,714(1)	Ag(2)–P(2)	2,430(2)
Sb(2)–Sb(3)	2,830(1)	Sb(4)–Ag(1)	2,746(1)	Ag(2)–Sb(4A)	2,715(1)
Sb(1)–Ag(2)	2,722(1)	Sb(3)–Sb(4)	2,803(1)	Ag(1)–P(1)	2,454(2)
Winkel [$^\circ$]					
Ag(2)–Sb(1)–Ag(1)	118,18(3)	Ag(1)–Sb(4)–Sb(3)	92,09(3)		
C(1)–Sb(1)–Sb(2)	99,8(3)	P(1)–Ag(1)–Sb(1)	119,41(6)		
Ag(2)–Sb(1)–Sb(2)	112,04(3)	P(1)–Ag(1)–Sb(4)	116,69(6)		
Ag(1)–Sb(1)–Sb(2)	98,29(3)	Sb(1)–Ag(1)–Sb(4)	109,63(4)		
Sb(1)–Sb(2)–Sb(3)	89,24(3)	P(1)–Ag(1)–Sb(3A)	118,84(7)		
Sb(4)–Sb(3)–Sb(2)	95,32(3)	Sb(1)–Ag(1)–Sb(3A)	92,43(3)		
Sb(4)–Sb(3)–Ag(1A)	110,41(4)	Sb(4)–Ag(1)–Sb(3A)	95,03(3)		
Sb(2)–Sb(3)–Ag(1A)	135,55(3)	P(2)–Ag(2)–Sb(4A)	128,74(7)		
Ag(2A)–Sb(4)–Ag(1)	128,34(3)	P(2)–Ag(2)–Sb(1)	133,03(7)		
Ag(2A)–Sb(4)–Sb(3)	98,67(3)	Sb(4A)–Ag(2)–Sb(1)	98,15(3)		
Ag(2)–Sb(1)–Ag(1)	118,18(3)	Ag(1)–Sb(4)–Sb(3)	92,09(3)		
C(1)–Sb(1)–Sb(2)	99,8(3)	P(1)–Ag(1)–Sb(1)	119,41(6)		
Ag(2)–Sb(1)–Sb(2)	112,04(3)	P(1)–Ag(1)–Sb(4)	116,69(6)		
Ag(1)–Sb(1)–Sb(2)	98,29(3)	Sb(1)–Ag(1)–Sb(4)	109,63(4)		
Sb(1)–Sb(2)–Sb(3)	89,24(3)	P(1)–Ag(1)–Sb(3A)	118,84(7)		

Die Molekülstruktur von Verbindung (**10**) ist strukturell ähnlich zu der Molekülstruktur von $[M_4(As_4Ph_4)_2(PR'R_2)_4]$ ($R, R' = Et, M = Cu, Ag; R, R' = nPr, M = Cu, Au; R = nPr, R' = Me, M = Cu, Ag$)^[55,78] im Kristall und kann als zentrosymmetrisches Dimer aus einem $[Ph_4Sb_4]^{2-}$ -Anion und zwei Ag-Phosphan-Einheiten beschrieben werden. Jedes $[Ph_4Sb_4]^{2-}$ -Anion chelatisiert die Ag-Atome [Ag(1), Ag(1A)] durch die endständigen Sb-Atome. Ag(2) ist von Sb-Atomen verschiedener Anionen koordiniert. Der längste Ag–Sb-Bindungsabstand in Verbindung (**10**) [Sb(3)–Ag(1A) 2,857(1) Å] ist vergleichbar mit Abständen, die in neutralen Komplexen von Stibanen mit Ag(I)-Zentren gefunden wurden.^[79,80,162,163] Diese Wechselwirkungen sind etwas länger als Bindungen zwischen Ag-Atomen und den endständigen Sb-Atomen. Die Koordinationssphäre der vier Ag-Atome wird durch $PiPr_3$ -Liganden vervollständigt. Zwei Ag-Atome sind verzerrt tetraedrisch [Sb(1)–Ag(1)–Sb(4) 109,63(4)°] koordiniert und die anderen beiden verzerrt trigonal [Sb(4A)–Ag(2)–Sb(1) 98,15(3)°; P(2)–Ag(2)–Sb(1) 133,03(7)°]. Die große s-p-Separierung ab der dritten Periode lässt sich gut an den Sb–Sb–Sb-Winkeln erkennen [Sb(1)–Sb(2)–Sb(3) 89,24(3)°]. Die überraschende Bildung der $[Ph_4Sb_4]^{2-}$ -Anionen in Verbindung (**10**) lässt die Vermutung zu, dass Verbindung (**10**) als Intermediat einer Ag(I)-induzierten Oxidation von $PhSb(SiMe_3)_2$ zu *cyclo*- $[Ph_6Sb_6]$ angesehen werden kann. Alle Sb–Sb-Abstände sind im Bereich von beobachteter Sb–Sb-Bindungsabstände von *ca.* 2,8 Å.^[144-146,161]

Die Molekülstruktur von $[Ag_4(Sb_4Ph_4)_2(PPhEt_2)_4]$ (**12**)

Die Reaktion von $AgNO_3$ mit $PhSb(SiMe_3)_2$ in Gegenwart von $PPhEt_2$ führt zu $[Ag_4(Sb_4Ph_4)_2(PPhEt_2)_4]$ (**12**). Die Verbindungen (**12**) kristallisiert aus Et_2O in Form roter Kristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül und zwei gittergebundenen Et_2O Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von (**12**) ist in der Abbildung 3.39 dargestellt.

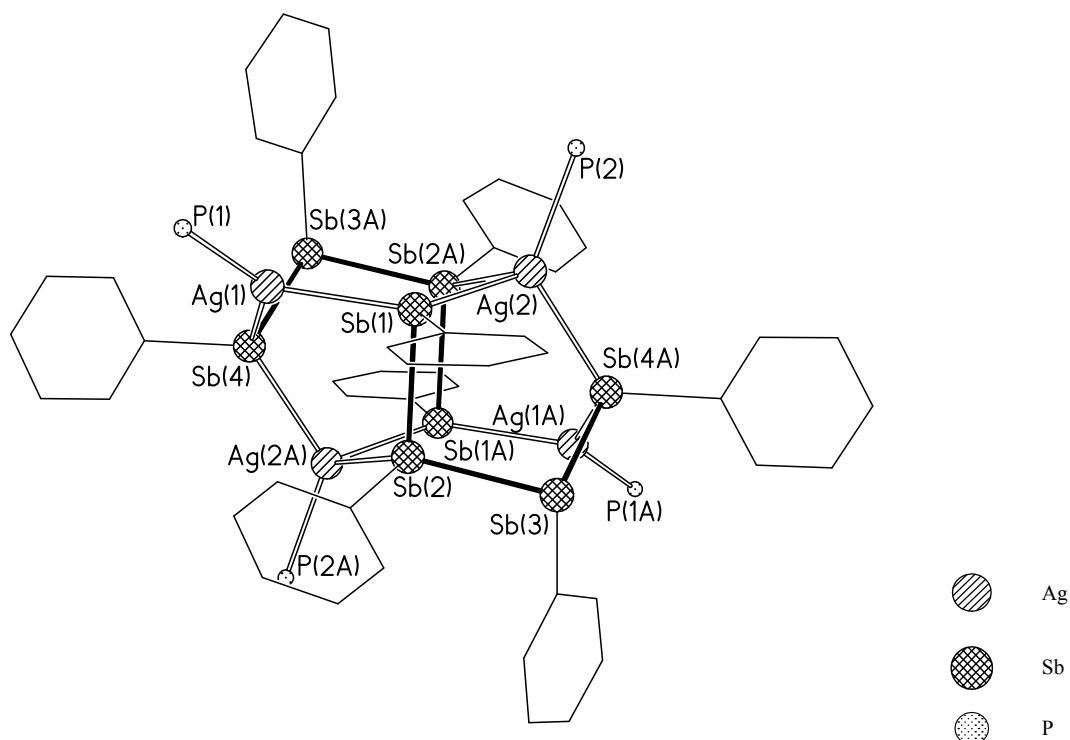


Abbildung 3.39: Molekülstruktur von $[\text{Ag}_4(\text{Sb}_4\text{Ph}_4)_2(\text{PPhEt}_2)_4]$ (**12**) im Kristall (ohne Ph- bzw. Et-Gruppen und H-Atome).

Tabelle 3.16: Ausgewählte Bindungslängen bzw. -abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in (**12**):

Abstände [\AA]					
Sb(1)–Ag(1)	2,698(1)	Sb(2)–Ag(2A)	2,895(1)	Sb(4)–Ag(2A)	2,725(2)
Sb(1)–Ag(2)	2,749(1)	Sb(3)–Sb(4A)	2,807(1)	Ag(1)–P(1)	2,403(4)
Sb(1)–Sb(2)	2,805(1)	Sb(4)–Ag(1)	2,713(1)	Ag(2)–P(2)	2,440(3)
Sb(2)–Sb(3)	2,829(1)				
Winkel [$^\circ$]					
Ag(1)–Sb(1)–Ag(2)	131,55(3)	Ag(1)–Sb(4)–Sb(3A)	106,60(4)		
Ag(1)–Sb(1)–Sb(2)	94,10(5)	P(1)–Ag(1)–Sb(1)	123,19(10)		
Ag(2)–Sb(1)–Sb(2)	96,43(4)	P(1)–Ag(1)–Sb(4)	134,84(10)		
Sb(1)–Sb(2)–Sb(3)	96,63(4)	Sb(1)–Ag(1)–Sb(4)	101,85(4)		
Sb(1)–Sb(2)–Ag(2A)	110,62(4)	P(2)–Ag(2)–Sb(1)	111,84(8)		
Sb(3)–Sb(2)–Ag(2A)	132,13(4)	Sb(4A)–Ag(2)–Sb(1)	108,20(4)		
Sb(4A)–Sb(3)–Sb(2)	92,98(3)	Sb(1)–Ag(2)–Sb(2A)	92,47(4)		
Ag(1)–Sb(4)–Ag(2A)	114,47(4)				

(**12**) ist strukturell ähnlich zu Verbindung (**10**). Man kann die Molekülstruktur von (**12**) als zwei übereinander kondensierte sechsgliedrige $[\text{Sb}_4\text{Ag}_2]$ -Ringe $[\text{Ag}(1), \text{Sb}(1), \text{Ag}(2), \text{Sb}(2\text{A}), \text{Sb}(3\text{A}), \text{Sb}(4)]$; $[\text{Ag}(1\text{A}), \text{Sb}(1\text{A}), \text{Ag}(2\text{A}), \text{Sb}(2), \text{Sb}(3), \text{Sb}(4\text{A})]$ in Sesselkonformation betrachten. Dies lässt sich vergleichen mit der Verbindungsklasse der Asterane, welche durch

die Verknüpfung wannenförmiger Cyclohexanringe charakterisiert sind.^[78] Die oxidative Sb–Sb-Bindungsknüpfung ist schon länger bekannt bei Reaktionen von $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ zur Darstellung von monocyclischen Organostibanen oder Distibanen.^[164,165] Diese monocyclischen Ringe, sowie *Zintl*-Anionen des Antimon, werden oft als mehrzählige Liganden bzw. bei Insertionsreaktionen mit Übergangsmetallen benutzt.^[144,145,166-168] Für Arsen sind auch solche Reaktionen bekannt.^[145,155-157,169,170] Dadurch konnten beispielsweise die oben genannten Münzmetall-As-Verbindungen des Typs $[\text{M}_4(\text{As}_4\text{Ph}_4)_2(\text{PR}'\text{R}_2)_4]$ dargestellt werden. Bei dem leichteren Homologen Phosphor konnten bis jetzt über diesen Reaktionsweg keine P–P-Bindungsknüpfungen erhalten werden. Es konnte allerdings kürzlich die strukturell sehr ähnliche Verbindung $[\text{Cu}_4(\text{P}_4\text{Ph}_4)_2(\text{PCyp}_3)_3]$ erhalten werden. Die Darstellung erfolgte aber über eine Transmetallierung von $[\text{Na}_2(\text{thf})_4(\text{P}_4\text{Ph}_4)]$ mit CuCl .^[171] Die Alkalisalze linearer Oligophosphanidanionen $[\text{P}_n\text{R}_n]^{2-}$ ($n = 2-4$) kennt man schon seit den sechziger Jahren und wurden von *Issleib et al.* durch die reduktive Ringöffnung von Cyclooligophosphanen *cyclo*- $[\text{P}_n\text{R}_n]$ dargestellt.^[172] Das eingesetzte Verhältnis der Edukte bestimmt die Kettenlänge dieser linearen Oligophosphanidanionen $[\text{P}_n\text{R}_n]^{2-}$. Auch hier lag die Vermutung nahe durch Variation des eingesetzten Phosphanes die Kettenlänge der $[\text{Sb}_n\text{Ph}_n]^{2-}$ -Anionen zu kontrollieren.

Die Molekülstruktur von $[\text{Ag}_4(\text{Sb}_6\text{Ph}_6)_2(\text{P}n\text{Bu}_3)_4]$ (**13**)

Führt man die Reaktion von AgNO_3 mit $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von $\text{P}n\text{Bu}_3$ statt mit den Phosphanen $\text{P}i\text{Pr}_3$ oder PPhEt_2 durch, lässt sich Verbindung $[\text{Ag}_4(\text{Sb}_6\text{Ph}_6)_2(\text{P}n\text{Bu}_3)_4]$ (**13**) isolieren. Die Verbindungen (**13**) kristallisiert aus Et_2O als rote Kristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von (**13**) ist in der Abbildung 3.40 dargestellt.

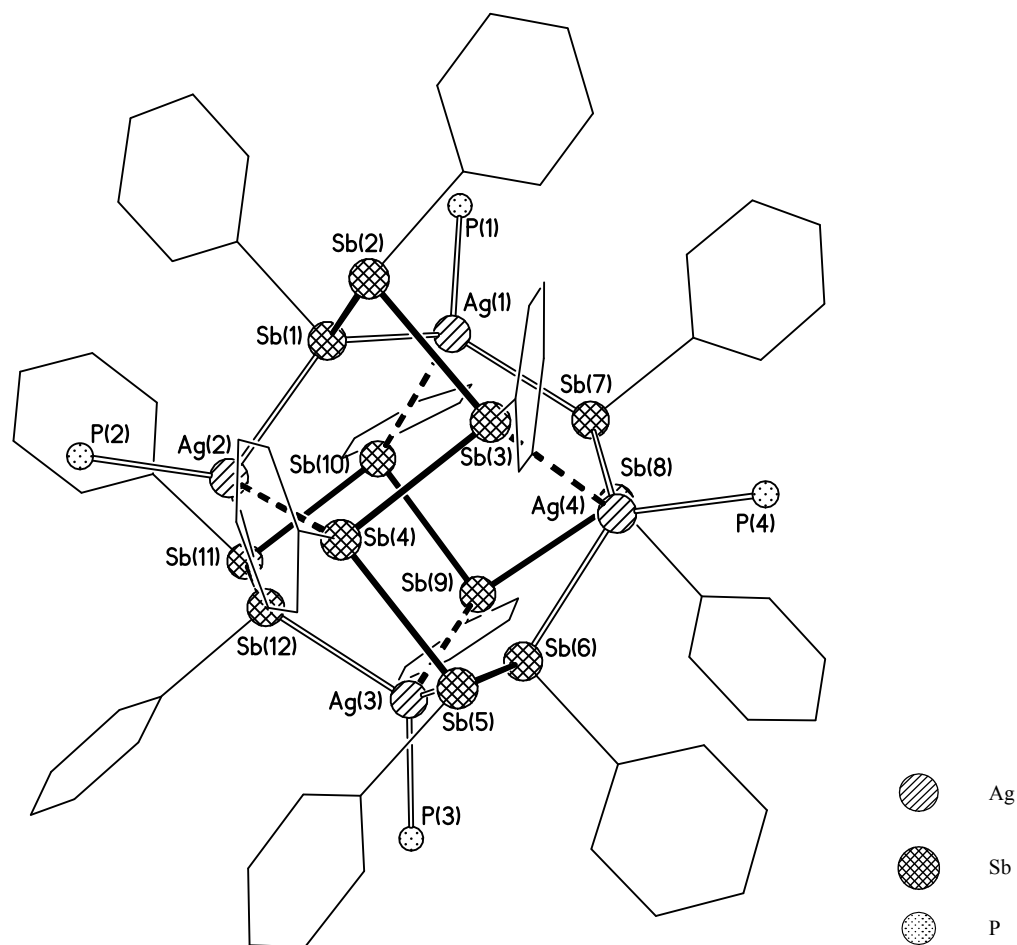


Abbildung 3.40: Molekülstruktur von $[\text{Ag}_4(\text{Sb}_6\text{Ph}_6)_2(\text{PnBu}_3)_4]$ (**13**) im Kristall (ohne *n*Bu-Gruppen und H-Atomen).

Tabelle 3.17: Ausgewählte Bindungslängen bzw. -abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in (**13**):

Abstände [\AA]					
Sb(1)–Ag(1)	2,764(1)	Sb(5)–Sb(6)	2,787(1)	Sb(9)–Ag(3)	2,945(1)
Sb(1)–Ag(2)	2,746(1)	Sb(6)–Ag(3)	2,785(1)	Sb(10)–Ag(1)	2,924(1)
Sb(3)–Sb(4)	2,845(1)	Sb(6)–Ag(4)	2,743(1)	Sb(12)–Ag(3)	2,767(1)
Sb(3)–Ag(4)	2,994(1)	Sb(7)–Ag(1)	2,725(1)	Sb(12)–Ag(2)	2,763(1)
Sb(4)–Ag(2)	2,933(1)	Sb(7)–Ag(4)	2,762(1)	Ag(3)–P(3)	2,481(3)
Winkel [$^\circ$]					
Ag(2)–Sb(1)–Ag(1)	129,98(3)	Ag(1)–Sb(7)–Ag(4)	124,39(3)		
Sb(1)–Sb(2)–Sb(3)	90,35(3)	Sb(7)–Sb(8)–Sb(9)	92,77(3)		
Sb(2)–Sb(3)–Sb(4)	88,06(3)	Ag(2)–Sb(12)–Ag(3)	129,08(3)		
Ag(4)–Sb(6)–Ag(3)	130,50(4)	Sb(6)–Ag(4)–Sb(7)	106,78(3)		

Die Molekülstruktur von (**13**) zeigt Ähnlichkeiten zu (**10**) und (**12**) und enthält zwei *oligo*- $[\text{Ph}_6\text{Sb}_6]^{2-}$ -Anionen und vier Ag-Phosphan-Einheiten. (**13**) kann, wie schon die Verbindungen

(10) und (12), als Intermediat gesehen werden. Die $[\text{Ph}_6\text{Sb}_6]$ -Kette, die sich an den Ag(I)-Metallzentren ausbildet, liegt schon zur Cyclisierung vor, da nur noch eine weitere Sb–Sb-Bindungsknüpfung zu *cyclo*- $[\text{Ph}_6\text{Sb}_6]$ fehlt. Es liegt eine leicht verzerrte, tetraedrische Umgebung an den Ag-Atomen in (13) vor, die gegenüber der centrosymmetrischen Anordnung in Verbindung (10) wegen der sterisch anspruchsvolleren $[\text{Ph}_6\text{Sb}_6]^{2-}$ -Anionen bevorzugt ist. Jedes der $[\text{Ph}_6\text{Sb}_6]^{2-}$ -Anionen chelatisiert zwei Ag-Atome und bilden zusammen fünfgliedrige Ringe. Alle Ag-Atome sind von Sb-Atomen beider Dianionen koordiniert. Die Bindungsabstände zwischen den Ag-Atomen und den inneren Sb-Atomen sind *ca.* 0,2 Å länger [$\text{Ag-Sb}_{\text{innen}}$: 2,924(1)-2,994(1) Å] als die Ag–Sb-Abstände der in der $[\text{Ph}_6\text{Sb}_6]$ -Kette endständigen Sb-Atome [$\text{Ag-Sb}_{\text{endst.}}$: 2,725(1)-2,785(1) Å]. Vergleichbar mit Verbindung (11) weisen die Sb–Sb–Sb-Winkel fast ideale Werte von 90° [$\text{Sb}(1)\text{--Sb}(2)\text{--Sb}(3)$ 90,35(3)°] auf. Alle Sb–Sb-Bindungsabstände liegen ebenso mit 2,787(1) Å [$\text{Sb}(5)\text{--Sb}(6)$] bis 2,845(1) Å [$\text{Sb}(3)\text{--Sb}(4)$] in dem Bereich oben genannter und literaturbekannterer Bindungslängen.

Die Molekülstruktur von $[\text{Ag}_{14}(\text{SbPh})_6(\text{PnPr}_3)_8\text{Cl}_2]$ (14)

Bei der Reaktion von AgNO_3 mit $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von PnPr_3 kann $[\text{Ag}_{14}(\text{SbPh})_6(\text{PnPr}_3)_8\text{Cl}_2]$ (14) erhalten werden. Die Verbindungen (14) kristallisiert aus Et_2O als schwarze Kristalle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekül und vier gittergebundenen Et_2O Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von (14) ist in der Abbildung 3.41 dargestellt.

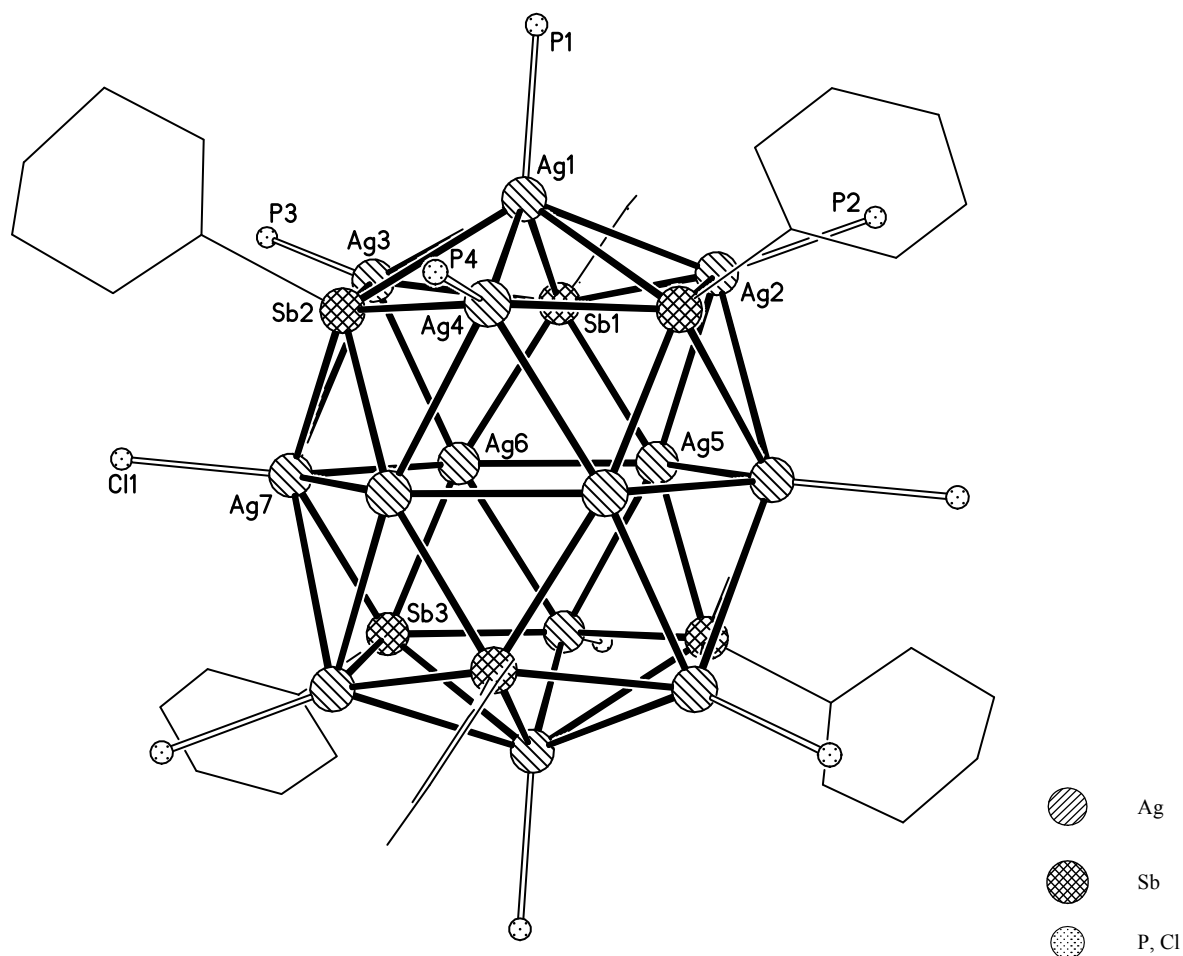


Abbildung 3.41: Molekülstruktur von $[\text{Ag}_{14}(\text{SbPh})_6(\text{P}n\text{Pr}_3)_8\text{Cl}_2]$ (**14**) im Kristall (ohne $n\text{Pr}$ -Gruppen und H-Atome).

Tabelle 3.18: Ausgewählte Bindungslängen bzw. -abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in (**14**):

Abstände [\AA]					
Sb(1)–Ag(1)	3,136(2)	Ag(1)–Ag(3)	3,159(2)	Ag(6)–Ag(7)	2,893(2)
Sb(2)–Ag(1)	2,922(2)	Ag(3)–Ag(7)	3,148(2)	Ag(3)–P(3)	2,454(5)
Sb(3)–Ag(6)	2,692(2)	Ag(5)–Ag(6)	2,883(2)	Ag(7)–Cl(1)	2,524(5)
Winkel [$^\circ$]					
Ag(2)–Sb(1)–Ag(6)	122,12(6)	Sb(1)–Ag(5)–Ag(6)	57,68(5)		
Ag(6)–Sb(1)–Ag(5)	63,97(6)	Sb(1)–Ag(6)–Ag(5)	58,36(5)		
Ag(3)–Sb(2)–Ag(4)	127,39(7)	Ag(5)–Ag(6)–Ag(7)	131,85(7)		
Sb(2)–Ag(1)–Ag(4)	56,37(5)	Cl(1)–Ag(7)–Ag(6)	126,59(16)		

Die Molekülstruktur von $[\text{Ag}_{14}(\text{SbPh})_6(\text{P}n\text{Pr}_3)_8\text{Cl}_2]$ (**14**) lässt sich als leicht verzerrten zweifach überkappten Kuboktader aus Ag-Atomen beschreiben, dessen Fünfecksflächen von $[\text{SbPh}]^{2-}$ -Gruppen verbrückt werden. Mit den zwei Chloro-Liganden liegt Silber somit formal

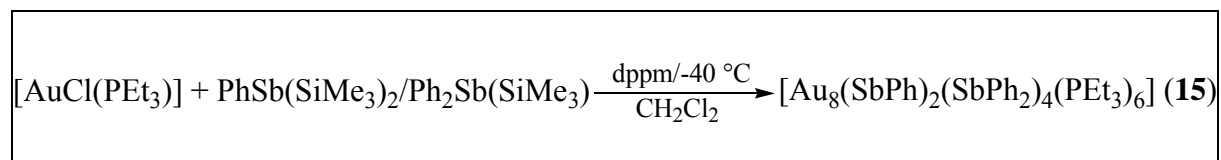
in der Oxidationsstufe +I vor. Die leichte Verzerrung der Struktur lässt sich an den von 60° abweichenden Dreieckswinkeln erkennen [Ag(6)–Sb(1)–Ag(5) $63,97(6)^\circ$]. Alle Ag–Sb-Bindungslängen liegen zwischen $2,692(2) \text{ \AA}$ [Sb(3)–Ag(6)] und $3,136(2) \text{ \AA}$ [Sb(1)–Ag(1)]. Es können nur schwache Wechselwirkungen für Abstände größer $2,95 \text{ \AA}$ diskutiert werden, wenn man den Ag–Sb van der Waals-Radius von $3,84 \text{ \AA}$ ^[173] bzw. Ag–Sb-Abstände einfacher Komplexe des Typs [AgXSbR₃] (X = Anion, R = org. Rest) betrachtet.^[79,80,162,163] Die an den Sb-Atomen gebundenen Phenylgruppen und die P*n*Pr₃-Liganden, die jeweils über ein P-Atom an acht Ag-Atome koordiniert sind [Ag–P: $2,430(6)$ – $2,454(5) \text{ \AA}$], sowie die beiden Chlorid-Liganden [Ag(7)–Cl(1) $2,524(5) \text{ \AA}$] schirmen den Clusterkern nach außen hin ab. Dieses Strukturmotiv scheint besonders bevorzugt zu sein bei Münzmetallverbindungen mit Gruppe 15-Elementen. Beispiele dafür sind die Ag-As-Verbindungen [Ag₁₄(AsPh)₆(PR'R₂)₈Cl₂] (R, R' = Et; R = *n*Pr, R' = Me, *n*Pr),^[78] die Cu-P-Verbindung [Cu₁₄(PPh)₆(PMe₃)₈Cl₂]^[53] und die Cu-As-Verbindungen [Cu₁₄(AsPh)₆(PR'R₂)₈Cl₂] (R, R' = Et; R = *n*Pr, R' = Me).^[55] Trotzdem ist an der Verbindung (**14**) im Vergleich zu den Verbindungen (**10**), (**12**) und (**13**) das Fehlen von Sb–Sb-Bindungen bemerkenswert, denn die oxidative Sb–Sb-Bindungsknüpfung ist ein typisches Merkmal bei Reaktionen mit PhSb(SiMe₃)₂. Demgegenüber sind die Ag–Ag-Abstände zwischen $2,883(2) \text{ \AA}$ [Ag(5)–Ag(6)] bis $3,159(2) \text{ \AA}$ [Ag(1)–Ag(3)] und zeigen eine gute Übereinstimmung zu den Ag–Ag-Abständen der strukturell ähnlichen Ag-As-Verbindungen [$2,813(1)$ – $3,178(1) \text{ \AA}$] bzw. dem metallischen Silber [$2,89 \text{ \AA}$].^[174] Wohingegen die Summe der van-der-Waals Radien von Silber [$3,44 \text{ \AA}$] deutlich größer ist.^[173] Die räumliche Nähe der Ag-Atome kann eher auf die verbrückenden [SbPh]²⁻-Gruppen zurückgeführt werden als auf d¹⁰-d¹⁰-Wechselwirkungen.

3.5. Reaktionsverhalten von Au(I)-Salzen gegenüber silylierten Stibanen

Im Gegensatz zu Silber kann bei Reaktionen von $[\text{AuCl}(\text{PEt}_3)]$ bzw. $[(\text{AuCl})_2\text{dppm}]$ mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ eine höhere Stabilität der Reaktionslösungen festgestellt werden. Trotz unterschiedlicher Stöchiometrien, Temperaturführung und Variation der eingesetzten Ausgangsverbindungen konnten jedoch keine Kristalle isoliert werden. Bei Reaktionen mit $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ können die Reaktionslösungen bis -8 °C erwärmt werden bzw. die Reaktion teilweise sogar bei RT durchgeführt werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen beschrieben.

3.5.1. Reaktionsverhalten von $[\text{AuCl}(\text{PEt}_3)]$ gegenüber $\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{SiMe}_3)/\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$

Bei der Reaktion von $[\text{AuCl}(\text{PEt}_3)]$ mit einer 1:1,25-Mischung von $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{SiMe}_3)$ in Gegenwart des zweizähligen Phosphanes dppm [dppm = 1,1-Bis(diphenylphosphino)-methan] konnte die Verbindung $\text{Au}_8(\text{SbPh})_2(\text{SbPh}_2)_4(\text{PEt}_3)_6$ (**15**) erhalten werden. Die Verbindung (**15**) wurde mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die Reaktion ist in Schema 3.9 dargestellt.



Schema 3.9: Reaktion von $[\text{AuCl}(\text{PEt}_3)]$ mit $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2/\text{Ph}_2(\text{SbSiMe}_3)$ in Dichlormethan.

Zu dem $[\text{AuCl}(\text{PEt}_3)]$ -Komplex werden vier Äquivalente dppm in CH_2Cl_2 gegeben. Die fast farblose Lösung wird danach auf -78 °C abgekühlt und mit der entsprechenden Menge eines 1:1,25-Gemisches aus $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Ph}_2(\text{SbSiMe}_3)$ versetzt. Die gelbe Reaktionsmischung wird bei -78 °C für 12 h gelagert. Anschließend wird die Mischung auf -40 °C erwärmt, wobei sich die Reaktionsmischung dunkelrot bis braun färbt. Nach einer Woche bei -40 °C können gelbe Kristalle von $\text{Au}_8(\text{SbPh})_2(\text{SbPh}_2)_4(\text{PEt}_3)_6$ (**15**) isoliert werden. Die Verbindung (**15**) ist in Abbildung 3.42 dargestellt.

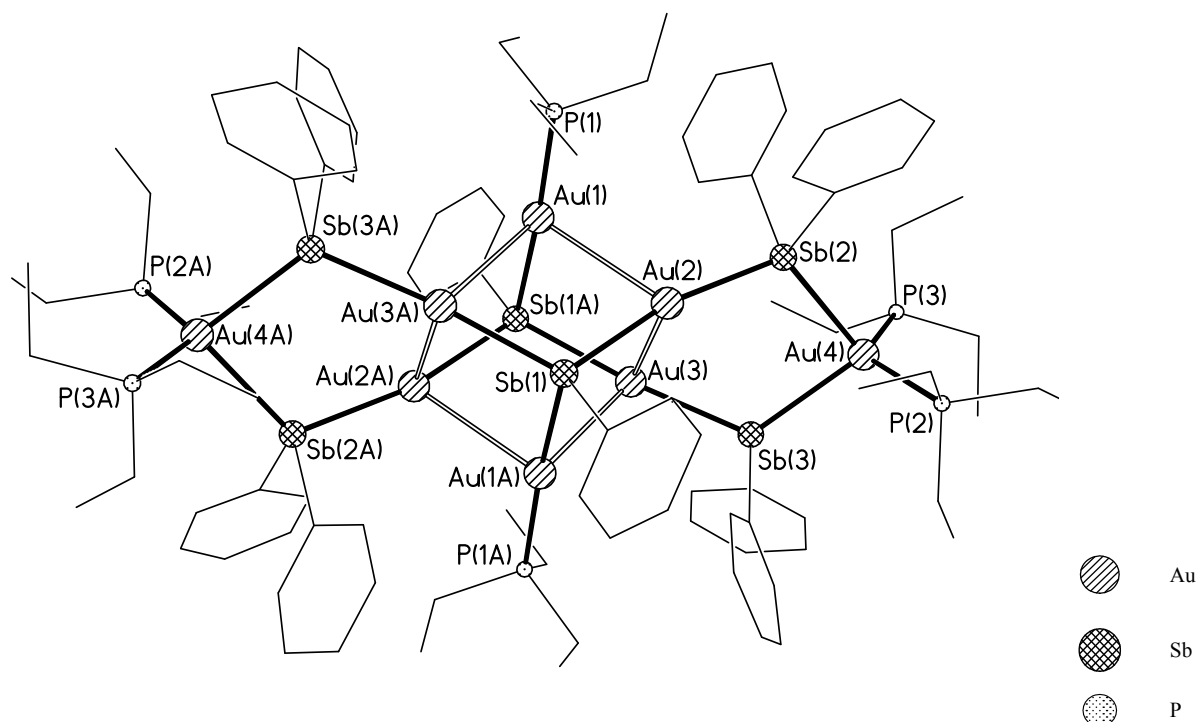


Abbildung 3.42: Molekülstruktur von $[\text{Au}_8(\text{SbPh})_2(\text{SbPh}_2)_4(\text{PEt}_3)_6]$ (**15**) im Kristall (ohne H-Atome).

Tabelle 3.19: Ausgewählte Bindungslängen bzw. -abstände [Å] und Winkel [°] in (**15**):

Abstände [Å]					
Au(1)–P(1)	2,277(5)	Au(2)–Sb(1)	2,588(2)	Au(4)–P(3)	2,358(5)
Au(1)–Sb(1A)	2,582(2)	Au(2)–Au(3)	3,041(2)	Au(4)–Sb(3)	2,730(2)
Au(1)–Au(2)	3,010(1)	Au(3)–Sb(3)	2,580(1)	Au(4)–Sb(2)	2,735(2)
Au(1)–Au(3A)	3,177(1)	Au(3)–Sb(1A)	2,590(1)	Sb(1)–Au(1A)	2,581(2)
Au(2)–Sb(2)	2,577(2)	Au(3)–Au(1A)	3,177(1)	Sb(1)–Au(3A)	2,590(12)
Winkel [°]					
P(1)–Au(1)–Sb(1A)	169,80(11)	Sb(3)–Au(3)–Sb(1A)	173,68(4)		
Au(2)–Au(1)–Au(3A)	90,48(3)	Sb(3)–Au(3)–Au(2)	91,50(4)		
Sb(2)–Au(2)–Sb(1)	167,51(4)	P(2)–Au(4)–P(3)	125,25(18)		
Sb(1)–Au(2)–Au(3)	87,47(4)	Sb(3)–Au(4)–Sb(2)	90,50(5)		
Au(1)–Au(2)–Au(3)	85,21(4)	Au(3)–Sb(3)–Au(4)	118,87(5)		

(**15**) kristallisiert aus CH_2Cl_2 in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Molekül und sechzehn gittergebundenen CH_2Cl_2 in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von (**15**) kann als ein zwölfgliedriger Ring oder mit einer verzerrten heteroatomigen zentralen $[\text{Au}_6\text{Sb}_2]$ -Würfleinheit beschrieben werden, an die zwei leicht verdrillte füngliedrige Ringe an gegenüberliegenden Kanten kondensiert sind. Zwei dieser sechs Au-Atome

[Au(1),Au(1A)] in dem Würfel werden von einem Phosphoratom der Phosphan-Gruppe PEt_3 koordiniert [Au(1)–P(1) 2,277(5) Å]. Die anderen vier Goldatome des Würfels bilden mit den vier Sb-Atomen der $[\text{SbPh}_2]^-$ -Liganden und zwei weiteren Au-Atomen [Au(4),Au(4A)] die beiden leicht verdrillten fünfgliedrigen Ringe. In den fünfgliedrigen Ringen betragen die Verbrückungswinkel dieser $[\text{SbPh}_2]^-$ -Liganden *ca.* 120° [Au(3)–Sb(3)–Au(4) $118,87(5)^\circ$]. In den beiden außenstehenden Ringen sind die Au-Atome [Au(4),Au(4A)] verzerrt tetraedrisch von zwei P- und zwei Sb-Atomen zweier PEt_3 - bzw. $[\text{SbPh}_2]^-$ -Liganden koordiniert [P(3)–Au(4)–Sb(2) $108,89(12)^\circ$], wobei der Sb–Au–Sb-Winkel fast genau 90° entspricht [Sb(3)–Au(4)–Sb(2) $90,50(5)^\circ$]. Dementsprechend ist der P–Au–P-Winkel stark aufgeweitet [P(2)–Au(4)–P(3) $125,25(18)^\circ$]. Dieser Sachverhalt liegt vermutlich an dem sterischen Anspruch der Phosphan-Liganden, wie auch der etwas längere Au–P-Koordinationsabstand dieser Phosphan-Liganden [Au(4)–P(3) 2,358(5) Å]. Alle Au–P-Koordinationsabstände liegen im Bereich bekannter Au–P-Abstände liegen.^[78,97,110] Ebenso sind die Au–Sb-Bindungsabstände für Au(4) und Au(4A) die längsten in dieser Verbindung [Au(4)–Sb(2) 2,735(2) Å]. Wohingegen die Au–Sb-Bindungsabstände der Au-Atome der zentralen $[\text{Au}_6\text{Sb}_2]$ -Wüfeleinheit mit *ca.* 0,15 Å deutlich kürzer sind [Au(2)–Sb(2) 2,577(2) Å; Sb(1)–Au(3A) 2,590(1) Å]. Die Au–Sb-Abstände in bekannten Au(I)-Stiban-Komplexen liegen zwischen 2,605 Å und 2,65 Å.^[108-110] Betrachtet man die Au–Au-Abstände, die im Bereich von 3,010(1) Å [Au(1)–Au(2)] bis 3,177(1) Å [Au(3)–Au(1A)] liegen, und stellt diese der Summe der Gold van der Waals-Radien von 3,6 Å gegenüber, könnten aurophile Wechselwirkungen in Verbindung (**15**) diskutiert werden. Ähnliche Abstände werden auch in anderen Goldverbindungen gefunden, wie z.B. in den Au-As-Verbindungen $[\text{Au}_{19}(\text{AsnPr})_8(\text{dppe})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Au}_{10}(\text{AsnPr})_4(\text{dppe})_4]\text{Cl}_2$ und $[\text{Au}_{10}(\text{AsPh})_4(\text{PhAsSiMe}_3)_2(\text{PnPr}_3)_6]$ oder den Au-Se-Clustermolekülen $[\text{Au}_{10}\text{Se}_4(\text{dpppe})_4]\text{Br}_2$ und $[\text{Au}_{18}\text{Se}_8(\text{dppe})_6]\text{Br}_2$ [dppe, dpppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)-ethan oder -pentan].^[24,41,78,107] In mononuklearen Goldkomplexen werden aurophile Au–Au-Abstände mit *ca.* 3,05 Å angegeben.^[106,175] Dadurch würden die Au-Atome in diesem heteroatomigen Würfel in leicht verzerrten Winkeln von 90° koordiniert werden [Au(2)–Au(1)–Au(3A) $90,48(3)^\circ$]. In Au_2 in der Gasphase findet man dagegen nur einen Bindungsabstand von 2,472 Å. Der Au–Au-Abstand in der kubisch dichtesten Kugelpackung von Gold beträgt ebenfalls nur 2,884 Å. Geht man also eher von sterischen Effekten aus, die diese kurzen Au–Au-Abstände verursachen, und vernachlässigt diese Wechselwirkungen, stellt man eine nahezu lineare Koordination der Au-Atome fest (Abb. 3.43).

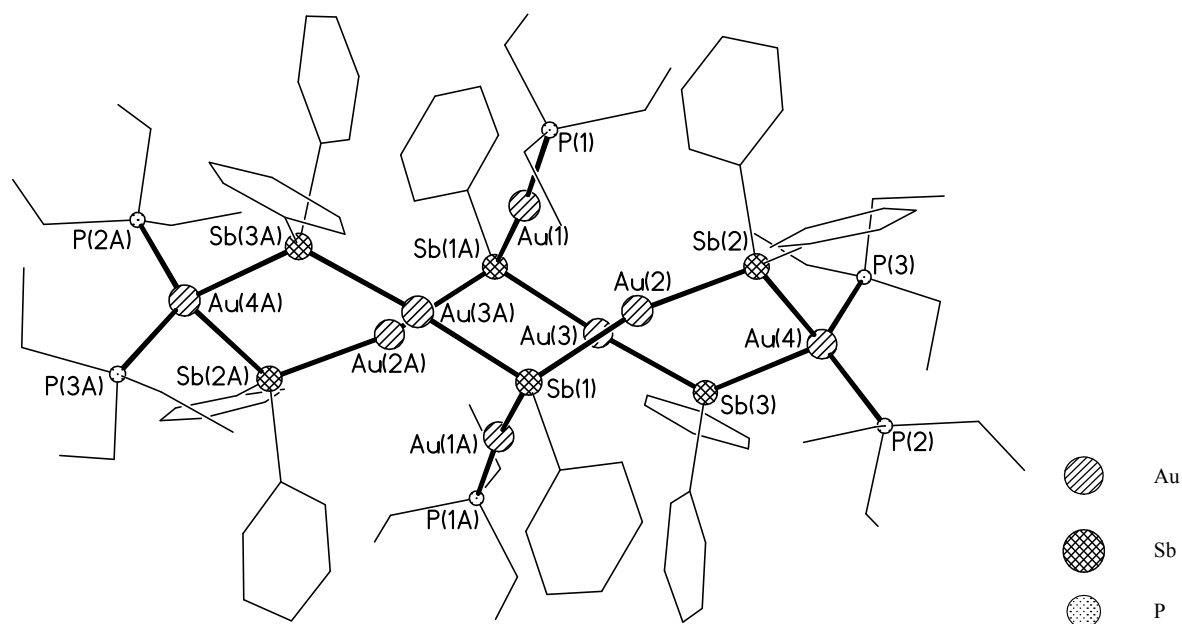


Abbildung 3.43: Molekülstruktur von $\text{Au}_8(\text{SbPh})_2(\text{SbPh}_2)_4(\text{PEt}_3)_6$ (**15**) im Kristall ohne aurophile Wechselwirkungen (ohne H-Atome).

Die Au-Atome des heteroatomigen Würfels sind entweder von zwei Sb-Atomen oder von einem Sb- und einem P-Atom koordiniert [$\text{Sb}(2)\text{--Au}(2)\text{--Sb}(1)$ $167,51(4)^\circ$]. Im Vergleich zu Kupfer und Silber beobachtet man in Verbindung (**15**) die klare Bevorzugung von Gold zur linearen Koordination.

Da kein dppm in der Molekülstruktur enthalten ist, kann man annehmen, dass dppm hier zur Stabilisierung der Reaktion beiträgt. Wenn kein zusätzliches Phosphan zur Reaktion zugegeben wird, färbt sich die Reaktionsmischung grün, im Gegensatz zu gelb-braun bei Zugabe des zusätzlichen Phosphanes. Setzt man anstatt dppm als zusätzliches Phosphan PPh_3 ein, so kann die gleiche Au-Sb-Verbindung isoliert werden. Bei Zugabe stärker koordinierender Phosphane als PEt_3 findet keine Kristallisation statt. Wird aber PEt_3 zugesetzt können für die Röntgenstrukturanalyse nicht geeignete gelbe Nadeln isoliert werden. Die Reaktionsführung muss allerdings bei tiefen Temperaturen erfolgen, da ansonsten keine Kristallisation einsetzt. Erstaunlich ist dabei die Stabilität der Reaktionslösungen bzw. der erhaltenen Kristalle trotz des hohen Oxidationspotentials von Au(I) im Vergleich zu den Cu-Sb- und Ag-Sb-Verbindungen. Dies könnte an der Tendenz von Gold zu aurophilen Wechselwirkungen liegen.

4. Experimenteller Teil

4.1. Untersuchungsmethoden

4.1.1. Arbeitstechniken

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der eingesetzten und dargestellten Verbindungen wurden alle Arbeitsschritte unter Luftausschluss durchgeführt. Hierzu wurden sämtliche Reaktions- und Vorratsgefäße über Schlauchverbindungen an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen, bis zu einem Druck von 10^{-2} mbar evakuiert und unter Stickstoffatmosphäre gesetzt. Feuchtigkeitsspuren im Stickstoff wurden durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure und Überleiten über Phosphorpentoxid auf Bimsstein, Sauerstoffspuren mit Hilfe eines Kupferkatalysators (BASF) entfernt.

Feststoffe wurden in der Glove-Box umgefüllt und eingewogen.

4.1.2. Startmaterialien und Lösungsmittel

Die Startmaterialien (z.B. einfache organische Vorstufen und Metallsalze) wurden von Aldrich bezogen und wurden ohne weitere Reinigungsschritte benutzt. Alle flüssigen Reagenzien wurden entweder in Flaschen über Molekularsieb 3 Å oder in Subseal-Flaschen unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Alle verwendeten organischen Lösungsmittel waren frei von Wasser und Sauerstoff. THF, DME und Diethylether wurden über Natriumdraht und Benzophenon bis zur Violettfärbung getrocknet (Ketyltrocknung) und anschließend destilliert. *n*-Hexan, Chloroform, Acetonitril und Dichlormethan wurden über Lithiumaluminiumhydrid bzw. über CaH_2 getrocknet und vor der Verwendung frisch destilliert. Ethanol wurde über Mg getrocknet und anschließend destilliert.

Die für die Kernresonanzspektroskopie verwendeten Lösungsmittel C_6D_6 und CDCl_3 wurden über einer Na/K-Legierung bzw. über CaH_2 in einem Schlenk-Gefäß unter Stickstoffatmosphäre einige Tage gerührt, vor Gebrauch abkondensiert und über Molekularsieb 3 Å aufbewahrt.

4.1.3. Maßlösung

Es wurden verschieden konzentrierte Maßlösungen des *Tris*(trimethylsilyl)stibans in Hexan hergestellt. Dafür wurde ein Messzylinder mit N₂-Ansatz benutzt.

4.1.4. Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem AMX 300- bzw. AV 400-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die Messfrequenzen betragen 250,13 MHz für ¹H-, 101,25 MHz für ³¹P-, 62,9 MHz für ¹³C- und 49,69 MHz für ²⁹Si-Spektren, die Messtemperatur betrug 298 K. Die chemische Verschiebung wird in ppm angegeben und bezieht sich auf TMS (¹H, ¹³C und ²⁹Si) bzw. 85%ige H₃PO₄ als externen Standard. Die Multiplizität der Signale wird durch die folgenden Abkürzungen wiedergegeben:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett.

Infrarotspektren wurden mit dem Gerät Bruker IFS 28 als KBr-Pressling aufgenommen. Die Banden werden mit folgenden Angaben versehen:

sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw), breit (br).

UV/Vis-Spektren wurden mit dem Gerät Perkin Elmer Lambda 900 als KBr-Pressling gemessen.

Thermogravimetrische Messungen wurden unter vermindertem Druck mit dem Gerät Thermobalance STA 409 von Netzsch durchgeführt. Die Massenspektren wurden von dem daran gekoppelte Massenspektrometer QMG 422 (Balzers) gemessen.

Die Pulverdiffraktogramme wurden mit dem Gerät Stoe STADI P Diffraktometer (Cu-K_α Strahlung, Germanium Monochromator, Debye-Scherrer Verfahren) in verschlossenen Glaskapillaren aufgenommen.

4.2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Folgende Chemikalien standen zur Verfügung: AgNO₃, Au, Cu, CuCl, Cu(OAc)₂·2H₂O, Dppm, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Ethylbromid, HCl, HNO₃, *i*PrBr, K, Mg, Na, Na₂CO₃, Na₂SO₄, NH₄Cl, PCl₃, PEt₂Me, *Pn*Bu₃, *Pn*Pr₃, PPhCl₂, PPh₃, Sb, SbCl₃, SbPh₃, Trimethylsilylchlorid, Triethylsilylchlorid.

4.2.1. Reinigung von CuCl

10 g (0,1 mol) käufliches CuCl wird in verdünnter, entgaster Salzsäure aufgeschlämmt. Vorhandenes CuCl₂ geht dabei in Lösung. Das schwerlösliche CuCl wird abfiltriert und zunächst mit verdünnter, entgaster Salzsäure, danach mit entgastem Ethanol und schließlich mit absolutem Et₂O gewaschen. Das reinweiße CuCl wird im Vakuum getrocknet.

CuCl:

Molare Masse:	98,95 g/mol
Ausbeute:	9,5 g (0,096 mol, 95 %)

4.2.2. Darstellung von CuOAc

Die Darstellung erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von D. A. Edwards *et al.*^[176]

20 g (100 mmol) Cu(OAc)₂·H₂O werden mit ca. 10 g (157 mmol) Cu-Blech in einem 250 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Rührfisch vorgelegt. Danach werden nacheinander 100 mL MeCN, 20 mL Essigsäureanhydrid und 80 mL konz. Essigsäure hinzupipetiert. Anschließend wird 3 h unter Rückfluss erhitzt und unter Rühren auf RT abgekühlt bis sich die tiefblaue Lösung vollständig entfärbt hat. Nun filtriert man die Lösung ab und fällt unter Zugabe von 600 mL Et₂O CuOAc als blassgelben Niederschlag aus. Nach Abfiltrieren und mehrmaligem Waschen mit Et₂O wird das CuOAc im Vakuum getrocknet.

CuOAc:

Molare Masse:	122,59 g/mol
Ausbeute:	19,6 g (0,16 mol, 62 %)

4.2.3. Darstellung von [AuCl(PEt₃)]

Die Darstellung folgt der modifizierten Vorschrift von McAuliffe *et al.*^[177]

1 g (0,005 mol) Golddraht wird in kleinen Stücken in einem Erlenmeyerkolben in 50 mL Königswasser bei 60 °C gelöst. Sobald sich das Gold vollständig gelöst hat, wird eingedampft bis eine orangefarbene, ölige Flüssigkeit zurückbleibt.

Die Tetrachlorgoldsäure wird in 30 mL eines Gemisches aus Ethanol und Chloroform (1/1) aufgenommen und unter Eiskühlung vorsichtig mit einer Lösung aus PEt₃ in 10 mL Ethanol versetzt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert und mit Ethanol gewaschen wird. Anschließend wird der Niederschlag unter vermindertem Druck getrocknet.

[AuCl(PEt₃):

Molare Masse:	350,6 g/mol
Ausbeute:	0,56 g (0,0016 mol, 32 %)
Chemische Verschiebung:	
¹ H-NMR (CDCl ₃):	$\delta = 1,25$ ppm (m, 3H, CH ₃), 1,88 ppm (m, 2H, CH ₂)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	$\delta = 9,00$ ppm (s), 18,2 ppm (d)
³¹ P{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃):	$\delta = 31,57$ ppm (s)

4.2.4. Darstellung von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ bzw. $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$

Die Darstellung erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von G. Becker *et al.*.^[178-180]

29,2 g fein gemahlene Antimon in 500 mL DME wird in einem 2-L-Dreihalskolben vorgelegt und unter Rückfluss erhitzt. Danach wird eine aus 8,55 g (376 mmol) Natrium und 14,33 g (367 mmol) Kalium hergestellte Legierung innerhalb von 30 min. zugetropft. Ab diesem Zeitpunkt wurde das Gemisch vor Lichteinfluss geschützt und anschließend 130 h unter Rückfluss erhitzt. Nun wurde das Gemisch auf RT abgekühlt und 106 mL (837 mmol) Trimethylchlorsilan bzw. 126 mL (837 mmol) Triethylchlorsilan innerhalb einer 3/4 h, unter ständigem Rühren der Mischung, hinzugegeben. Anschließend wurde weitere 48 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt, über einen G3-Glasfilter abfiltriert und der Rückstand dreimal mit insgesamt *ca.* 800 mL DME gewaschen. Anschließend wurde das Lösungsmittel über eine Kopfkolonne unter vermindertem Druck entfernt und in einer Kühlfalle auskondensiert. Zum Schluss wurde das Produkt unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert.

$\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$:

Molare Masse:	341,32 g/mol
Ausbeute:	22,28 g (0,07 mol, 29 %)
Siedepunkt:	55,56 °C/1·10 ⁻³ mbar
Chemische Verschiebung:	
¹ H-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 0,42 ppm
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 5,71 ppm
²⁹ Si{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆):	δ = -9 ppm

Sb(SiEt₃)₃:

Molare Masse:	467,563 g/mol
Ausbeute:	32,8 g (0,07 mol, 29 %)
Siedepunkt:	75 °C/1·10 ⁻³ mbar
Chemische Verschiebung:	
¹ H-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 0,94 ppm (m, 3H, CH ₃), 1,2 ppm (m, 2H, CH ₂)
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 9,95 ppm (s), 10,6 ppm (s)
²⁹ Si{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 8,44 ppm (s)

4.2.5. Darstellung von PEt₃ bzw. PiPr₃

Die Darstellungen erfolgten nach modifizierten Vorschriften von Kaesz *et al.*^[181] bzw. von Davies *et al.*^[182,183]

Man suspendiert 48,61 g Mg (2,0 mol) in 100 mL Diethylether. Zum Starten der Reaktion gibt man 5 mL unverdünntes, frisch destilliertes Bromalkan hinzu und rührt, bis sich die Grignard-Verbindung bildet. Danach tropft man innerhalb von 3 h den restlichen Teil der 2,2 mol Bromalkan, gelöst in 500 mL Diethylether, hinzu und erhitzt 2 h unter Rückfluss, bis das gesamte Mg abreagiert hat. Man kühlt die Lösung auf 0 °C ab, tropft vorsichtig 55,1 mL (86,52 g, 0,63 mol) PCl₃ hinzu, rührt 18 h und erhitzt 4 h unter Rückfluss. Nach der Hydrolyse mit 800 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung wird die etherische Phase abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten etherischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Die nach Abkondensieren des Lösungsmittels zurückgebliebene Flüssigkeit wird anschließend fraktioniert destilliert.

PEt₃:

Molare Masse:	118,16 g/mol
Ausbeute:	47,3 g (0,4 mol, 60 %)
Siedepunkt:	122 °C/1013 mbar
Chemische Verschiebung:	
¹ H-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 0,95 ppm (m, 3H, CH ₃), 1,25 ppm (m, 2H, CH ₂)
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 10,5 ppm (d), 19,78 ppm (d)
³¹ P{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆):	δ = -19,6 ppm (s)

PiPr₃:

Molare Masse:	160,24 g/mol
Ausbeute:	55,5 g (0,35 mol, 52 %)
Siedepunkt:	81 °C/29 mbar
Chemische Verschiebung:	
¹ H-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 1,05 ppm (m, 3H, CH ₃), 1,7 ppm (m, H, CH)
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 22,5 ppm (d), 26,1 ppm (d)
³¹ P{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 19,5 ppm (s)

4.2.6. Darstellung von PPhEt₂

Die Darstellung erfolgt nach einer modifizierten Vorschrift von Bianco *et al.* und Doronzo *et al.*.^[184]

Man suspendiert 24,31 g Mg (1,0 mol) in 50 mL Diethylether. Zum Starten der Reaktion gibt man 5 mL unverdünntes, frisch destilliertes Ethylbromid hinzu und rührt, bis sich die Grignard-Verbindung bildet. Danach tropft man innerhalb von 1,5 h den restlichen Teil der 74,64 mL (1,0 mol) Ethylbromid, gelöst in 250 mL Diethylether, hinzu und erhitzt 2 h unter Rückfluss, bis das gesamte Mg abreagiert hat. Man kühlt die Lösung auf 0 °C ab, tropft vorsichtig 60,62 mL (80,07 g, 0,45 mol) PPhCl₂ in 180 mL Et₂O hinzu und erhitzt 4 h unter Rückfluss. Nach der Hydrolyse mit 800 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung wird die etherische Phase abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten etherischen Phasen über Na₂CO₃ getrocknet. Die nach Abkondensieren des Lösungsmittels zurückgebliebene Flüssigkeit wird anschließend fraktioniert destilliert.

PPhEt₂:

Molare Masse:	166,21 g/mol
Ausbeute:	59,84 g (0,36 mol, 80 %)
Siedepunkt:	126-130 °C/40 mbar
Chemische Verschiebung:	
¹ H-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 0,95 ppm (m, 3H, CH ₃), 1,55 ppm (m, 2H, CH ₂), 7,1 ppm (m, 3H, C ₆ H ₅), 7,5 ppm (m, 2H, C ₆ H ₅)
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 10,88 ppm, 21,31 ppm, 129,33 ppm, 133,45 ppm, 140,15 ppm
³¹ P{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆):	δ = -16,4 ppm (s)

4.2.7. Darstellung von PhSbCl₂

Die Darstellung erfolgt nach einer modifizierten Vorschrift von Wieber *et al.*^[185]

54,72 g (0,155 mol) Triphenylstiban werden in 100 mL Et₂O gelöst vorgelegt. Die Lösung von 70,49 g (0,309 mol) Trichlorstiban in 100 mL Et₂O tropft man langsam unter Rühren bei Raumtemperatur zu. Danach wird noch 30 h unter Rückfluss erhitzt und 40 h bei

Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das zurückbleibende zähflüssige, gelbe Produkt wird nicht weiter aufbereitet und direkt eingesetzt.

4.2.8. Darstellung von $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$

Die Darstellung erfolgt nach einer modifizierten Vorschrift von Breunig *et al.*.^[186]

Eine Lösung von 13,0 g (0,048 mol) PhSbCl_2 in 50 mL THF wird zu 2,4 g (0,096 mol) Magnesium und 10,4 g (0,096 mol) Me_3SiCl in 80 mL THF zugetropft und die Mischung wird über Nacht gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und von den unlöslichen Bestandteilen abgetrennt. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels und anschließende fraktionierte Destillation liefert das Produkt als farbloses, luftempfindliches Öl.

$\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$:

Molare Masse:	345,24 g/mol
Ausbeute:	8 g (0,023 mol, 48 %)
Siedepunkt:	85 °C/ 0,01 mbar
Chemische Verschiebung:	
^1H -NMR (CDCl_3):	$\delta = 0,34$ ppm (m, 3H, CH_3), 7,1 ppm (m, 3H, C_6H_5), 7,5 ppm (m, 2H, C_6H_5)
^{13}C -NMR (CDCl_3):	$\delta = 10,88$ ppm, 129,33 ppm, 133,45 ppm, 140,15 ppm
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3):	$\delta = -4,04$ ppm (s)

4.3. Darstellung antimonverbrückter Kupfercluster

4.3.1. Darstellung von $[\text{Cu}_{12}(\text{P}i\text{Pr}_3)_6\{\text{Sb}(\text{SiMe}_3)\}_6]$ (1)

0,27 g (2,20 mmol) CuOAc werden in 9 mL Et₂O und 0,83 mL (4,04 mmol) P*i*Pr₃, durch kurzes Erhitzen unter Rückfluss und ständigem Rühren, gelöst. Die hellgelbe Lösung wurde bei –78 °C mit 2,4 mL (0,73 mmol, 0,31 M in Hexan) Sb(SiMe₃)₃ versetzt und bei –78 °C 12 h gelagert. Die Reaktionsmischung wird auf –40 °C erwärmt und eine Woche gelagert. Dunkelbraune Kristalle von (1) konnten isoliert werden.

4.3.2. Darstellung von $[\text{Cu}_4\text{Sb}_{16}(\text{PEt}_2\text{Me})_{16}]$ (2)

0,25 g (2,00 mmol) CuOAc werden in 8 mL THF und 0,52 mL (4,00 mmol) PEt₂Me, durch kurzes Erhitzen unter Rückfluss und ständigem Rühren, gelöst. Die hellgelbe Lösung wird bei –78 °C mit 2,0 mL (2,00 mmol, 1 M in Hexan) Sb(SiMe₃)₃ versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei –78 °C für 12 h und anschließend bei –40 °C zwei Wochen gelagert. Dabei bildeten sich schwarze, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete, Kristalle von (2).

4.3.3. Darstellung von $[\text{Cu}_4\text{Sb}_{16}(\text{PEt}_3)_{16}]$ (3)

0,25 g (2,00 mmol) CuOAc werden in 8 mL Et₂O und 0,56 mL (4,00 mmol) PEt₃, durch kurzes Erhitzen unter Rückfluss und ständigem Rühren, gelöst. Die hellgelbe Lösung wird bei –78 °C mit 0,67 mL (0,67 mmol, 1 M in Hexan) Sb(SiMe₃)₃ versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei –78 °C 12 h gelagert und anschließend auf –40 °C aufgewärmt. Nach zwei Wochen bei –40 °C bildeten sich, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete, schwarze, quaderförmige Kristalle von (3).

4.3.4. Darstellung von $[\text{Cu}_{28}\text{Sb}_{12}(\text{PEt}_3)_{12}\{\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ (4)

0,25 g CuOAc (2,00 mmol) werden in 8 mL Et₂O und 0,56 mL (4,00 mmol) PEt₃, durch kurzes Erhitzen unter Rückfluss und ständigem Rühren, gelöst. Die gelbe Lösung wird auf –78 °C gekühlt und mit 6,56 mL Sb(SiMe₃)₃ (2,00 mmol, 0,31 M in Hexan) versetzt. Die braune Reaktionsmischung wird für 12 h bei –78 °C gelagert und dann innerhalb einer Woche auf –8 °C aufgewärmt und für vier Wochen gelagert. Dabei bildeten sich, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete, schwarze Kristalle von (4).

4.3.5. Darstellung von $[\text{Cu}_{28}\text{Sb}_{12}(\text{PPhEt}_2)_{14}\text{Cl}_2]$ (5) ·2Et₂O

0,25 g CuOAc (2,00 mmol) werden in 8 mL Et₂O und 0,69 mL (4,00 mmol) PPhEt₂, durch kurzes Erhitzen unter Rückfluss und ständigem Rühren, gelöst. Die gelbe Lösung wird auf –78 °C gekühlt und mit 0,97 mL Sb(SiMe₃)₃ (0,66 mmol, 0,68 M in Hexan) versetzt. Die braune Reaktionsmischung wird für 12 h bei –78 °C gelagert und dann innerhalb von zwei Wochen auf RT aufgewärmt und für vier Wochen gelagert. Es konnten schwarze Kristalle von (5) isoliert werden.

4.3.6. Darstellung von $[\text{Cu}_6\text{Sb}_6(\text{PPhEt}_2)_6]$ (6) ·2thf

0,12 g (1,2 mmol) CuCl werden in 5 mL THF und 0,84 mL (4,8 mmol) PPhEt₂, durch kurzes Erhitzen unter Rückfluss und ständigem Rühren, gelöst. Die klare, leicht gelbe Lösung wird auf –78 °C abgekühlt und vorsichtig mit 0,91 mL Sb(SiMe₃)₃ (0,41 mmol, 0,45 M in Hexan) versetzt. Die hellbraune Reaktionsmischung wird für 12 h bei –78 °C gelagert und dann innerhalb von drei Woche auf –8 °C aufgewärmt. Nach einer Woche konnten rot-schwarze Kristalle von (6) für kristallographische Messungen isoliert werden.

4.3.7. Darstellung von $[\text{Cu}_6\text{Sb}_6(\text{PPh}_3)_6] (\mathbf{7}) \cdot 2\text{thf}$

0,079 g (0,79 mmol) CuCl werden in 20 mL THF und 0,63 g (2,4 mmol) PPh₃, durch kurzes Erhitzen unter Rückfluss und ständigem Rühren, gelöst. Die klare, farblose Lösung wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und vorsichtig mit 0,6 mL Sb(SiMe₃)₃ (0,27 mmol, 0,45 M in Hexan) versetzt. Die hellbraune Reaktionsmischung wird über Nacht bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und dann innerhalb von drei Woche auf RT aufgewärmt. Der schwarze Rückstand wird abfiltriert und das Filtrat bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ über drei Wochen gelagert. Dabei bildeten sich, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete, schwarze Kristalle von (**7**).

4.3.8. Darstellung von $[\text{Cu}_{28}\text{Sb}_{12}(\text{PEt}_3)_{12}][\{\text{Sb}(\text{SiEt}_3)\}_4\{\text{Cu}(\text{PEt}_3)\}] (\mathbf{8})$

0,25 g CuOAc (2,00 mmol) werden in 8 mL Et₂O und 0,56 mL (4,00 mmol) PEt₃, durch kurzes Erhitzen unter Rückfluss und ständigem Rühren, gelöst. Die gelbe Lösung wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 0,87 mL Sb(SiEt₃)₃ versetzt. Die Reaktionsmischung wird solange gerührt bis eine braune Lösung entsteht. Die braune Reaktionsmischung wird für 12 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und dann innerhalb einer Woche auf $-8\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt und für vier Wochen gelagert. Dabei konnten, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete, schwarze Kristalle von (**8**) isoliert werden.

4.4. Darstellung antimonverbrückter Silbercluster

4.4.1. Darstellung von $[\text{Ag}_{12}\{\text{Sb}(\text{SiMe}_3)\}_6(\text{PiPr}_3)_6]$ (**9**)

0,18 g (1,06 mmol) AgNO_3 werden in 15 mL Et_2O und 0,79 mL (4,2 mmol) PiPr_3 , durch kurzes Erhitzen unter Rückfluss und ständigem Rühren, gelöst. Die klare, farblose Lösung wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und 1,47 mL $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ (0,66 mmol, 0,45 mol/L in Hexane) langsam hinzugegeben. Die braune Reaktionsmischung wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ über vier Tage gelagert. Licht-, feuchtigkeits- und temperaturempfindliche, rote Kristalle von Verbindung (**9**) konnten für kristallographische Messungen isoliert werden.

4.4.2. Darstellung von $[\text{Ag}_4(\text{Sb}_4\text{Ph}_4)_2(\text{PiPr}_3)_4]$ (**10**) und $[\text{Ag}(\text{PiPr}_3)_2\text{NO}_3]$ (**11**)

0,18 g (1,06 mmol) AgNO_3 werden in 15 mL Et_2O und 0,79 mL (4,2 mmol) PiPr_3 , durch kurzes Erhitzen unter Rückfluss und ständigem Rühren, gelöst. Die klare, farblose Lösung wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und vorsichtig mit 0,27 mL $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Die braune Reaktionsmischung wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ für einen Tag gelagert und dann auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt. Nach einer Woche konnten rote Kristalle von Verbindung (**10**) neben farblosen Kristallen des Silber-Phosphan-Komplexes $[\text{Ag}(\text{PiPr}_3)_2\text{NO}_3]$ (**11**) für kristallographische Messungen isoliert werden.

4.4.3. Darstellung von $[\text{Ag}_4(\text{Sb}_4\text{Ph}_4)_2(\text{PPhEt}_2)_4]$ (**12**) $\cdot 2\text{Et}_2\text{O}$

0,18 g (1,06 mmol) AgNO_3 werden in 15 mL Et_2O und 0,74 mL (4,2 mmol) PPhEt_2 , durch kurzes Erhitzen unter Rückfluss und ständigem Rühren, gelöst. Die klare, farblose Lösung wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und vorsichtig mit 0,27 mL $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Die braune Reaktionsmischung wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ für einen Tag gelagert und dann auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt. Nach zwei Wochen konnten rote Kristalle von Verbindung (**12**) neben nicht näher charakterisierten, farblosen Kristallen für kristallographische Messungen isoliert werden.

4.4.4. Darstellung von $[\text{Ag}_4(\text{Sb}_6\text{Ph}_6)_2(\text{P}n\text{Bu}_3)_4]$ (13**)**

0,18 g (1,06 mmol) AgNO_3 werden in 15 mL Et_2O und 1,05 mL (4,2 mmol) $\text{P}n\text{Bu}_3$, durch kurzes Erhitzen unter Rückfluss und ständigem Rühren, gelöst. Die klare, farblose Lösung wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und vorsichtig mit 0,27 mL $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Die braune Reaktionsmischung wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ für einen Tag gelagert und dann innerhalb von einer Woche auf $-8\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt. Nach drei Wochen bei $-8\text{ }^\circ\text{C}$ bildeten sich rote Kristalle von Verbindung (**13**), die für kristallographische Messungen isoliert werden konnten.

4.4.5. Darstellung von $[\text{Ag}_{14}(\text{SbPh})_6(\text{P}n\text{Pr}_3)_8\text{Cl}_2]$ (14**)**

0,18 g (1,06 mmol) AgNO_3 werden in 15 mL Et_2O und 0,84 mL (4,2 mmol) $\text{P}n\text{Pr}_3$, durch kurzes Erhitzen unter Rückfluss und ständigem Rühren, gelöst. Die klare, farblose Lösung wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und vorsichtig mit 0,27 mL $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ versetzt. Die braune Reaktionsmischung wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ für einen Tag gelagert und dann innerhalb von einer Woche auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt. Nach drei Wochen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten schwarze Kristalle von Verbindung (**14**) für kristallographische Messungen isoliert werden.

4.5. Darstellung antimonverbrückter Goldcluster

4.5.1. Darstellung von $[\text{Au}_8(\text{SbPh})_2(\text{SbPh}_2)_4(\text{PET}_3)_6] (\mathbf{15}) \cdot 16\text{CH}_2\text{Cl}_2$

0,08 g (0,23 mmol) $[\text{AuCl}(\text{PET}_3)]$ werden in 8 mL CHCl_3 und 0,18 g dppm (0,47 mmol) gelöst. Die klare, farblose Lösung wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und vorsichtig mit 0,03 mL eines 1:1,25-Gemisches aus $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Ph}_2(\text{SbSiMe}_3)$ versetzt. Die gelbe Reaktionsmischung wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht gelagert und danach auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aufgewärmt. Nach einer Woche bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ bildeten sich gelbe Kristalle von Verbindung (**15**).

UV/Vis (KBr):	ansteigende Absorption ab 575 nm
IR (KBr) $[\text{cm}^{-1}]$:	1584,90(vw), 1571,11(m), 1474,54(m), 1428,29(s), 1377,15(vw), 1299,70(vw), 1260,71(w), 1180,79(vw), 1155,11(vw), 1092,43(m), 1064,44(w), 1026,97(m), 1017,86(m), 996,89(w), 802,43(w), 764,14(w), 741,80(m), 727,38(s), 692,96(vs), 522,49(m), 506,21(m), 458,04(m), 450,2(m).

5. Kristallstrukturuntersuchungen

5.1. Datensammlung und Verfeinerung

Die Durchführung der röntgenographischen Kristallstrukturanalysen im Rahmen der Promotion gelang mit Hilfe eines Flächendetektors (IPDS) der Firma STOE. Als Strahlungsquelle wurde eine Röntgenröhre bzw. eine Drehanode der Firma SIEMENS mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) und nachgeschaltetem Graphitmonochromator eingesetzt. Die Kristalle wurden mit wenig Perfluoretheröl an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf befestigt.

Die Kristallstrukturanalyse lässt sich in folgende Punkte aufteilen:

1. Bestimmung der Gitterkonstanten der Verbindung mit Hilfe der Orientierungsparameter von 200-2000 Reflexen aus mehreren Aufnahmen im gesamten Messbereich von 2θ .
2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
3. Datenreduktion: Skalierung der aus den Rohdaten berechneten F^2 -Werte anhand der Referenzreflexe.^[187] Die Reflexionsintensitäten wurden mit Hilfe einer Lorentz- und Polarisationskorrektur umgerechnet.
4. Strukturbestimmung und –verfeinerung mit Hilfe des Programmpakets SHELX-97.^[188] Dabei erfolgte die Lösung der Kristallstruktur mittels direkter Methoden und anschließender Fouriertransformation.
5. Die Optimierung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (F_0^2) und gleichzeitiger Verfeinerung aller Parameter (full matrix least squares on F_0^2) erfolgte unter Nutzung von Gleichgewichtsfunktionen, wobei das Programm SHELX-97 die Berechnung der Werte automatisch durchführte und anpasste.

Die Gleichgewichtsfunktion lautet:

$$\frac{1}{w} = \sigma^2 F_0^2 + (aP)^2 + bP \quad \text{mit} \quad P = \frac{\max(F_0^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

Die Koeffizienten a und b wurden von SHELX-97 bestimmt. Für die so ermittelten Gütewerte gilt:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_0\| - \|F_c\|}{\sum \|F_0\|}; \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}}; \quad \text{Goof} = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{(n-p)}}$$

Debye und Waller führten zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Atomformfaktors f_0 einen temperaturabhängigen Faktor B ein, der zu folgender Gleichung führt:

$$f = f_0 \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad \text{mit:} \quad B = 8\pi^2 \bar{u}^2 = 8\pi^2 U$$

\bar{u} ist die mittlere quadratische Auslenkung des Atoms senkrecht zur Netzebene.

Das anisotrope Schwingungsverhalten eines Atoms im Kristall wird mit Hilfe eines Schwingungsellipsoids beschrieben. Dessen räumliche Lage wird durch die sechs Koeffizienten U_{ij} des Schwingungstensors angegeben. Der äquivalente Temperaturfaktor U_{eq} bzw. U_{iso} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i^3 \sum_j^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

mit $a_{i,j}$ = Gitterkonstanten; $a_{i,j}^*$ = reziproke Gitterkonstanten

In den folgenden Tabellen sind die Auslenkungsparameter U_{eq} und U_{iso} in 10^4 \AA^2 angegeben. Die R_1 - und wR_2 -Werte beziehen sich jeweils auf beobachtete Reflexe ($F_0 > 4\sigma(F_0)$).

5.2. Kristallographische Daten

5.2.1. $[\text{Cu}_{12}(\text{PiPr}_3)_6\{\text{Sb}(\text{SiMe}_3)\}_6]$ (1)

Summenformel	$\text{C}_{72}\text{H}_{180}\text{Cu}_{12}\text{P}_6\text{Sb}_6\text{Si}_6$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	2893,50
Meßtemperatur [K]	130(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellkonstanten: a [Å]	15,5505(8)
b [Å]	18,2888(17)
c [Å]	19,385(4)
β [$^\circ$]	90,542(6)
Volumen [Å^3]	5512,8(13)
Zahl der Formeleinheiten Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1,743
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3,887
Messbereich $2\cdot\theta$ [$^\circ$]	1,67 bis 54,06
Gemessene Reflexe	23193
Unabhängige Reflexe	10011 [$R_{\text{int}} = 0,0612$]
Anzahl der verfeinerten Parameter	460
GooF	0,881
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0419$, $wR_2 = 0,0786$
Max./min. Restelektronendichte [Å^{-3}]	0,998/−1,301
CCDC-Nummer	263819

5.2.2. [Cu₄₅Sb₁₆(PEt₂Me)₁₆] (2)

Summenformel	C ₈₀ H ₂₀₈ Cu ₄₅ P ₁₆ Sb ₁₆
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	6473,28
Meßtemperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$
Zellkonstanten: a = b = c [Å]	27,200(3)
α = β = γ [°]	90
Volumen [Å ³]	20124(4)
Zahl der Formeleinheiten Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2,137
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6,890
Messbereich 2·θ [°]	3,67 bis 56,68
Gemessene Reflexe	30390
Unabhängige Reflexe	2408 [$R_{\text{int}} = 0,0502$]
Anzahl der verfeinerten Parameter	62
GooF	1,057
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0455$, $wR_2 = 0,1389$
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	1,022/-0,969
CCDC-Nummer	263821

5.2.3. $[\text{Cu}_{45}\text{Sb}_{16}(\text{PEt}_3)_{16}] (3)$

Summenformel	$\text{C}_{44}\text{Cu}_{45}\text{P}_{16}\text{Sb}_{16}$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	5831,26
Meßtemperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I\bar{4}$
Zellkonstanten: a [Å]	19,335(3)
b [Å]	19,335(3)
c [Å]	27,676(6)
$\alpha = \beta = \gamma$ [$^\circ$]	90
Volumen [Å^3]	10346(3)
Zahl der Formeleinheiten Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1,872
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	6,690
Messbereich $2\cdot\theta$ [$^\circ$]	3,62 bis 56,60
Gemessene Reflexe	42296
Unabhängige Reflexe	12577 [$R_{\text{int}} = 0,2528$]
Anzahl der verfeinerten Parameter	218
GooF	1,014
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0991$, $wR_2 = 0,2189$
Max./min. Restelektronendichte [Å^{-3}]	1.018/-0,848

5.2.4. $[\text{Cu}_{28}\text{Sb}_{12}(\text{PEt}_3)_{12}\{\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2\}_2] (4) \cdot \text{Et}_2\text{O}$

Summenformel	$\text{C}_{46}\text{H}_{118}\text{Cu}_{14}\text{OP}_6\text{Sb}_7\text{Si}_2$
Molare Masse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	2671,21
Meßtemperatur [K]	120(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellkonstanten: a [Å]	19,0392(5)
b [Å]	22,0502(6)
c [Å]	19,4760(5)
β [$^\circ$]	97,145(2)
Volumen [Å^3]	8112,9(4)
Zahl der Formeleinheiten Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	2,187
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	6,043
Messbereich $2 \cdot \theta$ [$^\circ$]	1,41 bis 54,18
Gemessene Reflexe	52524
Unabhängige Reflexe	17705 [$R_{\text{int}} = 0,0689$]
Anzahl der verfeinerten Parameter	455
GooF	1,048
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0588$, $wR_2 = 0,1463$
Max./min. Restelektronendichte [Å^{-3}]	3,554/−3,273
CCDC-Nummer	281468

5.2.5. $[\text{Cu}_{28}\text{Sb}_{12}(\text{PPhEt}_2)_{14}\text{Cl}_2] (5) \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$

Summenformel	$\text{C}_{148}\text{H}_{230}\text{Cl}_2\text{Cu}_{28}\text{O}_2\text{P}_{14}\text{Sb}_{12}$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	5785,92
Meßtemperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Zellkonstanten: a [Å]	23,8918(5)
b [Å]	30,7099(8)
c [Å]	27,6656(5)
β [$^\circ$]	101,3430(10)
Volumen [Å^3]	19902,2(8)
Zahl der Formeleinheiten Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1,931
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	4,693
Messbereich $2\cdot\theta$ [$^\circ$]	1,42 bis 54,14
Gemessene Reflexe	79614
Unabhängige Reflexe	20749 [$R_{\text{int}} = 0,0713$]
Anzahl der verfeinerten Parameter	945
GooF	1,009
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0497$, $wR_2 = 0,1171$
Max./min. Restelektronendichte [Å^{-3}]	3,277/-1,599

5.2.6. $[\text{Cu}_6\text{Sb}_6(\text{PPhEt}_2)_6] (\mathbf{6}) \cdot 2\text{thf}$

Summenformel	$\text{C}_{68}\text{H}_{106}\text{Cu}_6\text{O}_2\text{P}_6\text{Sb}_6$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	2253,09
Meßtemperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten: a [Å]	11.205(2)
b [Å]	11.576(2)
c [Å]	16.774(3)
α [$^\circ$]	105.20(3)
β [$^\circ$]	106.38(3)
γ [$^\circ$]	91.78(3)
Volumen [Å^3]	2001.4(7)
Zahl der Formeleinheiten Z	1
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1.869
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3.706
Messbereich $2\cdot\theta$ [$^\circ$]	1.91 bis 54.22
Gemessene Reflexe	7631
Unabhängige Reflexe	6064 [$R_{\text{int}} = 0.0896$]
Anzahl der verfeinerten Parameter	372
Goof	1.127
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0827$, $wR_2 = 0.2286$
Max./min, Restelektronendichte [Å^{-3}]	1.873/−2.450

5.2.7. $[\text{Cu}_6\text{Sb}_6(\text{PPh}_3)_6] (7) \cdot 8\text{thf}$

Summenformel	$\text{C}_{140}\text{H}_{156}\text{Cu}_6\text{O}_8\text{P}_6\text{Sb}_6$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	3264.21
Meßtemperatur [K]	150(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten: a [Å]	14,119(3)
b [Å]	16,367(3)
c [Å]	16,410(3)
α [$^\circ$]	93,07(3)
β [$^\circ$]	113,72(3)
γ [$^\circ$]	104,65(3)
Volumen [Å^3]	3306,8(11)
Zahl der Formeleinheiten Z	1
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1,639
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2,275
Messbereich $2\cdot\theta$ [$^\circ$]	1,38 bis 52,22
Gemessene Reflexe	23923
Unabhängige Reflexe	12139 [$R_{\text{int}} = 0,1379$]
Anzahl der verfeinerten Parameter	648
Goof	0,943
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,1018$, $wR_2 = 0,2277$
Max./min. Restelektronendichte [Å^{-3}]	4,344/-1,946

5.2.8. $[\text{Cu}_{28}\text{Sb}_{12}(\text{PEt}_3)_{14}][\{\text{Sb}(\text{SiEt}_3)\}_4\{\text{Cu}(\text{PEt}_3)\}]$ (8)

Summenformel	$\text{C}_0\text{H}_0\text{Cu}_{29}\text{P}_{14,5}\text{Sb}_{16}\text{Si}_4$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	4352,08
Meßtemperatur [K]	140(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2$
Zellkonstanten: a [Å]	28,507(6)
b [Å]	35,339(7)
c [Å]	19,134(4)
β [$^\circ$]	91,16(3)
Volumen [Å^3]	19272(7)
Zahl der Formeleinheiten Z	4
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1,500
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	5,465
Messbereich $2\cdot\theta$ [$^\circ$]	1,87 bis 54,22
Gemessene Reflexe	31937
Unabhängige Reflexe	26481 [$R_{\text{int}} = 0,0456$]
Anzahl der verfeinerten Parameter	564
GooF	1,969
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,1095$, $wR_2 = 0,3036$
Max./min. Restelektronendichte [Å^{-3}]	2,330/−1,617

3.4.9. [Ag₁₂{Sb(SiMe₃)₆}(PiPr₃)₆] (9)

Summenformel	C ₇₂ H ₁₈₀ Ag ₁₂ P ₆ Sb ₆ Si ₆
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	3425,46
Meßtemperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}$
Zellkonstanten: a [Å]	18,589(3)
b [Å]	18,589(3)
c [Å]	31,487(6)
β [°]	120
Volumen [Å ³]	9423(3)
Zahl der Formeleinheiten Z	3
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,811
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3,251
Messbereich 2·θ [°]	2,19 bis 52,10
Gemessene Reflexe	22270
Unabhängige Reflexe	4122 [$R_{\text{int}} = 0,0499$]
Anzahl der verfeinerten Parameter	159
GooF	1,129
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0364$, $wR_2 = 0,0929$
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	0,828/-1,147
CCDC-Nummer	627012

5.2.10. $[\text{Ag}_4(\text{Sb}_4\text{Ph}_4)_2(\text{P}i\text{Pr}_3)_4] (\mathbf{10}) \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$

Summenformel	$\text{C}_{92}\text{H}_{144}\text{Ag}_4\text{O}_2\text{P}_4\text{Sb}_8$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	2811,43
Meßtemperatur [K]	110(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten: a [Å]	13,176(4)
b [Å]	14,823(3)
c [Å]	15,128(4)
α [$^\circ$]	65,508(19)
β [$^\circ$]	77,09(2)
γ [$^\circ$]	86,72(2)
Volumen [Å^3]	2618,7(12)
Zahl der Formeleinheiten Z	1
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1,783
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2,858
Messbereich $2\cdot\theta$ [$^\circ$]	1,51 bis 52,04
Gemessene Reflexe	15930
Unabhängige Reflexe	9536 [$R_{\text{int}} = 0,0631$]
Anzahl der verfeinerten Parameter	509
Goof	1,064
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0450$, $wR_2 = 0,0939$
Max./min. Restelektronendichte [Å^{-3}]	0,935/−1,392
CCDC-Nummer	627013

5.2.11. [Ag(PiPr₃)₂NO₃] (11)

Summenformel	C ₁₈ H ₄₂ AgNO ₃ P ₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	490,34
Meßtemperatur [K]	150(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten: a [Å]	8,3773(5)
b [Å]	10,0485(7)
c [Å]	14,4850(10)
α [°]	95,259(6)
β [°]	95,940(6)
γ [°]	98,329(6)
Volumen [Å ³]	1192,93(14)
Zahl der Formeleinheiten Z	2
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,365
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,994
Messbereich 2·θ [°]	3,93 bis 63,32
Gemessene Reflexe	9274
Unabhängige Reflexe	5197 [$R_{\text{int}} = 0,0518$]
Anzahl der verfeinerten Parameter	238
Goof	1,222
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0333$, $wR_2 = 0,0948$
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	1,224/-1,178
CCDC-Nummer	627632

5.2.12. $[\text{Ag}_4(\text{Sb}_4\text{Ph}_4)_2(\text{PPhEt}_2)_4] (12) \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$

Summenformel	$\text{C}_{96}\text{H}_{120}\text{Ag}_4\text{O}_2\text{P}_4\text{Sb}_8$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	2835,28
Meßtemperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten: a [Å]	13,518(3)
b [Å]	14,116(3)
c [Å]	14,224(3)
α [$^\circ$]	88,70(3)
β [$^\circ$]	69,18(3)
γ [$^\circ$]	86,17(3)
Volumen [Å^3]	2531,3(9)
Zahl der Formeleinheiten Z	1
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1,860
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2,958
Messbereich $2\cdot\theta$ [$^\circ$]	1,45 bis 54,12
Gemessene Reflexe	20026
Unabhängige Reflexe	10241 [$R_{\text{int}} = 0,0654$]
Anzahl der verfeinerten Parameter	269
Goof	1,059
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0684$, $wR_2 = 0,1871$
Max./min. Restelektronendichte [Å^{-3}]	1,292/-2,860

5.2.13. [Ag₄(Sb₆Ph₆)₂(PnBu₃)₄] (13)

Summenformel	C ₁₂₀ H ₁₆₈ Ag ₄ P ₄ Sb ₁₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	3626,90
Meßtemperatur [K]	150(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten: a [Å]	15,980(2)
b [Å]	16,758(3)
c [Å]	24,559(4)
α [°]	90,793(12)
β [°]	90,689(12)
γ [°]	90,960(12)
Volumen [Å ³]	6574,7(17)
Zahl der Formeleinheiten Z	2
Röntgenographische Dichte [cm ³]	1,832
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3,091
Messbereich 2·θ [°]	1,46 bis 55,48
Gemessene Reflexe	43872
Unabhängige Reflexe	26763 [$R_{\text{int}} = 0,0454$]
Anzahl der verfeinerten Parameter	673
Goof	0,941
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0570$, $wR_2 = 0,1326$
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	3,137/-1,772
CCDC-Nummer	627014

5.2.14. [Ag₁₄(SbPh)₆(PnPr₃)₈Cl₂] (14)

Summenformel	C ₂₃₂ H ₄₃₆ Ag ₂₈ Cl ₄ O ₄ P ₁₆ Sb ₁₂
Molare Masse [g·mol ⁻¹]	8408,49
Meßtemperatur [K]	110(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten: a [Å]	16,509(3)
b [Å]	21,411(4)
c [Å]	21,526(4)
α [°]	90,31(3)
β [°]	99,76(3)
γ [°]	91,74(3)
Volumen [Å ³]	7495(3)
Zahl der Formeleinheiten Z	1
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1,863
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3,003
Messbereich 2· θ [°]	1,55 bis 54,18
Gemessene Reflexe	50136
Unabhängige Reflexe	30444 [$R_{\text{int}} = 0,0582$]
Anzahl der verfeinerten Parameter	1323
Goof	1,410
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0878$, $wR_2 = 0,2619$
Max./min. Restelektronendichte [Å ⁻³]	3,598/-1,634

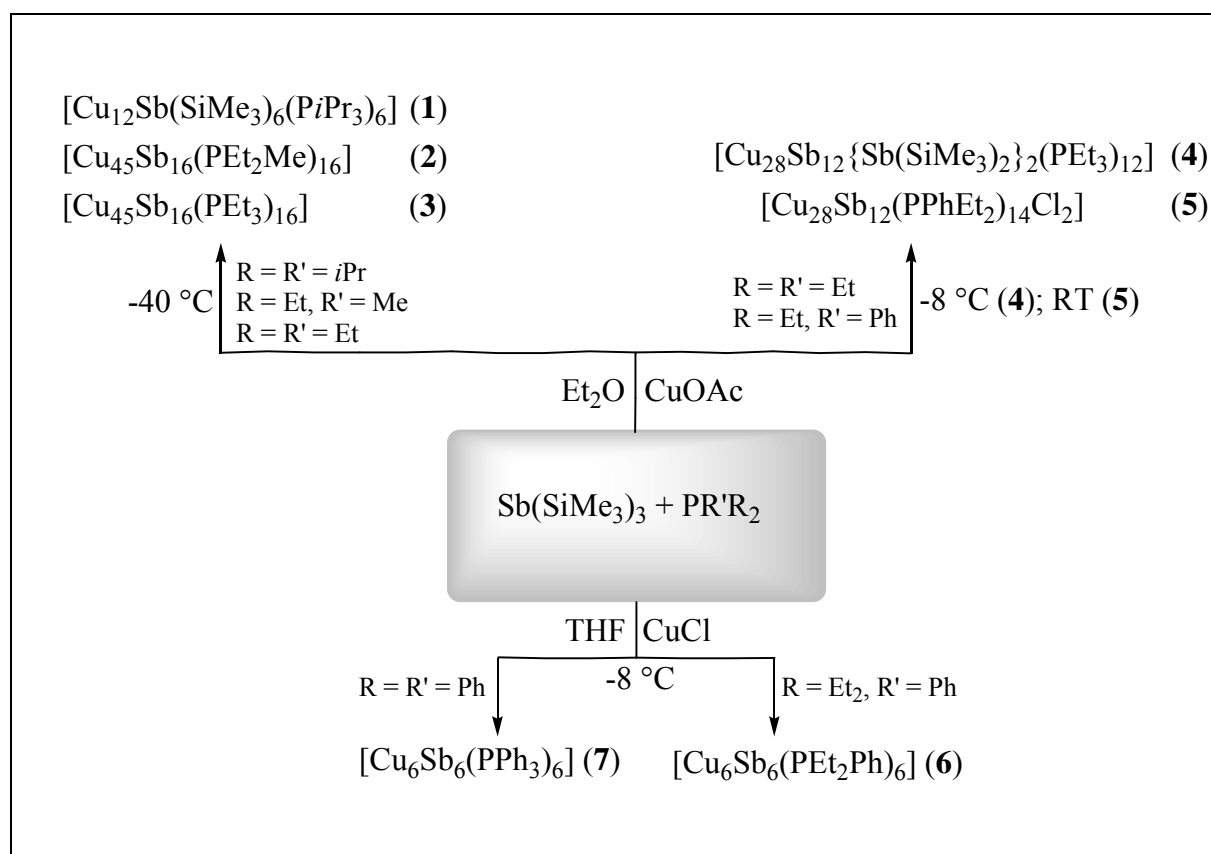
5.2.15. $[\text{Au}_8(\text{SbPh})_2(\text{SbPh}_2)_4(\text{PEt}_3)_6] (\mathbf{15}) \cdot 16\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Summenformel	$\text{C}_{104}\text{H}_{156}\text{Au}_8\text{Cl}_{16}\text{P}_6\text{Sb}_6$
Molare Masse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	4465,54
Meßtemperatur [K]	150(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten: a [Å]	14,270(3)
b [Å]	15,365(3)
c [Å]	18,851(4)
α [$^\circ$]	105,47(3)
β [$^\circ$]	90,78(3)
γ [$^\circ$]	113,47(3)
Volumen [Å^3]	3620,0(13)
Zahl der Formeleinheiten Z	1
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	2,048
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	9,567
Messbereich $2\cdot\theta$ [$^\circ$]	1,51 bis 52,10
Gemessene Reflexe	22500
Unabhängige Reflexe	13237 [$R_{\text{int}} = 0,0899$]
Anzahl der verfeinerten Parameter	603
Goof	1,081
Gütwerte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0883$, $wR_2 = 0,2392$
Max./min. Restelektronendichte [Å^{-3}]	5,289/−3,575
CCDC-Nummer	647732

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit enthält Synthesen und die Charakterisierung von Münzmetall-Sb-Clustermolekülen, sowie thermogravimetrische Untersuchungen an Cu-Sb-Verbindungen in Kombination mit röntgenpulverdiffraktometrischen Analysen der erhaltenen Rückstände. Die Arbeit ist in drei Teile gegliedert.

Im ersten Teil (Kap. 3.3) wird die Darstellung und Charakterisierung von Cu-Sb-Verbindungen beschrieben. Die Verbindungen (1)-(7) sind in Abbildung 6.1 zusammengefasst. Bei der Umsetzung von CuOAc mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ können, durch den Einsatz verschiedener tertiärer Phosphane, Cu-Sb-Verbindungen mit unterschiedlichen Strukturmotiven erhalten werden. Im Falle von PEt_3 spielt das eingesetzte Cu:Sb-Verhältnis eine entscheidende Rolle bei der Clusterbildung. Setzt man statt CuOAc CuCl ein, können mit PPhEt_2 bzw. PPh_3 zwei *Zintl*-artige, strukturell ähnliche Verbindungen synthetisiert werden.



Schema 6.1: Reaktionen von CuOAc bzw. CuCl mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$.

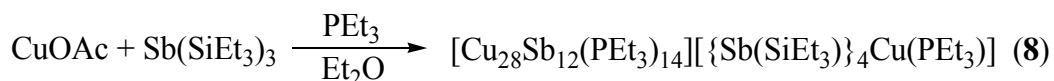
Die Verbindung (1) kann als „klassischer“ Vertreter dieser Substanzklasse bezeichnet werden und lässt sich mit dem Konzept der formalen Ladungstrennung beschreiben. Alle Cu-Atome liegen in der Oxidationsstufe +I vor. Für die Verbindungen (2)-(5) ist dagegen das Konzept

der formalen Ladungstrennung nicht mehr anwendbar. Diese müssen deshalb als Ausschnitte molekularer Legierungen beschrieben werden. Die Schweratomgerüste der Verbindungen (2) und (3) sind strukturell ähnlich und zeigen einen schalenartigen Aufbau aus Frank-Kasper-Polyedern. Das Zentralatom von Verbindung (2) kann mit Röntgenbeugungsdaten nicht eindeutig bestimmt werden. Zur vollständigen Strukturaufklärung des Schweratomgerüsts wurden DFT-Rechnungen von *Ahlich et al.* durchgeführt. Die berechnete, bandartige, elektronische Struktur dieser Verbindung ist bemerkenswert. Durch die ungerade Elektronenzahl ist das HOMO nur einfach besetzt und die Bandlücke beträgt nur 0,05 eV.

Bei der Lösung der Molekülstruktur von Verbindung (4) aus Röntgenbeugungsdaten treten Probleme bei der Zuordnung der Atomsorte in den beiden sechsgliedrigen Ringen auf. Die DFT-unterstützte Röntgenstrukturanalyse von Verbindung (4) führt in diesem Fall zu dem Ergebnis, dass (4) in zwei Konformeren mit azentrischer Raumgruppe im Verhältnis 1:1 auskristallisiert. Dies erklärt die pseudozentrosymmetrische Raumgruppe, die bei der Lösung der Molekülstruktur alleine aus Röntgenbeugungsdaten erhalten wird. Das Schweratomgerüst dieser Lösung der Strukturanalyse von Verbindung (4) ist strukturell ähnlich zu dem Schweratomgerüst von Verbindung (5).

Die *Zintl*-artige Struktur der beiden Verbindungen (6) und (7) kann als $[\text{Cu}_6\text{Sb}_6]$ -Ikosaeder mit einem gewellten $[\text{Sb}_6]$ -Ring als zentrale Einheit beschrieben werden. Die beiden Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse lassen sich allerdings nicht mit DFT-Rechnungen bzw. den Wade-Regeln vereinbaren.

Setzt man als silylierte Sb-Quelle anstatt von $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$ ein, so erhält man mit CuOAc und PEt_3 die Verbindung (8). Ionische Cu-Sb-Verbindungen waren vor Beginn der Untersuchungen unbekannt (Schema 6.2).



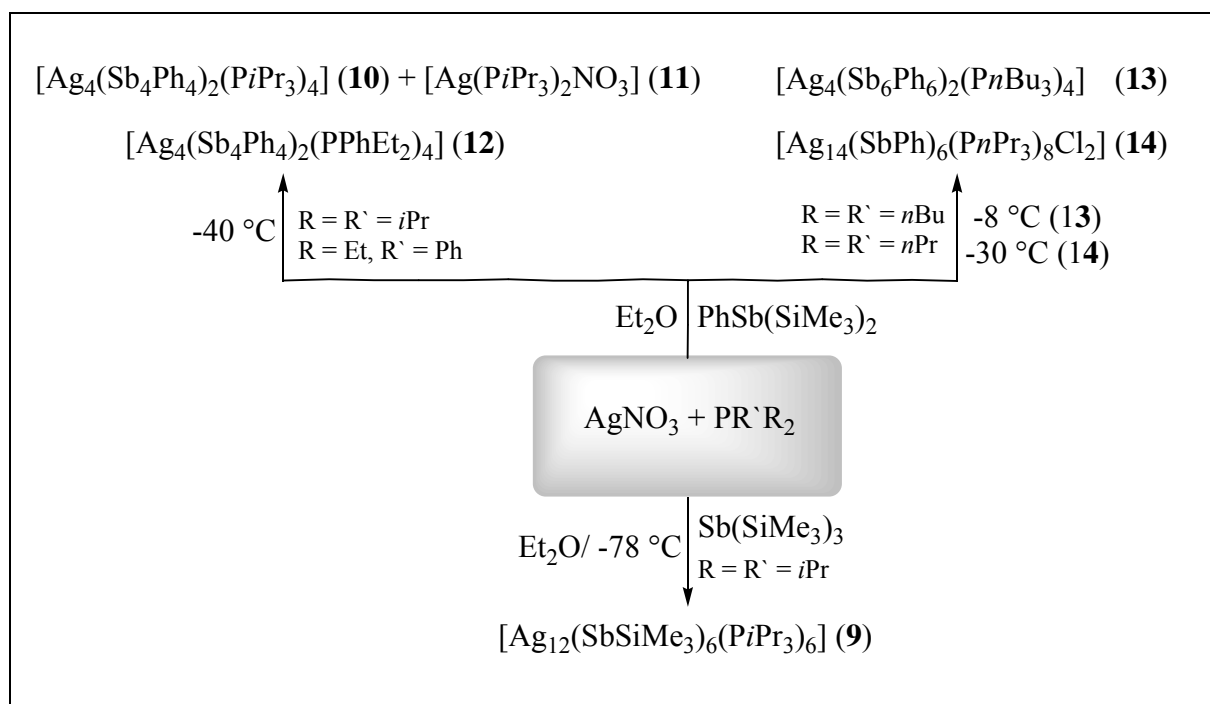
Schema 6.2: Reaktion von CuOAc mit $\text{Sb}(\text{SiEt}_3)_3$.

Das Schweratomgerüst des Kations in Verbindung (8) ist strukturell ähnlich zu den in (4) und (5) gefundenen Schweratomgerüsten.

Thermogravimetrische Untersuchungen an den beiden unterschiedlichen Cu-Sb-Verbindungen (1) und (3) mit verschiedenem Cu:Sb-Verhältnis zeigen für beide Verbindungen einen einstufigen Prozess bei der Abspaltung der Liganden. In Verbindung (3)

verläuft die Abspaltung über einen größeren Temperaturbereich. Die Intensität des Ionenstroms von PEt_3 zeigt dabei drei Maxima während der Abspaltung. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen an den Rückständen der beiden Verbindungen zeigen unterschiedliche Reflexe und damit unterschiedliche Phasenzugehörigkeit. Die Reflexe des Rückstandes von Verbindung (1) sind identisch mit Reflexen der Cu_2Sb -Phase. Der Rückstand von Verbindung (3) spaltet in Kupfer und eine bis jetzt nicht näher charakterisierte Cu-Sb-Phase auf.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von Ag-Sb-Verbindungen. Die Umsetzung von AgNO_3 mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ bzw. $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart eines großen Überschusses an tertiärem Phosphan führt zu verschiedenen Ag-Sb-Verbindungen (9)-(14) mit unterschiedlichen Strukturmotiven (Schema 6.3).



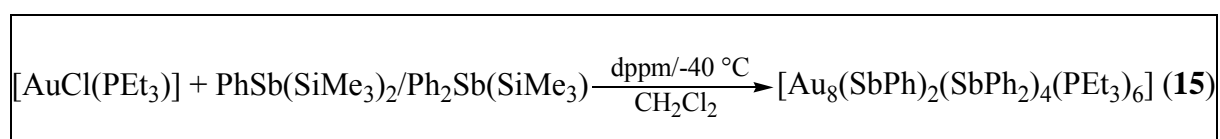
Schema 6.3: Reaktionen von AgNO_3 mit $\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ bzw. $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$.

Die roten, sehr empfindlichen Kristalle von Verbindung (9) können bei einem eingesetzten Ag:Sb-Verhältnis von 3:2 in Gegenwart eines vierfachen Überschusses von PiPr_3 zu AgNO_3 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Trotz der Stabilisierung der Reaktionslösungen bei dem Einsatz von $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ muss dieser große Überschuss an Phosphan beibehalten werden, um die Bildung des stabilen sechsgliedrigen $[\text{Sb}_6\text{Ph}_6]$ -Ringes zu verhindern.

Bei der Darstellung der beiden strukturell ähnlichen Verbindungen (10) und (12) entstehen durch Sb-Sb-Bindungsknüpfung $(\text{Sb}_4\text{Ph}_4)^{2-}$ -Anionen. Die Ag-Phosphan-Einheiten werden dabei von den endständigen Sb-Atomen dieser Anionen chelatisiert. Setzt man stattdessen das

Phosphan $PnBu_3$ ein kann Verbindung (**13**) erhalten werden, deren Molekülstruktur $(Sb_6Ph_6)^{2-}$ -Anionen als chelatisierende Liganden enthält. Verbindung (**14**) erhält man bei dem Einsatz von $PnPr_3$. Es ist bemerkenswert, dass in diesem Fall keine Sb-Sb-Bindungsknüpfung bei der Reaktion stattfindet. Die Molekülstruktur lässt sich als zweifach überkapptes Kuboktaeder beschreiben, in dem die Ag-Atome von den $[SbPh]^{2-}$ -Einheiten verbrückt werden.

Im letzten Teil konnte die Au-Sb-Verbindung $[Au_8(SbPh)_2(SbPh_2)_4(PEt_3)_6]$ (**15**) bei der Reaktion von $[AuCl(PEt_3)]$ mit einem Gemisch aus $PhSb(SiMe_3)_2$ und $Ph_2Sb(SiMe_3)$ in Gegenwart von dppm bzw. PPh_3 dargestellt werden (Schema 6.4).



Schema 6.4: Reaktion von $[AuCl(PEt_3)]$ mit $PhSb(SiMe_3)_2$ und $Ph_2Sb(SiMe_3)$.

Auffällig ist das Fehlen von dppm bzw. PPh_3 in der Molekülstruktur von Verbindung (**15**). Sie tragen jedoch zur Stabilisierung des Reaktionsweges bei. Die Reaktionslösung bzw. die gelben Kristalle sind erstaunlich stabil. In dem zwölfgliedrigen Ring sind die Au-Atome linear von $[SbPh_2]^-$ - bzw. $[SbPh]^{2-}$ -Einheiten koordiniert. Man kann jedoch leichte Au-Au-Wechselwirkungen diskutieren.

Insgesamt konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Synthese und Charakterisierung von Münzmetall-Sb-Verbindungen möglich ist. Es konnte bei den Cu-Sb-Verbindungen die Vermutung auf legierungsartige Eigenschaften durch mehrere Beispiele bestätigt werden. Des Weiteren konnten trotz des hohen Oxidationspotentials von Ag(I)- und Au(I)-Salzen einige sehr empfindliche Ag-Sb-Verbindungen mit Zintl-artigen Sb-Ketten und eine Au-Sb-Verbindung mit schwachen aurophilen Wechselwirkungen synthetisiert werden.

7. Anhang

7.1. Nummerierung der synthetisierten Verbindungen

- | | |
|------|--|
| (1) | $[\text{Cu}_{12}(\text{P}i\text{Pr}_3)_6\{\text{Sb}(\text{SiMe}_3)\}_6]$ |
| (2) | $[\text{Cu}_{45}\text{Sb}_{16}(\text{PEt}_2\text{Me})_{16}]$ |
| (3) | $[\text{Cu}_{45}\text{Sb}_{16}(\text{PEt}_3)_{16}]$ |
| (4) | $[\text{Cu}_{28}\text{Sb}_{12}(\text{PEt}_3)_{12}\{\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ |
| (5) | $[\text{Cu}_{28}\text{Sb}_{12}(\text{PPhEt}_2)_{14}\text{Cl}_2]$ |
| (6) | $[\text{Cu}_6\text{Sb}_6(\text{PPhEt}_2)_6]$ |
| (7) | $[\text{Cu}_6\text{Sb}_6(\text{PPh}_3)_6]$ |
| (8) | $[\text{Cu}_{28}\text{Sb}_{12}(\text{PEt}_3)_{14}][\{\text{Sb}(\text{SiEt}_3)\}_4\{\text{Cu}(\text{PEt}_3)\}]$ |
| (9) | $[\text{Ag}_{12}\{\text{Sb}(\text{SiMe}_3)\}_6(\text{P}i\text{Pr}_3)_6]$ |
| (10) | $[\text{Ag}_4(\text{Sb}_4\text{Ph}_4)_2(\text{P}i\text{Pr}_3)_4]$ |
| (11) | $[\text{Ag}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\text{NO}_3]$ |
| (12) | $[\text{Ag}_4(\text{Sb}_4\text{Ph}_4)_2(\text{PPhEt}_2)_4]$ |
| (13) | $[\text{Ag}_4(\text{Sb}_6\text{Ph}_6)_2(\text{P}n\text{Bu}_3)_4]$ |
| (14) | $[\text{Ag}_{14}(\text{SbPh})_6(\text{P}n\text{Pr}_3)_8\text{Cl}_2]$ |
| (15) | $[\text{Au}_8(\text{SbPh})_2(\text{SbPh}_2)_4(\text{PEt}_3)_6]$ |

7.2. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

7.2.1. Allgemeine Abkürzungen

Me	Methyl	-CH ₃
Et	Ethyl	-CH ₂ CH ₃
<i>n</i> Pr	<i>n</i> -Propyl	-(CH ₂) ₂ CH ₃
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl	-(CH)(CH ₃) ₂
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl	-(CH ₂) ₃ CH ₃
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl	-C(CH ₃) ₃
OAc	Acetat	-OCOCH ₃
<i>Ot</i> Bu	<i>tert</i> -Butylat	-OC(CH ₃) ₃
Ph	Phenyl	-C ₆ H ₅
Cy	Cyclohexyl	-C ₆ H ₁₁
Mes	Mesityl	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂
Dppm	<i>Bis</i> -(diphenylphosphino)-methan	-(C ₆ H ₅) ₂ PCH ₂ P(C ₆ H ₅) ₂
Dppb	<i>1,4-Bis</i> -(diphenylphosphino)-butan	-(C ₆ H ₅) ₂ P(CH ₂) ₄ P(C ₆ H ₅) ₂
DME	1,2-Dimethoxyethan	C ₄ H ₁₀ O ₂
THF	Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O
Et ₂ O	Diethylether	C ₄ H ₁₀ O
R, R'	Organische Gruppe	
L	Ligand	
M, M'	Metallatom	
E	Element der 15./16. Gruppe	
X	Halogenatom, Carboxylatgruppe	
m/e	Teilchenmasse/Teilchenladung	
amu	Atomare Masseinheit	
IR	Infrarot	
NMR	Kernmagnetische Resonanz	
TMS	Tetramethylsilan	C ₄ H ₁₂ Si
UV	Ultraviolett	
VIS	sichtbar	
RT	Raumtemperatur	
DFT	Dichtefunktionaltheorie	

HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre

7.2.2. NMR-Spektroskopie

δ	chemische Verschiebung
s	Singulett
t	Triplett
m	Multiplett
{ ¹ H}	protonenentkoppelt
MHz	Megahertz

7.2.3. IR-Spektroskopie

vw	sehr schwach
w	schwach
s	stark
vs	sehr stark
br	breit

7.3. Literaturverzeichnis

- [1] R. F. Service, *Science* **2000**, *290*, 1524–1531.
- [2] N. Lane, *J. Nanopart. Res.* **2001**, *3*, 95–103.
- [3] A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933–937.
- [4] A. Henglein, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1861–1873.
- [5] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Science* **1995**, *270*, 1335–1338.
- [6] C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, P. P. Edwards, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 29 35 und darin enthaltene Zitate.
- [7] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403–4409.
- [8] L. E. Brus, *Appl. Phys. A* **1991**, *53*, 465–474.
- [9] C. Stoermer, J. Friedrich, M. M. Kappes, *Int. J. Mass Spectr.* **2001**, *206*, 63–78.
- [10] R. Hettich, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8582–8588.
- [11] K. Sattler, J. Mühlbach, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 821–824.
- [12] H. Kim, T. Wood, A. Marshall, J. Lee, *Chem Phys. Lett.* **1994**, *224*, 589–594.
- [13] A. Lechtken, D. Schooss, J. R. Stairs, M. N. Blom, F. Furche, N. Morgner, O. Kostko, B. v. Issendorff, M. M. Kappes, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3002–3006; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7896–7936.
- [14] T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, J. T. Khoury, I. Vezmar, R. L. Whetten, W. G. Cullen, P. N. First, C. Gutierrez-Wing, J. Ascensio, and M. J. Jose-Yacaman, *J. Chem. Phys. B* **1997**, *101*, 7885–7891.
- [15] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. Shafigullin, I. Vezmar, R. L. Whetten, *Chem Phys. Lett.* **1997**, *226*, 91–98.
- [16] A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 301–305.
- [17] A. Choy, D. Craig, I. Dance, M. Scudder, *Chem. Commun.* **1982**, 1246–1247.
- [18] A. R. Kortan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carroll, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1327–1332.
- [19] C. B. Murray, D. J. Noms, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715.
- [20] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, N. Gaponik, M. Haase, A. L. Rogach, H. Weller, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1868–1871.
- [21] D. V. Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18826–18831.
- [22] M. W. DeGroot, N. J. Taylor, J. F. Corrigan, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 654–660.

- [23] T. Franzl, J. Mueller, T. A. Klar, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin, H. Weller, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2974–2979.
- [24] S. Lebedkin, T. Langetepe, P. Sevillano, D. Fenske, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9019–9026.
- [25] V. W.-W. Yam, W.-K. Lee, T-F. Lai, *Chem. Commun.* **1993**, 1571–1573.
- [26] M. A. Mansour, W. B. Connick, R. J. Lachicotte, H. J. Gysling, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1329–1230.
- [27] V. W.-W. Yam, W.-K. Lo, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 323–334.
- [28] J. M. Forward, D. Bohmann, J. P. Fackler Jr., R. J. Staples, *Inorg. Chem.* **1995**, *37*, 2857–2859.
- [29] V. W.-W. Yam, E. C. C. Cheng, K. K. Cheung, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 193–195; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 197–199.
- [30] V. W.-W. Yam, E. C. C. Cheng, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4410–4414; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4240–4244.
- [31] S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 279–317.
- [32] Q.-F. Hang, Z. Yu, A. Rothenberger, D. Fenske, W. H. Leung, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1568–1574.
- [33] D. Fenske, N. Zhu, T. Langetepe, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2783–2788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2640–2644.
- [34] T. Langetepe, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 820–826.
- [35] X.-J. Wang, T. Langetepe, C. Persau, B.-S. Kang, G. M. Sheldrick, D. Fenske, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3972–3977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3818–3822.
- [36] D. Fenske, C. Persau, S. Dehnen, C. E. Anson, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 309–313; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 305–309.
- [37] S. Chitsaz, D. Fenske, O. Fuhr, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8224–8228; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8055–8059.
- [38] D. Fenske, T. Langetepe, M. M. Kappes, O. Hampe, P. Weis, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1925–1928; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1857–1860.
- [39] J. Olkowska-Oetzel, P. Sevillano, A. Eichhöfer, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1100–1106.
- [40] G. Pivoriunas, C. Maichle-Mössmer, S. Schwarz, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1743–1745.
- [41] P. Sevillano, T. Langetepe, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 207–214.
- [42] J. Goubeau, J. Jimenez-Barbera, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *303*, 217–226.

- [43] O. J. Scherer, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 490–492.
- [44] H. Hope, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 936–937.
- [45] S. Gambarotta, M. Bracci, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Dalton Trans.* **1987**, 1883–1888.
- [46] U. Riese, N. Faza, W. Massa, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 549–551; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 528–531.
- [47] A. Decker, D. Fenske, K. Maczek, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3025–3028; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2863–2866.
- [48] P. Reiß, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1317–1331.
- [49] P. Reiß, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2245–2247.
- [50] D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1311–1312; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1290–1292.
- [51] O. Olofsson, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 2777–2787.
- [52] M. Mansmann, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **1966**, *122*, 375–398.
- [53] A. Eichhöfer, D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 257–261; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 242–245.
- [54] J. Besinger, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH), **2000**.
- [55] J. Besinger, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1487–1494.
- [56] R. Ahlrichs, J. Besinger, A. Eichhöfer, D. Fenske, A. Gbureck, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4089–4093; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3929–3933.
- [57] A. Eichhöfer, J. F. Corrigan, D. Fenske, E. Tröster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 338–348.
- [58] D. Fenske, J. C. Steck, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 254–257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 238–242.
- [59] J. F. Corrigan, S. Balter, D. Fenske, *Dalton Trans.* **1996**, 729–738.
- [60] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, New York, **1960**, S. 644.
- [61] L. Pauling, *General Chemistry*, Freeman, San Francisco, **1970**.
- [62] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kupfer Teil B, Lieferung 2*, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1961**, S. 934.
- [63] Y. Yamada, H. T. Deng, E. M. Snyder, A. W. Castleman Jr., *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *203*, 330–336.

- [64] W. D. Knight, K. Clemenger, W. de Heer, W. Saunders, M. Chou, M. Cohen, *Phys. Rev. Letters* **1984**, *52*, 2141–2143.
- [65] M. L. Cohen, M. Y. Chou, W. D. Knight, W. A. de Heer, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3141–3149.
- [66] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [67] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–1138.
- [68] N. D. Lang, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1970**, *1*, 4555–4568.
- [69] N. D. Lang, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1971**, *3*, 1215–1223.
- [70] N. D. Lang, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1973**, *7*, 3541–3550.
- [71] A. H. Cowley, R. A. Jones, C. M. Nunn, D. L. Westmoreland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1089–1090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1018–1019.
- [72] J. Besinger, J. Treptow, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 512–515.
- [73] R. Ahlrichs, C. E. Anson, R. Clerac, D. Fenske, A. Rothenberger, M. Sierka, S. Wieber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2933–2936.
- [74] D. Fenske, A. Rothenberger, S. Wieber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 929–930.
- [75] P. Reiß, F. Weigend, R. Ahlrichs, D. Fenske, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4085–4089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3925–3929.
- [76] F. Simon, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH), **1995**.
- [77] D. Fenske, F. Simon, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 239–243; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 230–233.
- [78] D. Fenske, F. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 45–52.
- [79] A. M. Hill, W. Levason, M. Webster, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3428–3430.
- [80] A. Cingolani, E. Effendy, J. V. Hanna, M. Pellei, C. Pettinari, C. Santini, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4938–4948.
- [81] D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395–403.
- [82] A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064–8105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896–7936 und darin enthaltene Zitate.
- [83] S. S. Gunatilleke, A. M. Barrios, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 3933–3937.
- [84] R. V. Parish, S. M. Cottrill, *Gold Bull.* **1987**, *20*, 3–12 und darin enthaltene Zitate.
- [85] P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512–4557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412–4456.
- [86] V. G. Albano, P. L. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *Chem. Commun.* **1970**, 1210–1211.

- [87] C. E. Briant, K. P. Hall, D. M. P. Mingos, A. C. Wheeler, *Dalton Trans.* **1986**, 687–692.
- [88] H. Schmidbaur, F. Scherbaum, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 441–443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 419–421.
- [89] H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 442–444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 433–435.
- [90] J. Phete, C. Maichle-Mössmer, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1207–1210.
- [91] S. D. Bunge, O. Just, W. S. Rees Jr., *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3199–3200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3082–3084 und darin enthaltene Zitate.
- [92] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [93] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 62*, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1954**.
- [94] H.-N. Adams, U. Grässle, W. Hiller, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **1953**, *604*, 7–12.
- [95] L. Malatesta, L. Naldini, G. Simonetta, F. Cariati, *Chem. Commun.* **1965**, 212–213.
- [96] R. J. Puddephatt, P. J. Thompson, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 395–403.
- [97] P. Sevillano, O. Fuhr, E. Matern, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 735–738.
- [98] K. Nunokawa, S. Onaka, M. Ito, M. Horibe, T. Yonezawa, H. Nishihara, T. Ozeki, H. Chiba, S. Watase, M. Nakamoto, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 638–642.
- [99] P. Bellon, M. Manassero, M. Sansoni, *Dalton Trans.* **1972**, 1481–1487.
- [100] F. Cariati, L. Naldini, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 172–174.
- [101] P. A. Bartlett, B. Bauer, S. J. Singer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5085–5089.
- [102] F. A. Vollenbroek, J. J. Bour, J. M. Trooster, J. W. A. van der Velden, *Chem. Commun.* **1978**, 907–909.
- [103] F. A. Vollenbroek, W.B.P. Bosman, J.J. Bour, J.H. Noordik, P.T. Beurskens, *Chem. Commun.* **1979**, 387–388.
- [104] F. A. Vollenbroek, J. P. Berg, J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2685–2688.
- [105] R. C. B. Copley, D. M. P. Mingos, *Dalton Trans.* **1996**, 479–489 und darin enthaltene Zitate.
- [106] D. M. P. Mingos, *Dalton Trans.* **1996**, 561–566.

- [107] P. Sevillano, O. Fuhr, M. Kattannek, P. Nava, O. Hampe, S. Lebedkin, R. Ahlrichs, D. Fenske, M. M. Kappes, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3785-3791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 3702-3708.
- [108] J. Vicente, A. Arcas, P. G. Jones, J. Lautner, *Dalton Trans.* **1990**, 451-456.
- [109] V. R. Bojan, E. J. Fernandez, A. Laguna, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, C. Silvestru, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11564-11565.
- [110] N. R. Champness, W. Levason, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 115-217.
- [111] O. Schuster, A. Schier, H. Schmidbaur, *Organometallics* **2003**, *22*, 4079-4083.
- [112] E. J. Fernandez, A. Laguna, J. M. Lopez-de-Luzuriaga, M. Monge, M. Nema, M. E. Olmos, J. Perez, C. Silvestru, *Chem. Commun.* **2007**, 571-573.
- [113] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-97*, University of Göttingen, **1997**.
- [114] K. Brandenburg, *DIAMOND Version 3.1, Crystal and Molecular Structure Visualization* **2005**, Bonn.
- [115] PovRay, *Persistence of Vision Ray Tracer*, Version 3.6, **2004**, Victoria, Australia.
- [116] C.A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [117] ASM Speciality Handbook, *Copper and Copper Alloys* (Eds.: J. R. Davis, Davis & Associates), ASM International®, **2001**.
- [118] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 3. Aufl. Teubner, Stuttgart, **1996**, S. 31, S. 150, S. 188, S. 195.
- [119] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.
- [120] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346-354.
- [121] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [122] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.
- [123] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- [124] Erratum: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406-7406.
- [125] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660.
- [126] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136-9148.
- [127] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [128] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [129] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
- [130] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.

- [131] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [132] <ftp://ftp.chemie.uni-karlsruhe.de/pub/>.
- [133] D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [134] Eine CSD Suche nach Cu···Cu Abständen ≤ 2.4 Å ergab 24 Treffer, z.B., a) J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 419–420; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 409–410; b) A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Chem. Commun.* **1993**, 1729–1731.
- [135] S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 786–790; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 764–768.
- [136] S. Dehnen, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH), **1996**.
- [137] A. Deveson, S. Dehnen, D. Fenske, *Dalton Trans.* **1997**, 4491–4498.
- [138] S. Wieber, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe **2004**.
- [139] R. Ahlrichs, D. Fenske, M. McPartlin, R. Rothenberger, C. Schrodtt, S. Wieber, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4002–4005; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3932–3936.
- [140] Zusätzlich zu den Basissätzen und RECP's, wie unter Absatz 3.3 beschrieben, wurde RECP-28 benutzt. Der korrespondierende TZVP Basissatz wurde kürzlich optimiert und in TURBOMOLE integriert.
- [141] B. Metz, M. Schweizer, H. Stoll, M. Dolg, W. Liu, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569.
- [142] H. Jacobi, H. J. Engell, *Acta Metall.* **1971**, *19*, 701–711.
- [143] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 770–774.
- [144] S. Charles, B. W. Eichhorn, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5837–5838.
- [145] S. Charles, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8077–8086.
- [146] H. J. Breunig, K. Häberle, M. Dräger, T. Severengiz, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 62–63; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 72–73.
- [147] I. Shapiro, R. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4787–4790.
- [148] E. L. Muetterties, R. E. Merrifield, H. C. Miller, W. H. Knoth, J. R. Downing, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2506–2508.
- [149] A. R. Pitochelli, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3228–3230.
- [150] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66.
- [151] Persönliche Mitteilung F. Weigend.

- [152] H. G. Schnering, T. Meyer, W. Hönle, W. Schmettow, U. Hinze, W. Bauhofer, G. Kliche, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1987**, 553, 261–279.
- [153] X. Zhou, J. Zhao, X. Chen, W. Lu, *Phys. Rev. A* **2005**, 72, 053203, 1–6.
- [154] G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss, *Molec. Phys.* **1993**, 80, 325–339.
- [155] C. Hänisch, D. Fenske, F. Weigend, R. Ahlrichs, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 238–244.
- [156] R. Ahlrichs, D. Fenske, K. Fromm, H. Krautscheid, U. Krautscheid, O. Treutler, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1494–1498.
- [157] O. J. Scherer, K. Pfeiffer, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 425, 141–149.
- [158] A. Eichhöfer, D. Fenske, P. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 93–97 und darin enthaltene Zitate.
- [159] M. Elander, G. Hägg, W. Westgren, *Ark. Kemi, Mineral. Geol.* **1935**, 12B, 1–6.
- [160] H. M. Otte, *J. Appl. Phys.* **1961**, 32, 1536–1546.
- [161] H. J. Breunig, K. H. Ebert, S. Gülec, J. Probst, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 599–603.
- [162] F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B* **2002**, 58, 380–388.
- [163] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B* **2002**, 58, 389–397.
- [164] G. Becker, M. Meiser, O. Mundt, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 569, 62–82.
- [165] S. Roller, M. Draeger, H.J. Breunig, M. Ates, S. Guelec, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 329, 319–26.
- [166] G. Balazs, H. J. Breunig, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1937–1942.
- [167] G. Balazs, H. J. Breunig, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1855–1858.
- [168] J. Ellermann, A. Veit, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 290, 307–19.
- [169] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, J. C. Huffmann, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1081–1083; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1032–1033.
- [170] A. J. Dimasio, A. L. Rheingold, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 169–190.
- [171] R. Wolf, E. Hey-Hawkins, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6398–6401; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6241–6244.
- [172] K. Issleib, K. Krech, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1310–1315.
- [173] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–450.
- [174] M. Jansen, C. Linke, , *Angew. Chem.* **1992**, 104, 618–619; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 653–654.
- [175] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 391–400.

- [176] D. A. Edwards, R. J. Richards, *Dalton Trans.* **1973**, 2463-2468.
- [177] C. A. McAuliffe, R. V. Parish, P. D. Randall, *Dalton Trans.* **1979**, 1730-1735.
- [178] G. Becker, H. Freudenblum, O. Mundt, M. Reti, M. Sachs, in: *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry* (Eds.: Herrmann, Brauer), vol. 3 (Ed.: H. H. Karsch), Thieme, Stuttgart, **1996**, p. 193–198.
- [179] N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, O. A. Kruglaya, G. S. Semchikova, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 474-483.
- [180] C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1414-1416.
- [181] H. D. Kaesz, F. G. A Stone, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 635-637.
- [182] W. C. Davies, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1043–1044.
- [183] A. H. Cowley, J. L. Mills, *J. Am. Chem Soc.* **1969**, *91*, 2915-2919.
- [184] V. D. Bianco, S. Doronzo, *Inorg. Synth.* **1978**, *18*, 169-173.
- [185] M. Wieber, D. Wirth, I. Fetzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *505*, 134-137.
- [186] M. Ates, H. J. Breunig, S. Gülec, *Phosphorous, Sulfur and Silicon Relat. Elem.* **1989**, *44*, 129-133.
- [187] Stoe&Cie. GmbH, *Stoe IPDS Steuersoftware V 2.73*, **1996**, Darmstadt.
- [188] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-97*, Programmpaket **1997**, Göttingen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. D. Fenske danke ich für das Thema, die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung, die guten Arbeitsbedingungen und für die hervorragende Unterstützung.

Bei Prof. Dr. J. Long bedanke ich mich für die Einladung an die University of California (Berkeley) und die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis Forschung zu betreiben.

Dr. A. Rothenberger danke ich für das Korrekturlesen meiner Arbeit, die Hilfe bei den Röntgenstrukturanalysen, das geduldige Auswählen geeigneter Kristalle, die zahlreichen Anregungen und Ideen und für weitere tatkräftige Unterstützungen, sowie der Hilfe bei den Veröffentlichungen in Fachzeitschriften.

Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Dr. R. Ahlrichs, Dr. Florian Weigend und Dr. C. Schroth für ihre quantenmechanischen Berechnungen an den dargestellten Verbindungen.

Priv. Doz. Dr. C. von Hänisch, Dr. Bettina Bechlars und Dipl. Chem. Heino Sommer danke ich herzlich für das Korrekturlesen meiner Arbeit und die hilfreichen Anregungen.

Bei Dr. Wiebke Lohstroh und Dr. Andreas Eichhöfer bedanke ich mich für die geduldige Hilfe bei der Anfertigung der TGA-Messungen und der Debye-Scherrer Aufnahmen.

Mein Dank gilt weiterhin Herrn Dr. W. Bensmann und Frau G. Kuhne für die freundliche Versorgung mit Chemikalien.

Herrn K. Keilhauer danke ich für die Anfertigung und Reparatur meiner Glasgeräte.

Bei Herrn B. Schucker bzw. Herrn F. Rieß und dem Werkstatt-Team bedanke ich mich für die Hilfe bei technischen und mechanischen Problemen.

Herrn Dr. E. Matern und Frau H. Berberich danke ich für die Aufnahmen und Bearbeitungen meiner NMR-Spektren.

Bei Frau A. Baust und Herrn K. Maisch bedanke ich mich für die Erledigung von Verwaltungsangelegenheiten.

Jens Treptow danke ich für seine Hilfe in Computer- und Serverangelegenheiten, sowie Stefan Traut für seine Mithilfe im Labor.

Den aktuellen und ehemaligen Arbeitskollegen der Arbeitskreise Fenske, Radius und Dehnen, sowie manch Anderem aus den Arbeitskreisen Breher, Feldmann und Schnökel danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und Unterstützung in allen Lebens- und Arbeitslagen.

Meinen Eltern und meiner Oma gilt ein besonders herzlicher Dank. Sie unterstützen mich bis zum heutigen Tage durch steten Zuspruch und finanzielle Unterstützung.

Meinen Freunden und im Besonderen Tanja danke ich für Ihren steten Zuspruch und dafür, dass sie da sind.

Stephan Wieber

PERSÖNLICHE INFORMATIONEN

Geburtsdatum: 25.10.1978
Geburtsort: Lahr (Schwarzwald)
Familienstand: Ledig
Nationalität: Deutsch

AUSBILDUNG

Nov. 2004 – Okt. 2007 **Forschungszentrum Karlsruhe, Helmholtz-Gesellschaft**
Promotion (Prof. Dr. Dieter Fenske)
Thema: Molekulare Legierungen der Münzmetalle mit Antimon

Feb. 2004 – Aug. 2004 **Universität Karlsruhe (TH)**
Diplomarbeit (Prof. Dr. Dieter Fenske)
Thema: Molekulare Legierungen des Cu-Sb-Systems

Okt. 1999 – Jan. 2004 **Universität Karlsruhe (TH)**
Studium der Chemie (Diplom)

Juni 1998 **Scheffelgymnasium, Lahr**
Allgemeine Hochschulreife

PRAXISERFAHRUNG

Aug. 2006 – Nov. 2006 **University of California (Berkeley)**
Forschungsaufenthalt (Prof. Dr. Jeffrey R. Long)
Thema: Darstellung und Charakterisierung von V-N-Cluster

Seit Nov. 2004 **Universität Karlsruhe (TH)**
Assistent im Fortgeschrittenen-Praktikum
Betreuung von Studenten

Okt. 2002 – Feb. 2003 **Universität Karlsruhe (TH)**
Hilfswissenschaftler am Institut für Anorganische Chemie
Thema: Synthese von Cu-Bi-Verbindungen

Aug. 2002 – Okt. 2002 **BASF AG, Ludwigshafen**
Praktikum in der Forschungsabteilung für Veredelungschemikalien/
Pigmente
Thema: Optimierung der BiVO₄-Synthese

Okt. 2001 – Juli 2002 **Universität Karlsruhe (TH)**
Tutor am Institut für Physikalische Chemie
Anleitung für Übungsaufgaben zu Vorlesungen

Nov. 1999 – Okt. 2001 **Klinikum Lahr**
Pflegehelfer
Wochenenddienst für ausgefallenes Pflegepersonal auf
verschiedenen Stationen bzw. Nachtdienst für alle Stationen

Juli 1998 – Juli 1999 **Klinikum Lahr**
Ersatzdienst
Pflegedienst in einer internistischen Station

POSTERPRÄSENTATIONEN UND KONFERENZEN

- März 2002 **Forschungszentrum Jülich**
Ferienkurs
Thema: Komplexe Materialien auf mesoskopischer Skala
- März 2007 **Technische Universität Chemnitz**
Frühjahrssymposium der GDCh
Posterpräsentation: Molecular alloys
- Juli 2007 **Forschungszentrum Karlsruhe, Helmholtz-Gesellschaft**
Internes CFN Kolloquium
Posterpräsentation: New Nano-Scale Transition Element Clusters
- Sept. 2007 **Wissenschaftliches Kolloquium in Hirschegg (Österreich)**
Anorganische Chemie
Vortrag: Molekulare Legierungen

PUBLIKATIONEN

- D. Fenske, A. Rothenberger, S. Wieber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 929–930.
- R. Ahlrichs, C. E. Anson, R. Clerac, D. Fenske, R. Rothenberger, M. Sierka, S. Wieber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2933-2936.
- R. Ahlrichs, D. Fenske, M. McPartlin, R. Rothenberger, C. Schrod, S. Wieber, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4002-4005; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 3932-3936.
- R. Ahlrichs, D. Fenske, R. Rothenberger, C. Schrod, S. Wieber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1127-1129.
- D. Fenske, A. Rothenberger, S. Wieber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 648–651.
- D. Fenske, A. Rothenberger, S. Wieber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3469–3471.