

Synthese und Charakterisierung von Münzmetall-Chalkogen-Clustern mit funktionalisierter Ligandenhülle

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der

Universität Karlsruhe (TH)

angenommene

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Robert Langer

aus Halle (Saale)

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse

Referent: Prof. Dr. D. Fenske

Korreferent: Prof. Dr. A. Powell

Tag der mündlichen Prüfung: 07.07.2009

Meiner Familie gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2006 bis Juli 2009 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter Anleitung von Prof. Dr. D. Fenske angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
1 Einleitung	1
1.1 Nanopartikel	1
1.2 Funktionalisierte Nanopartikel	2
1.3 Metallcluster	3
1.4 Metallcluster mit funktionalisierter Ligandenhülle	6
2 Aufgabenstellung	12
3 Ergebnisse und Diskussion	13
3.1 Allgemeines	13
3.2 Synthesekonzepte	14
3.3 <i>para</i> -substituierte Phenylchalkogenane	15
3.4 Brom-funktionalisierte Cluster	20
3.4.1 Molekülstruktur von $[Cu_4(p-S-C_6H_4-Br)_4(PPh_3)_4]$ (4)	20
3.4.2 Molekülstruktur von $[Cu_{28}Se_6(p-S-C_6H_4-Br)_{16}(PPh_3)_8]$ (5)	22
3.4.3 Molekülstruktur von $[Cu_{47}Se_{10}(p-S-C_6H_4-Br)_{21}(OAc)_6(PPh_3)_8]$ (6)	27
3.4.4 Untersuchungen zur Reaktivität von 4 gegenüber metallorganischen Verbindungen	30
3.4.5 Molekülstruktur von $[Cu_8(p-S-C_6H_4-Br)_6(S_2C-NMe_2)_2(PPh_3)_4]$ (7)	32
3.5 Me ₃ SiO-funktionalisierte Cluster	34
3.5.1 Molekülstruktur von $[Cu_{22}Se_6(p-S-C_6H_4-OSiMe_3)_{10}(PPh_3)_8]$ (8)	36
3.5.2 Molekülstruktur von $[Cu_{36}Se_8(p-S-C_6H_4-OSiMe_3)_{20}(PPh_3)_8]$ (9)	39
3.5.3 Molekülstruktur von $[Cu_{52}Se_{20}(p-S-C_6H_4-OSiMe_3)_{12}(PPh_3)_{11}]$ (10)	42
3.5.4 Molekülstruktur von $[Cu_7(SPh)_6(p-S-C_6H_4-OSiMe_3)(PPh_3)_4]$ (11)	47
3.5.5 Molekülstruktur von $[Cu_{22}Se_6(p-Se-C_6H_4-OSiMe_3)_{10}(PPh_3)_8]$ (12)	50

3.5.6	Molekülstruktur von $[Ag_{23}S_2(p-S-C_6H_4-OSiMe_3)_{16}(p-S-C_6H_4-OH)_2(PPh_3)_8]$ (13)	54
3.5.7	Molekülstruktur von $[Ag_{40}Se_4(p-S-C_6H_4-OSiMe_3)_{32}(PPh_3)_8]$ (14)	58
3.6	OH-funktionalisierte Cluster	62
3.6.1	Kristallstruktur von $[Ag_8(p-S-C_6H_4-OH)_6(PEt_3)_8](OAc)_2$ (15)	63
3.6.2	Massenspektrometrische Untersuchungen zu 15	66
3.7	NMe ₂ -funktionalisierte Cluster	73
3.7.1	Kristallstruktur von $[Cu_5(p-S-C_6H_4-NMe_2)_4(dppm)_4]OAc$ (16)	74
3.7.2	Molekülstruktur von $[Cu_7(p-S-C_6H_4-NMe_2)_7(PPh_3)_4]$ (17)	77
3.7.3	Untersuchungen zur Fluoreszenz von 11 und 17	78
3.8	CN-funktionalisierte Cluster	80
3.8.1	Molekülstruktur von $[Cu_{40}Se_{16}(p-S-C_6H_4-CN)_8(dppm)_8]$ (18)	82
3.8.2	Molekülstruktur von $[Ag_6(p-S-C_6H_4-CN)_6(PPh_3)_6]$ (19)	85
3.8.3	Untersuchungen zur Reaktivität von 19	86
3.8.4	Molekülstruktur von $[Ag_6(p-S-C_6H_4-CN)_6(PPh_3)_5]$ (20)	89
3.8.5	Kristallstruktur von $[Ag_{14}S(p-S-C_6H_4-CN)_{12}(PPh_3)_8][FeCl_2(thf)_4]_3$ (21)	91
3.9	NO ₂ -funktionalisierte Cluster	95
3.9.1	Molekülstruktur von $[Ag_6(p-S-C_6H_4-NO_2)_6(PPh_3)_6]$ (22)	96
3.9.2	Optische Eigenschaften von 19 und 22 im Vergleich	97
3.10	NCS-funktionalisierte Cluster	100
3.10.1	Molekülstruktur von $[Ag_{14}S(p-S-C_6H_4-NCS)_{12}(PPh_3)_8]$ (23)	101
4	Experimenteller Teil	105
4.1	Allgemeines	105
4.1.1	Arbeitstechnik	105
4.1.2	Startmaterialien und Lösungsmittel	105
4.1.3	Analytische Methoden	105
4.1.4	Spektroskopische Untersuchungen	106
4.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	107

4.2.1	Darstellung von CuOAc	107
4.2.2	Darstellung von AgOAc	107
4.2.3	Darstellung von AgO ₂ CPh	107
4.2.4	Darstellung von Ph ₂ P-CH ₂ -PPh ₂	108
4.2.5	Darstellung von PEt ₃	109
4.2.6	Darstellung von S(SiMe ₃) ₂	109
4.2.7	Darstellung von Se(SiMe ₃) ₂	110
4.2.8	Darstellung von <i>p</i> -Me ₃ SiO-C ₆ H ₄ -SSiMe ₃	111
4.2.9	Darstellung von <i>p</i> -Br-C ₆ H ₄ -OSiMe ₃	111
4.2.10	Darstellung von <i>p</i> -Me ₃ SiO-C ₆ H ₄ -SeSiMe ₃ (2)	112
4.2.11	Darstellung von <i>p</i> -Me ₃ SiS-C ₆ H ₄ -SeSiMe ₃ (3)	113
4.2.12	Darstellung von <i>p</i> -Br-C ₆ H ₄ -SSiMe ₃	114
4.2.13	Darstellung von <i>p</i> -Me ₂ N-C ₆ H ₄ -SSiMe ₃	115
4.2.14	Darstellung von <i>p</i> -Me ₂ N-C ₆ H ₄ -SeSiMe ₃ (1)	115
4.2.15	Darstellung von <i>p</i> -NC-C ₆ H ₄ -OC(S)NMe ₂	116
4.2.16	Darstellung von <i>p</i> -NC-C ₆ H ₄ -SC(O)NMe ₂	117
4.2.17	Darstellung von <i>p</i> -NC-C ₆ H ₄ -SH	117
4.2.18	Darstellung von <i>p</i> -SCN-C ₆ H ₄ -SH	118
4.3	Darstellung der Clusterverbindungen	119
4.3.1	Darstellung von [Cu ₄ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -Br) ₄ (PPh ₃) ₄] (4)	119
4.3.2	Darstellung von [Cu ₂₈ Se ₆ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -Br) ₁₆ (PPh ₃) ₈] (5)	119
4.3.3	Darstellung von [Cu ₄₇ Se ₁₀ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -Br) ₂₁ (OAc) ₆ (PPh ₃) ₈] (6)	120
4.3.4	Darstellung von [Cu ₈ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -Br) ₆ (S ₂ C-NMe ₂) ₂ (PPh ₃) ₄] (7)	120
4.3.5	Darstellung von [Cu ₂₂ Se ₆ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -OSiMe ₃) ₁₀ (PPh ₃) ₈] (8)	121
4.3.6	Darstellung von [Cu ₃₆ Se ₈ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -OSiMe ₃) ₂₀ (PPh ₃) ₈] (9)	121
4.3.7	Darstellung von [Cu ₅₂ Se ₂₀ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -OSiMe ₃) ₁₂ (PPh ₃) ₁₁] (10)	122
4.3.8	Darstellung von [Cu ₇ (S-Ph) ₆ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -OSiMe ₃)(PPh ₃) ₄] (11)	122
4.3.9	Darstellung von [Cu ₂₂ Se ₆ (<i>p</i> -Se-C ₆ H ₄ -OSiMe ₃) ₁₀ (PPh ₃) ₈] (12)	123

4.3.10	Darstellung von [Ag ₂₃ S ₂ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -OSiMe ₃) ₁₆ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -OH) ₂ (PPh ₃) ₈] (13) . . .	123
4.3.11	Darstellung von [Ag ₄₀ Se ₄ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -OSiMe ₃) ₃₂ (PPh ₃) ₈] (14) . .	123
4.3.12	Darstellung von [Ag ₈ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -OH) ₆ (PEt ₃) ₈](OAc) ₂ (15)	124
4.3.13	Darstellung von [Cu ₅ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -NMe ₂) ₄ (dppm) ₄]OAc (16) . . .	125
4.3.14	Darstellung von [Cu ₇ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -NMe ₂) ₇ (PPh ₃) ₄] (17)	125
4.3.15	Darstellung von [Cu ₄₀ Se ₁₆ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -CN) ₈ (dppm) ₈] (18)	126
4.3.16	Darstellung von [Ag ₆ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -CN) ₆ (PPh ₃) ₆] (19)	126
4.3.17	Darstellung von [Ag ₆ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -CN) ₆ (PPh ₃) ₅] (20)	127
4.3.18	Darstellung von [Ag ₁₄ S(<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -CN) ₁₂ (PPh ₃) ₈][FeCl ₂ (thf) ₄] ₃ (21)	127
4.3.19	Darstellung von [Ag ₆ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -NO ₂) ₆ (PPh ₃) ₆] (22)	128
4.3.20	Darstellung von [Ag ₁₄ S(<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -NCS) ₁₂ (PPh ₃) ₈] (23)	128
5	Kristallstrukturuntersuchungen	130
5.1	Allgemeines	130
5.2	Kristallographische Daten	133
5.2.1	[Cu ₄ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -Br) ₄ (PPh ₃) ₄]·DME (4)	133
5.2.2	[Cu ₂₈ Se ₆ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -Br) ₁₆ (PPh ₃) ₈] (5)	134
5.2.3	[Cu ₄₇ Se ₁₀ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -Br) ₂₁ (OAc) ₆ (PPh ₃) ₈] (6)	135
5.2.4	[Cu ₈ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -Br) ₆ (S ₂ C-NMe ₂) ₂ (PPh ₃) ₄] (7)	136
5.2.5	[Cu ₂₂ Se ₆ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -OSiMe ₃) ₁₀ (PPh ₃) ₈]·2Et ₂ O (8)	137
5.2.6	[Cu ₃₆ Se ₈ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -OSiMe ₃) ₂₀ (PPh ₃) ₈]·Et ₂ O (9)	138
5.2.7	[Cu ₅₂ Se ₂₀ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -OSiMe ₃) ₁₂ (PPh ₃) ₁₁] (10)	139
5.2.8	[Cu ₇ (SPh) ₆ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -OSiMe ₃)(PPh ₃) ₄] (11)	140
5.2.9	[Cu ₂₂ Se ₆ (<i>p</i> -Se-C ₆ H ₄ -OSiMe ₃) ₁₀ (PPh ₃) ₈]·Et ₂ O (12)	141
5.2.10	[Ag ₂₃ S ₂ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -OSiMe ₃) ₁₆ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -OH) ₂ (PPh ₃) ₈]·2THF (13)	142
5.2.11	[Ag ₄₀ Se ₄ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -OSiMe ₃) ₃₂ (PPh ₃) ₈]·3DME (14)	143
5.2.12	[Ag ₈ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -OH) ₆ (PEt ₃) ₈](OAc) ₂ ·4THF (15)	144
5.2.13	[Cu ₅ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -NMe ₂) ₄ (dppm) ₄]OAc·2Et ₂ O (16)	145

5.2.14	[Cu ₇ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -NMe ₂) ₇ (PPh ₃) ₄] (17)	146
5.2.15	[Cu ₄₀ Se ₁₆ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -CN) ₈ (dppm) ₈]·6THF (18)	147
5.2.16	[Ag ₆ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -CN) ₆ (PPh ₃) ₆]·4THF (19)	148
5.2.17	[Ag ₆ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -CN) ₆ (PPh ₃) ₅] (20)	149
5.2.18	[Ag ₁₄ S(<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -CN) ₁₂ (PPh ₃) ₈][FeCl ₂ (thf) ₄] ₃ (21)	150
5.2.19	[Ag ₆ (<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -NO ₂) ₆ (PPh ₃) ₆]·2THF (22)	151
5.2.20	[Ag ₁₄ S(<i>p</i> -S-C ₆ H ₄ -NCS) ₁₂ (PPh ₃) ₈]·4THF (23)	152
6	Zusammenfassung	153
7	Anhang	156
7.1	Verwendete Abkürzungen	156
7.2	Liste der dargestellten neuen Verbindungen	158
8	Literaturverzeichnis	159
9	Danksagung	172
10	Lebenslauf	174
11	Publikationsliste	176

1 Einleitung

1.1 Nanopartikel

Die kontinuierliche Reduktion der Größe eines Feststoffes führt ab einem gewissen Bereich zu einer Situation, in der die physikalischen Eigenschaften der ursprünglichen Bulk-Phase nur noch zum Teil oder gar nicht mehr zu beobachten sind.^[1,2] Dies gilt insbesondere für metallische und halbleitende Materialien und wird in einem Bereich zwischen etwa tausend und einigen Nanometern beobachtet. Dabei liegen die physikalischen Eigenschaften dieser Teilchen zwischen denen von makroskopischen Festkörpern und denen von molekularen Verbindungen. Ein entscheidender Aspekt daran ist, dass mit abnehmender Größe der Teilchen das Verhältnis von Oberflächenatomen zu inneren Atomen steigt und somit die Eigenschaften der Partikel zunehmend von denen der Oberflächenatome dominiert werden.

Schon *Richard Feynman* hatte Ende der Fünfziger Jahre die Vision, dass man Dinge in den darauffolgenden Dekaden auf einer so kleinen Größenskala manipulieren, visualisieren und kontrollieren kann, dass alle Bücher dieser Welt auf einen Würfel mit einer Länge von einem Zweihundertstel *inch* geschrieben werden können.^[3] Inzwischen wird die seit einigen Jahrzehnten vermehrt in den Fokus des Forschungsinteresses gerückte Nanotechnologie als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts angesehen^[4-6] und wurde von der Zeitschrift *Science* im Jahr 2001 als Durchbruch des Jahres ausgezeichnet.^[7] Dies spiegelt sich in einer Vielzahl von Büchern und wissenschaftlichen Publikationen über die Synthese, Untersuchung und Anwendung von Nanopartikeln wider.^[1,2,8,9]

Die gängigen Methoden in der Chemie zur nass-chemischen Darstellung sind derzeit Sol-Gel-Prozesse, Solvothermalsynthesen, Co-Fällungs-, Mikroemulsions- und thermische Zersetzungs-Methoden, wobei man meist von molekularen Vorläuferverbindungen ausgeht.^[10,11] Anwendungen der unterschiedlichen Partikel werden derzeit in Bereichen der Medizin,^[12-14] Geowissenschaften,^[15] Antriebstech-

nologie^[16], Biologie^[17,18] und Chemie^[19–21] gesehen und untersucht. Da derartige Partikel in der Regel einer Größenverteilung unterliegen, ist es nach wie vor eine Herausforderung Materialien mit einer möglichst geringen Dispersität herzustellen. Dies ist besonders wichtig, da die physikalischen Eigenschaften der Partikel entscheidend durch deren Größe geprägt sind.

1.2 Funktionalisierte Nanopartikel

Die Oberfläche von Nanopartikeln hat einen entscheidenden Einfluss auf Eigenschaften wie Löslichkeit, Reaktivität, Stabilität und Schmelzpunkt sowie auf deren elektronische Struktur.^[22] Da bei der Herstellung von Nanopartikeln üblicherweise Reagenzien verwendet werden, die eine Aggregation und Ausfällung verhindern, bietet die chemische Modifikation der schützenden Hülle die Möglichkeit nicht nur die physikalischen Eigenschaften zu beeinflussen, sondern diese auch zu passivieren oder gezielt über funktionelle Gruppen an Oberflächen, andere Partikel, Biomoleküle, Polymere, katalytisch aktive Metallzentren oder pharmazeutische Wirkstoffe zu binden.^[11,23,24]

Eine gängige Methode zur Funktionalisierung von Nanopartikeln sind Ligandenaustauschreaktionen, durch welche z. B. *Rotello* und Mitarbeiter wasserlösliche Eisenoxid-Nanopartikel durch Umsetzung mit einem anionischen Sesquisiloxan erhalten konnten.^[25] Es finden sich allerdings auch Beispiele, in denen direkt bei der Synthese der Partikel funktionalisierte *Surfactants* eingesetzt wurden. So wurde in einer Arbeit von *Krüger et al.* über die Darstellung von Gold-Nanopartikeln mit einer Hülle aus 4-Vinylthiophenolat-Gruppen berichtet. Diese können in einer Folgereaktion mittels eines Initiator, der eine Carbonsäure-Funktion enthält, auf der Partikeloberfläche radikalisch polymerisiert werden, so dass alle Vinyl-Gruppen reagiert haben und jedes Partikel nur eine Initiator-Gruppe enthält. Über die Initiator-Gruppe können in weiteren Reaktionen die Partikel dimerisiert oder an Polymere gebunden werden.^[26]

1.3 Metallcluster

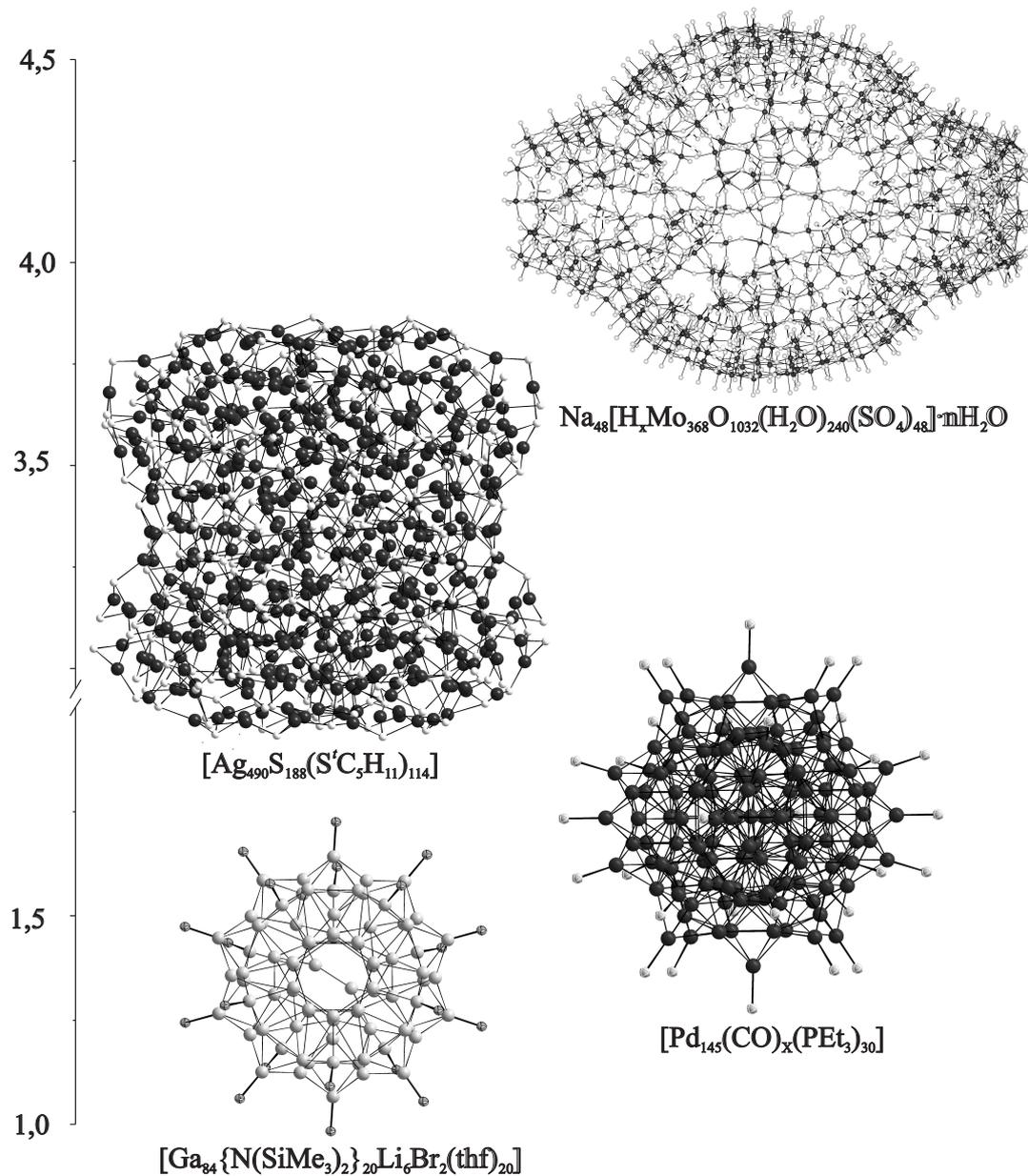


Abbildung 1: Die Schweratomgerüste von $[\text{Li}(\text{thf})_4]_2[\text{Li}_2\text{Br}(\text{thf})_6]_2[\text{Ga}_{84}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_{20}]$, $[\text{Pd}_{145}(\text{CO})_x(\text{PEt}_3)_{30}]$ ($x \approx 60$), $\text{Na}_{48}[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 16$, $n \approx 1000$) und $[\text{Ag}_{490}\text{S}_{188}(\text{S}'\text{C}_5\text{H}_{11})]$ im Größenvergleich.

Inzwischen gibt es eine große Vielfalt an Liganden-stabilisierten Clustern, die von niedervalenten über metallreiche bis hin zu Hauptgruppenelement-verbrückten Metallclustern reicht. Einige dieser Verbindungen, wie die mehrkernigen Carbonylcluster, sind zum Teil schon genauso lange bekannt wie die entsprechenden einkernigen Verbindungen. Heute haben die größten bisher strukturell charakterisierten Cluster Durchmesser von mehreren Nanometern und siedeln sich damit im unteren Größenbereich der Skala für Nanopartikel an. Dazu zählen sowohl metallreiche Hauptgruppenelement- und Übergangsmetall-Cluster wie $[\text{Ga}_{84}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_{20}\text{Li}_6\text{Br}_2(\text{thf})_{20}]$ ^[27] und $[\text{Pd}_{145}(\text{CO})_x(\text{PEt}_3)_{30}]$ ($x \approx 60$),^[28] als auch durch Hauptgruppenelemente verbrückte Übergangsmetall-Cluster wie $\text{Na}_{48}[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 16$, $n \approx 1000$)^[29] und $[\text{Ag}_{490}\text{S}_{188}(\text{S}^t\text{C}_5\text{H}_{11})]^{[30]}$ (Abbildung 1).

Im Vergleich zu Nanopartikeln handelt es sich bei Clustern um molekulare Verbindungen mit einheitlicher Zusammensetzung und Struktur. Während die synthetisierten Nanopartikel zwar im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten oft als monodispers beschrieben werden, enthalten diese allerdings nicht immer eine gleiche Anzahl an Atomen pro Partikel.

Auch strukturelle Zusammenhänge zwischen Clustern und den entsprechenden Bulk-Phasen lassen sich erkennen. So gibt es eine Serie von Metallclustern beginnend mit einem zentrierten kuboktaedrischen M_{13} -Cluster ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Au}$), die sich durch Hinzufügen von vollständigen Schalen ($10n^2+2$ Atome in der n -ten Schale) um den Metallkuboktaeder fortsetzt.^[9,31-33] Ein Cluster mit zwei Schalen um ein einzelnes Metallatom hat demzufolge 55 Atome, 12 in der ersten Schale ($n=1$) und 42 in der zweiten Schale ($n=2$). Bei diesen Verbindungen, deren idealisierte Formeln zum Teil aus hochauflösenden Transmissions-Elektronen-Mikroskopie-Aufnahmen bestimmt werden mussten, stößt man an die Grenzen von Clustern mit einer klar definierten Zusammensetzung. Ähnlich verhält es sich bei Münzmetall-Chalkogen-Clustern, die teilweise die strukturellen Eigenschaften der dazugehörigen Bulk-Phasen besitzen. So findet man für die größten bisher charakterisierten Silber-Sulfid-Cluster, ähnlich

wie im makroskopischen Silbersulfid, eine gewisse Phasenbreite der Zusammensetzung.^[30,34]

Besonders im Bereich der Chalkogen-verbrückten Übergangsmetall-Cluster konnten bisher eine Vielzahl an Verbindungen charakterisiert werden. Angefangen bei den Sauerstoff-verbrückten Clustern früher Übergangsmetalle,^[35] über Schwefel-verbrückte Cluster der Chrom- und Eisengruppe, die zum Teil als Modellsysteme für in der Natur wichtige Enzyme dargestellt und untersucht wurden,^[36,37] bis hin zu den Schwefel-, Selen- und Tellur-verbrückten Clustern der späten Übergangsmetalle, die eine sehr große strukturelle Vielfalt besitzen und aufgrund ihrer optischen und potentiell leitenden Eigenschaften von Interesse sind.^[38,39]

Um physikalische Eigenschaften von kristallinen Nanomaterialien zu beeinflussen und zu steuern, werden derartige Partikel zum Teil mit einer anorganischen Hülle überzogen. Bei solchen Kern-Schale- oder *Core-Shell*-Partikeln können z. B. durch die Art und Dicke der schützenden Hülle die optischen, elektronischen und chemischen Eigenschaften gezielt beeinflusst werden.^[40–44] Über ähnliche Untersuchungen wurde bereits bei Chalkogen-verbrückten Cadmium- und Kupfer-Clustern berichtet.^[45–47] Unter diesen Clustern, mit der formalen Zusammensetzung $[M_n E_X (E'Ph)_Y (PR_3)_Z]$ ($M = Cd, Cu$; $E = Se, Te$; $E' = S, Se$; $R = Phenyl, Alkyl$), finden sich sowohl Beispiele mit einer vollständigen als auch mit einer unvollständigen E'Ph-Hülle (Abbildung 2). Im Falle der Cadmium-Cluster wurde darüber berichtet, dass die Emissions-Spektren der Verbindungen deutlich durch die Art der E'Ph-Gruppe beeinflusst sind.^[46,47]

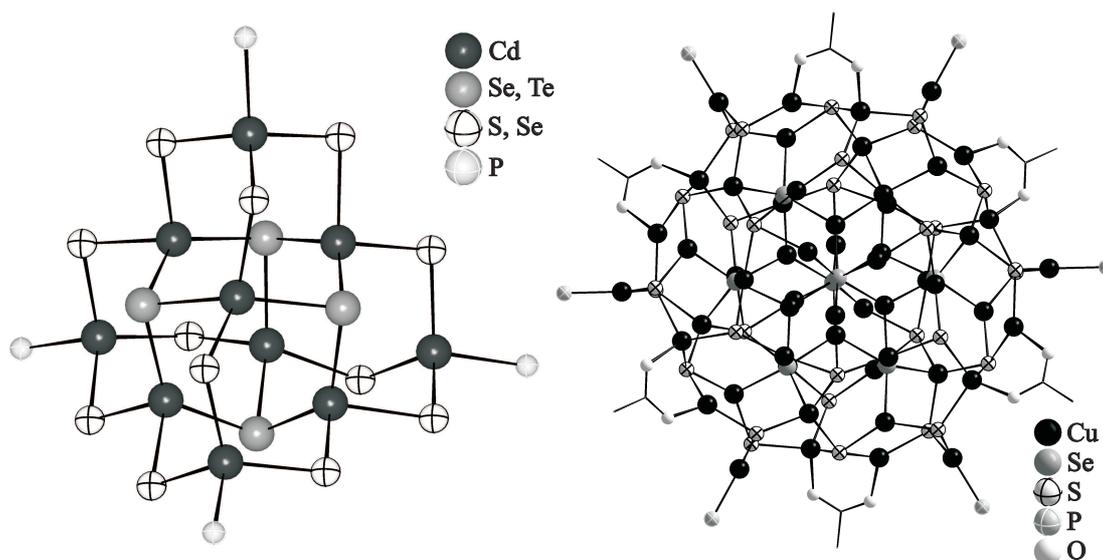


Abbildung 2: Die Schweratomgerüste von $[\text{Cd}_{10}\text{E}_4(\text{E}'\text{Ph})_{12}(\text{PR}_3)_4]$ ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$; $\text{E}' = \text{S}, \text{Se}$; $\text{R} = \text{Phenyl}, \text{Alkyl}$) und $[\text{Cu}_{54}\text{Se}_8(\text{E}'\text{Ph})_{30}(\text{OAc})_8(\text{PPh}_3)_6]$.

1.4 Metallcluster mit funktionalisierter Ligandenhülle

Bei Cluster-Verbindungen lässt sich wie bei den nanoskaligen Partikeln zwischen einer nachträglichen Funktionalisierung mittels einer Ligandenaustauschreaktion, die häufig nur zum Austausch einzelner Gruppen führt, und einer Funktionalisierung der äußeren Hülle durch Einsatz von bi- oder multifunktionellen Substraten bei der Clustersynthese unterscheiden.

Im ersteren Fall bedient man sich häufig des Austausches von Phosphanliganden, da diese aufgrund ihrer σ -Donor- und π -Akzeptor-Eigenschaften eine weitere Aggregation verhindern. So wurde von *Nitschke et al.* über den Austausch von Phosphanliganden in Ferrocenyldiselenolat-stabilisierten Kupferselenid-Clustern berichtet.^[48] Die dabei eingeführten Phosphanliganden enthalten freie Thiolgruppen in der Ligandenhülle, was im Hinblick auf eine potentielle Immobilisierung auf Oberflächen oder eine Verknüpfung mit anderen Teilchen von Interesse ist. Allerdings geschieht dies hier nicht ohne eine Veränderung des Clusterkerns, was schon die Empfindlichkeit dieser Verbindungsklasse gegenüber anderen Substanzen andeutet

(Abbildung 3). In einem anderen Fall konnte jedoch der Cobalt-Ruthenium-Cluster $[\text{RuCo}_3(\text{H})(\text{CO})_{11}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SH})]$ unter Erhalt der Struktur des Clusterkerns durch Ligandenaustausch dargestellt werden. Allerdings entsteht dabei neben der Thiol-funktionalisierten Verbindung auch das entsprechende Disulfid.^[49]

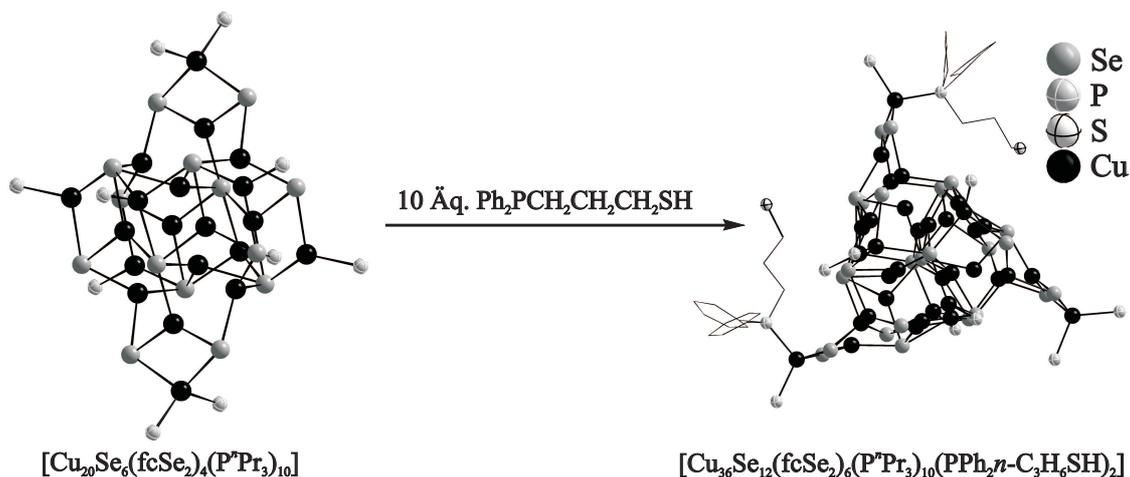


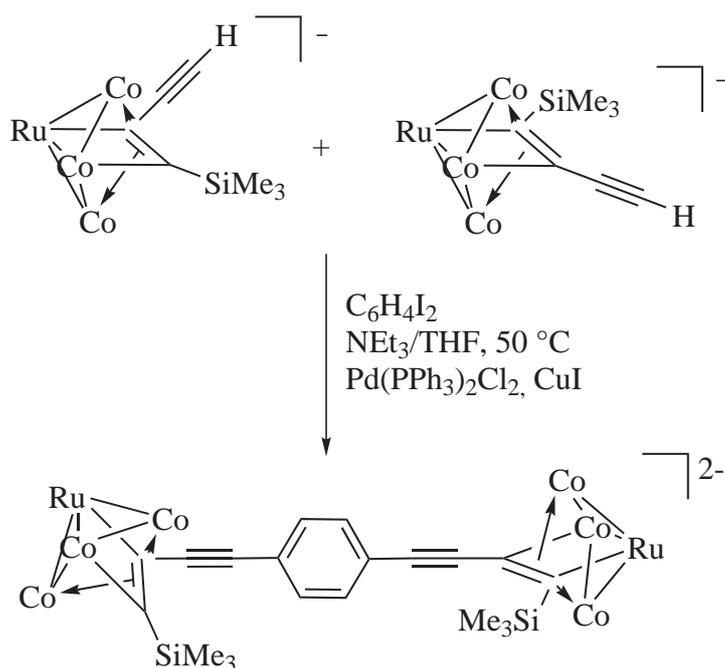
Abbildung 3: Die Schwefelfunktionalisierung durch Ligandenaustauschreaktion (fc = Ferrocenyl).

Es finden sich auch Beispiele, in denen der Ligandenaustausch vollständig und ohne Änderung des Schweratomgerüsts beobachtet wird. So konnten *Schmid* und Mitarbeiter durch den Austausch von Triphenylphosphanliganden gegen Natrium-4-(diphenylphosphino)benzensulfonat wasserlösliche Au_{55} -Cluster erhalten.^[50] In anderen Fällen wurde auch über die Verknüpfung von Rhodium- und Iridium-Carbonylclustern mittels mehrzähliger Amin- und Phosphinopyridin-Liganden zu Dimeren berichtet.^[49,51–53]

Die zweite Möglichkeit, ausgehend von bifunktionellen Substraten, führt sowohl zu Clustern mit freien funktionellen Gruppen als auch zu Clustern, in denen z. B. Donoratome in der Ligandenhülle auch an Metallatome koordinieren. Vergleichsweise gut untersucht ist dabei der Einfluss der funktionellen Gruppen auf die Eigenschaften der Cluster.^[48,54–60]

Oft werden Cluster mit funktionellen Gruppen in der Ligandenhülle hergestellt

mit der Absicht, diese als Bausteine zum Aufbau von größeren Aggregaten oder Netzwerken zu verwenden und so die Eigenschaften des Cluster mit anderen zu kombinieren.^[57,58,61–63] In einem Fall konnte sogar ein Acetylen-Gruppen enthaltender Cluster in einer *Sonogashira*-Kupplung dimerisiert werden. Dabei reagiert das $[\text{RuCo}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4 - \eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{C}\equiv\text{CH})]^-$ -Anion mit 1,4-Diodbenzol unter Erhalt des Schweratomgerüsts zum $[\{\text{RuCo}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4 - \eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{C}\equiv\text{C})\}_2\text{C}_6\text{H}_4]^{2-}$ -Dianion (Schema 1).^[64]



Schema 1: Sonogashira-Kupplung von $[\text{RuCo}_3(\text{CO})_{10}(\mu_4 - \eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{C}\equiv\text{CH})]^-$ (Auf die Abbildung der CO-Liganden wurden verzichtet).

Eine Herausforderung stellt nach wie vor die Schwefel-Funktionalisierung von Clustern dar. Untersuchungen zu Kupferchalkogenid-Clustern mit Methylthioether-funktionalisierten Phosphanen zeigten, dass die Schwefelatome der Phosphanliganden in keinem Fall an ein Kupferatom eines anderen Clustermoleküls koordinieren. Dabei wurden in der Clustersynthese $\text{Ph}_2\text{P-C}_6\text{H}_4\text{SMe}$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-SMe})_3$ als stabilisierende Phosphane verwendet. Die dargestellten Cluster enthalten alle

Methylthioether-Gruppen, die aus der organischen Hülle des Clusters herausragen, was in Abbildung 4 am Beispiel von $[\text{Cu}_{20}\text{Se}(\text{SePh})_{12}(\text{OAc})_6(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2]$ verdeutlicht wird. Allerdings erwiesen sich diese zur Immobilisierung auf Goldoberflächen als nicht geeignet.^[65] Sofern man jedoch reaktivere Ausgangsverbindungen wie $\text{Me}_3\text{SiSe-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SeSiMe}_3$, $\text{HS-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$ oder $\text{C}_6(\text{SH})_6$ verwendet, fungiert das eingesetzte Substrat bevorzugt als verbrückender Ligand zwischen Metallatomen und man erhält keine Chalkogen-funktionalisierten Verbindungen.^[66]

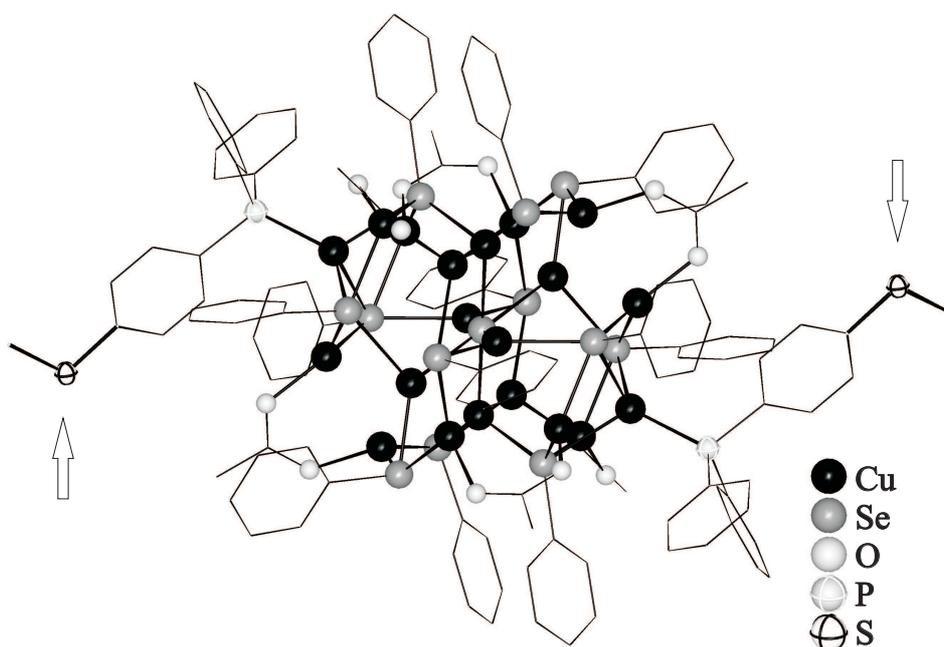


Abbildung 4: Die Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{20}\text{Se}(\text{SePh})_{12}(\text{OAc})_6(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2]$.

Ein weiterer Ansatz bei der Funktionalisierung von Chalkogen-verbrückten Übergangsmetall-Clustern geht anstatt von funktionalisierten Phosphanen von Thiohlen mit funktionellen Gruppen aus. Bei den wenigen bisher bekannten Beispielen beobachtet man sowohl veränderte optische Eigenschaften als auch ungewöhnliche Struktur motive. Ein interessantes Beispiel stellt der Dimethylamino-Gruppen enthaltende Cluster $[\text{Ag}_{88}\text{Se}_{12}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_{63}(\text{PPh}_3)_6]$ dar, dessen Clusterkern eine gebogene Struktur hat (Abbildung 5).^[67] Ob die Dimethylamino-Gruppen dabei

einen strukturbestimmenden Einfluss bei der Clusterbildungsreaktion haben, konnte bisher noch nicht zweifelsfrei geklärt werden.

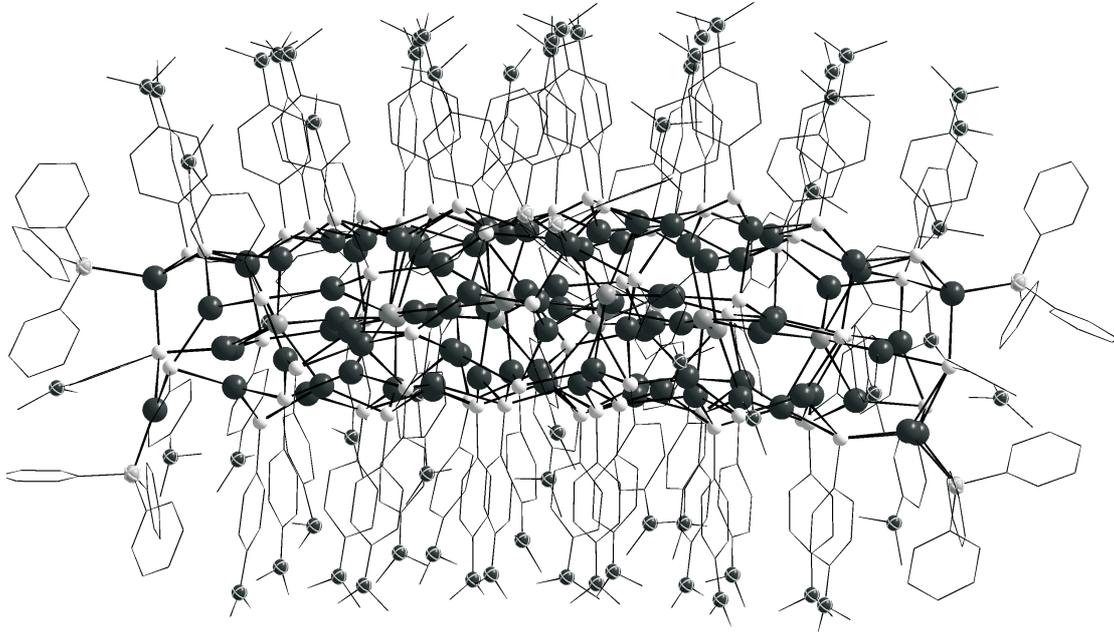


Abbildung 5: Die Molekülstruktur von $[\text{Ag}_{88}\text{Se}_{12}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_{63}(\text{PPh}_3)_6]$.

Auch über Kupferchalkogenid-Cluster mit Farbstoff-Liganden wurde berichtet, deren optische Eigenschaften von den farbgebenden Gruppen dominiert werden. Allerdings kommt es teilweise zu einer bathochromen Verschiebung der Absorptionsmaxima.^[68] Mit heteroaromatischen Thiolen wie 2-Mercaptothiazolin konnten ebenfalls Kupferchalkogenid-Cluster strukturell charakterisiert werden.^[69,70]

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Funktionalisierung von Clustern weiterhin eine Herausforderung ist. Dabei ist weder der Einfluss der funktionellen Gruppen in der Ligandenhülle auf physikalische Eigenschaften und den Cluster-Bildungs-Prozess vollständig untersucht worden, noch kann in der Literatur auf systematische Studien zur Reaktivität oder Stabilität gegenüber anderen Substraten zurück gegriffen werden. Während sich im Bereich der relativ stabilen reinen Metall-

Cluster vereinzelt Berichte über Folgereaktionen finden, sind vergleichbare Arbeiten auf dem Gebiet der Chalkogen-verbrückten Metall-Clustern jedoch bisher sehr selten.

2 Aufgabenstellung

Wie aus der Einleitung hervor geht, sind auf dem Gebiet der funktionalisierten Metall-Chalkogenid-Cluster bisher wenige Untersuchungen über Eigenschaften, Darstellung und Reaktivität bekannt. Aus diesem Grund sollten Chalkogenverbrückte Cluster des Kupfers und des Silbers mit verschiedenen funktionellen Gruppen in der Ligandenhülle dargestellt werden.

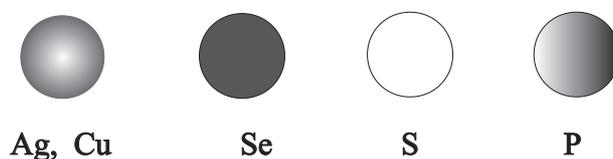
Besonderes Augenmerk galt dabei der Darstellung und strukturellen Charakterisierung von neuartigen *Core-Shell*-Clustern, Schwefel-funktionalisierten Clustern und dem Aufbau von Netzwerken. Zudem sollte das Reaktionsverhalten der dargestellten Verbindungen gegenüber verschiedenen Reagenzien beispielhaft untersucht werden.

Weiterhin sollten die optischen Eigenschaften der Verbindungen untersucht und miteinander verglichen werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Allgemeines

Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Abbildungen der Molekül- und Kristallstrukturen wurden mit dem Programm DIAMOND 3.1 unter Verwendung des Kugel-Stab-Modells mit relativen Atomradien erstellt.^[71] Die Raumerfüllungsmodelle (Kalottendarstellung) wurden ebenfalls mit diesem Programm gestaltet. Dabei werden die in der folgenden Abbildung dargestellten Zuordnungen für die Atome des Clusterkerns getroffen.



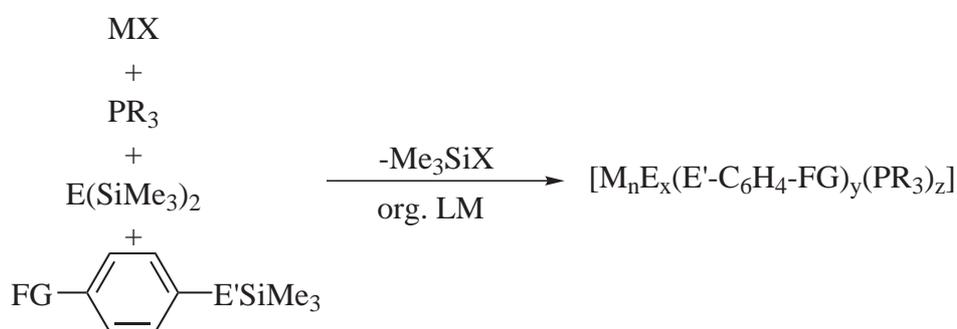
Auf die Darstellung der Wasserstoff- und der Kohlenstoffatome der Phosphanliganden wird aus Gründen der Übersichtlichkeit teilweise verzichtet. Die abgebildeten Kohlenstoffatome sind aus dem selben Grund meist nur als Verbindungslinien angedeutet. In den Abbildungen der Schweratomgerüste und der Chalkogenteilstrukturen wurden Verbindungslinien zur Verdeutlichung der geometrischen Verhältnisse eingezeichnet. Diese sind nicht als bindende Wechselwirkung zu verstehen.

Die Daten der in der Arbeit dargestellten Spektren wurden mit dem Programm ORIGIN 7.5 eingelesen und verarbeitet.^[72]

Die abgebildeten Reaktionsschemata geben keine stöchiometrischen Reaktionsgleichungen wider, sondern dienen nur zur Verdeutlichung der Mengenverhältnisse der eingesetzten Edukte sowie der charakterisierten Produkte.

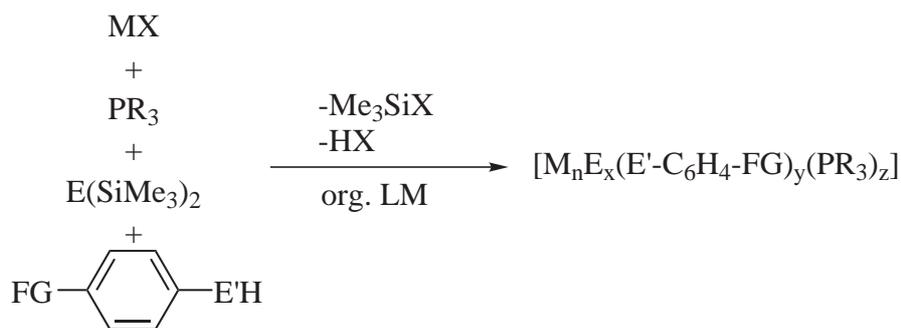
3.2 Synthesekonzepte

Wie in zahlreichen Arbeiten bereits gezeigt werden konnte, reagieren Münzmetallsalze des Typs MX (M = Cu, Ag, Au; X = Cl, OAc, O₂C-CF₃, O₂C-Ph) mit einfach und zweifach silylierten Chalkogenanen in Anwesenheit von tertiären Phosphanen zu Phosphan-stabilisierten Münzmetall-Chalkogen-Clustern.^[39] Die Triebkraft dieser Reaktionen ist dabei immer die Bildung von Me₃SiX. Dementsprechend wurde ein Teil der in dieser Arbeit aufgeführten Verbindungen nach dem in Schema 2 abgebildeten Konzept dargestellt.



Schema 2: Synthese von Phosphan-stabilisierten Münzmetall-Chalkogen-Clustern (FG = funktionelle Gruppe).

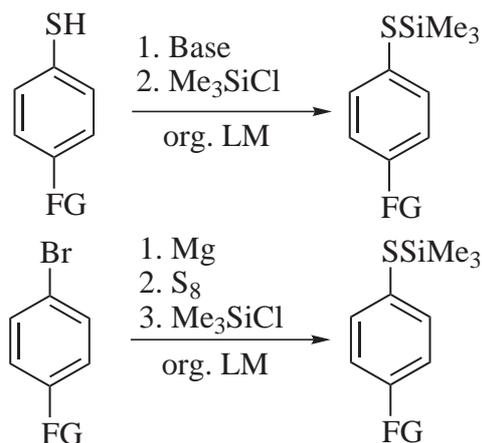
Ein weiteres Synthesekonzept geht von entsprechenden Thiolen aus, die aufgrund ihrer Acidität mit Kupfer(I)- und Silber(I)-Acetat unter Bildung von Essigsäure reagieren.^[73]



Schema 3: Synthese von Phosphan-stabilisierten Münzmetall-Chalkogen-Clustern (FG = funktionelle Gruppe).

3.3 *para*-substituierte Phenylchalkogenane

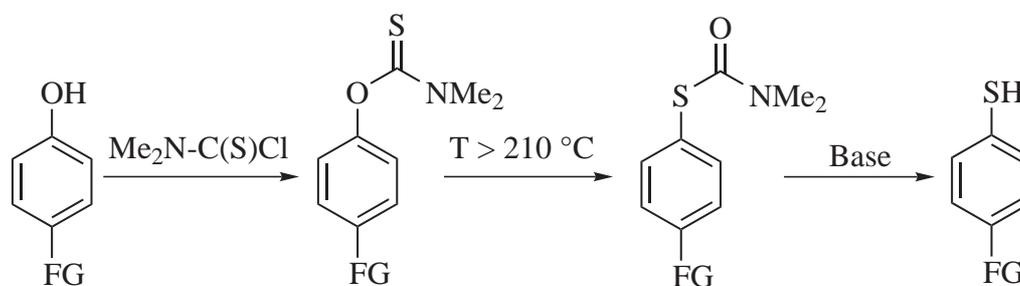
Wie in dem vorangegangenen Abschnitt beschrieben, werden für die Clustersynthese substituierte Phenylchalkogenane verwendet. Einige der dazu benötigten Thiole sind kommerziell erhältlich. Diese reagieren in hohen Ausbeuten mit Basen und Trimethylchlorsilan zu den entsprechenden Trimethylsilylphenylsulfanen. Alternativ lassen sie sich durch Überführung von Arylbromiden in Grignard-Reagenzien, Abfangen mit elementarem Schwefel und anschließender Silylierung der entstandenen Thiolate mit Me_3SiCl darstellen. Der Nachteil an Grignard-Reagenzien ist allerdings die geringe Toleranz gegenüber Kohlenstoff-Heteroatom-Mehrfachbindungen.



Schema 4: Zwei Synthesewege Trimethylsilylphenylsulfanen (FG = funktionelle Gruppe).

Eine mildere Alternative bietet stattdessen die Verwendung von Zink, wie z.B. in der von *Gosmini* und Mitarbeitern beschriebenen Cobalt-katalysierten Synthese von funktionalisierten Arylzink-Verbindungen aus den entsprechenden Bromiden und Zinkstaub.^[74,75] Desweiteren lassen sich funktionalisierte Grignard-Verbindungen durch Transmetallierung mit Zinkhalogeniden stabilisieren, wobei es sehr stark auf die Einhaltung der Reaktionsbedingungen und -zeiten ankommt.^[76] Zudem beobachtet man bei Verwendung von elementarem Schwefel oder Selen als Elektrophil gegenüber den Zinkorganyle die Bildung von schwer löslichen Zinkthiolaten bzw. -selenolaten.

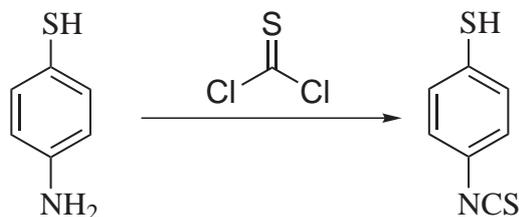
Eine andere Möglichkeit bieten Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen von funktionalisierten Arylbromiden und Triflaten mit Tri-*iso*-propylsilylthiol. Eine mehrstufige Synthese, mit welcher im größeren Maßstab Thiole mit z.B. Nitrilgruppen dargestellt werden können, geht von den entsprechenden Phenolen aus, die mit *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid zu *O*-Thiocarbamaten reagieren. Diese lagern bei Temperaturen über 210 °C in einer *Miyazaki-Newman-Kwart*-Reaktion zu *S*-Thiocarbamaten um, welche sich im basischen zu den entsprechenden Thiolen umsetzen lassen (Schema 5).^[77-79]



Schema 5: Synthese von aromatischen Thiolen durch *Miyazaki-Newman-Kwart*-Umlagerung (FG = CN, NO₂, OCH₃, Cl, Br, CO₂CH₃, CO₂CH₂CH₃, COCH₃).

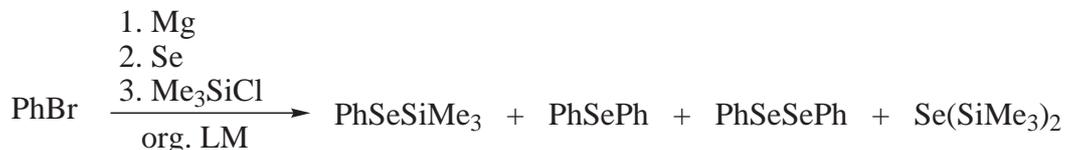
Eine andere Synthesestrategie geht von *para*-substituierten Thiolen aus, bei denen die funktionelle Gruppe in eine Andere überführt wird, wie am Beispiel von 4-Aminothiophenol gezeigt, das mit Thiophosgen in Anwesenheit von Base zu

4-Isothiocyanatobenzenthiole reagiert (Schema 6).^[80]



Schema 6: Synthese von 4-Isothiocyanatobenzenthiole.

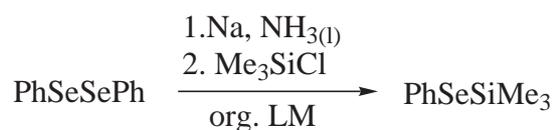
Die Synthese vergleichbarer Phenylselenotrimethylsilane gestaltet sich hingegen wesentlich schwieriger. So wurde bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit elementarem Selen und Trimethylchlorsilan über die Bildung einer Produktmischung berichtet, bestehend aus Diphenylselenid, Diphenyldiselenid und Phenylselenotrimethylsilan (Schema 7). Wobei das Phenylselenotrimethylsilan nur in einer Ausbeute von ca. 8 % anfällt.^[81]



Schema 7: Synthese von Phenylselenotrimethylsilan ausgehend von Phenylbromid.

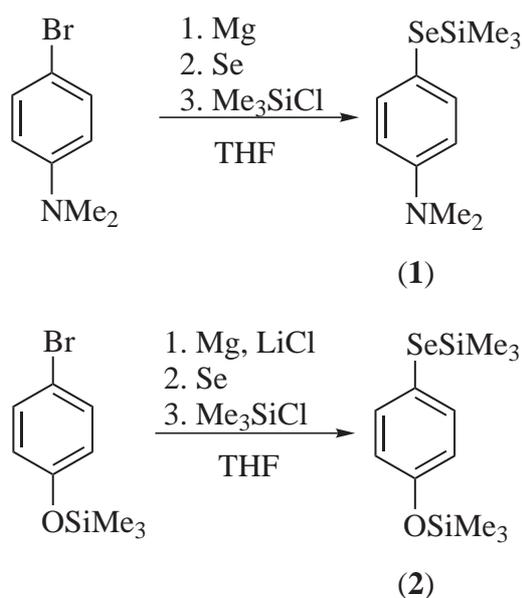
Da eine Symmetrisierung von Phenylselenotrimethylsilan zu Diphenylselenid und Bis(trimethylsilyl)selenid dabei von den Autoren nicht beobachtet wird, ist davon auszugehen, dass die Insertion von Selen in die Magnesium-Kohlenstoffbindung und die anschließende Eliminierung von Magnesiumhalogenid eine entscheidende Rolle spielen.

Im Falle des Phenylselenotrimethylsilan bedient man sich deswegen einer Synthese ausgehend von Diphenyldiselenid, das man mit Natrium in flüssigem Ammoniak spaltet (Schema 8).



Schema 8: Synthese von Phenylselenotrimethylsilan ausgehend von Diphenyldiselenid.

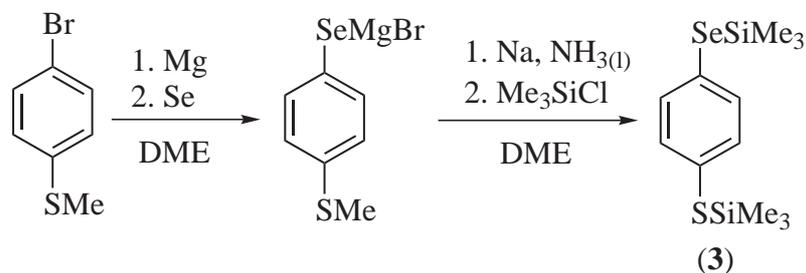
Analoge Reaktionen von *para*-substituierten Phenylbromiden führten dementsprechend meist nicht zu den silylierten Selenanen, eine Ausnahme besteht im Falle des 4-Brom-*N,N*-dimethylanilins, welches durch Verwendung eines Unterschusses an Trimethylchlorsilan und kürzerer Reaktionszeit als üblich in das silylgeschützte Selenan **1** überführt werden konnte (Schema 9).



Schema 9: Synthesen von **1** und **2**.

Ein weitere Selenverbindung konnte in Anlehnung an eine von *Knochel* und Mitarbeitern entwickelte Methode dargestellt werden.^[82] Hierbei stabilisiert man die Grignard-Verbindungen durch Zugabe von Lithiumchlorid, was deren Bildung bei Raumtemperatur ermöglicht und die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen

erhöht. So gelang auf diesem Weg die Synthese des silylgeschützten Selenans **2** im größerem Maßstab (Schema 9).

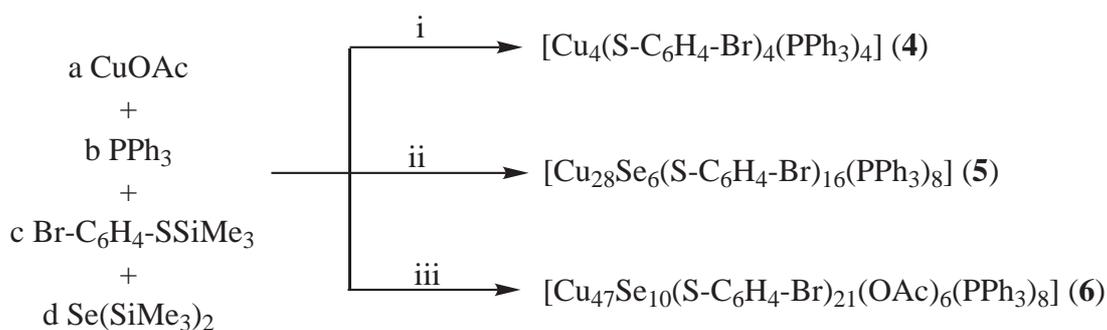


Schema 10: Synthese von **3**.

Verbindung **3** konnte ausgehend vom 4-Bromthioanisol erhalten werden. Die Reaktion der zunächst hergestellten Grignard-Verbindung mit Selen führt zur Bildung des Magnesiumselenolats. Die Methylthioether-Gruppe, sowie die stets bei der Insertion von Selen in Magnesium-Kohlenstoff-Bindungen entstehenden Polyselenide, werden durch Natrium in flüssigem Ammoniak gespalten. Durch Zugabe von Trimethylchlorsilan und anschließender Reaktion in der Siedehitze erhält man das silylgeschützte Selenan **3** (Schema 10).

3.4 Brom-funktionalisierte Cluster

Die Reaktion von Kupfer(I)-acetat mit $p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-SSiMe}_3$ und $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart tertiärer Phosphane führt zur Bildung verschiedener Brom-funktionalisierter Kupferchalkogenid-Cluster. Die Bildung des jeweiligen Clusters ist dabei stark von den Mengenverhältnissen der eingesetzten Edukte abhängig. Führt man die beschriebenen Reaktionen von CuOAc und PPh_3 mit $p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-SSiMe}_3$ (im Verhältnis 1:1:1) ohne Zugabe von $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ durch, so erhält man Verbindung **4** als Reaktionsprodukt. Wählt man hingegen andere Bedingungen und Mengenverhältnisse und verwendet zusätzlich noch $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ als Chalkogenid-Quelle, so erhält man zwei *Core-Shell*-Cluster mit einem Kupferselenid-Kern und einer Kupfersulfid-Hülle. Schema 11 fasst die Reaktionen, die zu den Verbindungen **4-6** führen, zusammen.



Schema 11: Reaktionen, die zu den Verbindungen **4-6** führen; eingesetzte molare Verhältnisse a:b:c:d i) 1:1:1:0 ii) 6:2:3:1 iii) 12:3:6:1.

3.4.1 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_4(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_4(\text{PPh}_3)_4]$ (**4**)

Verbindung **4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Weiterhin findet man in der Elementarzelle ein nichtkoordiniertes DME-Molekül. Das Inversionszentrum befindet sich in der Mitte des aus Cu1, S1 und deren Symmetrieäquivalenten gebildeten Vierrings. Die Molekülstruktur von **4** ist in Abbildung 6 dargestellt.

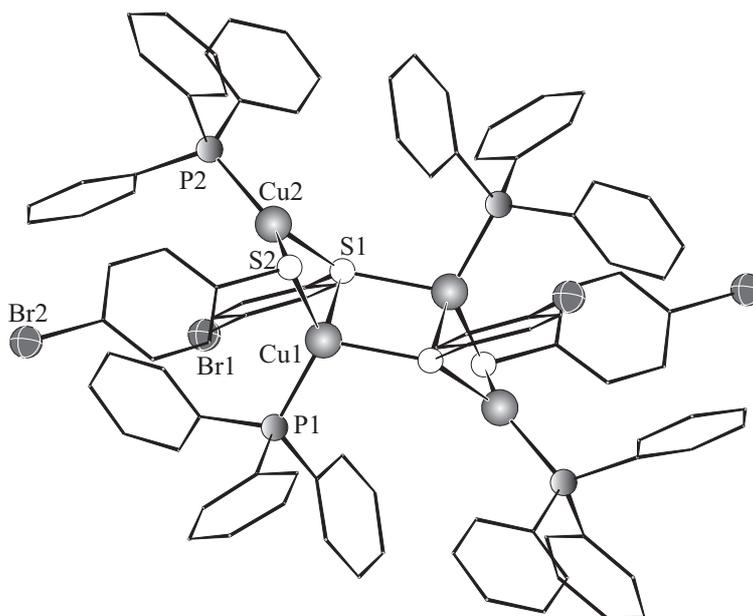


Abbildung 6: Die Molekülstruktur von **4** im Kristall (H-Atome wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen; nur die Atome der asymmetrischen Einheit sind nummeriert).

In der leiterartigen Struktur von **4** sind drei viergliedrige $[\text{Cu}_2\text{S}_2]$ -Ringe über gemeinsame Cu-S-Kanten verknüpft. Der zentrale viergliedrige Ring (Cu1, S1 und deren Symmetrieäquivalente) ist dabei planar, während die beiden Äußeren in einer gefalteten Konformation vorliegen ($\angle = 143,50^\circ$). In der Literatur sind vergleichbare Verbindungen bereits bekannt, wie z. B. das von *Dance* und Mitarbeitern publizierte $[\text{Cu}_4(\text{SPh})_4(\text{PPh}_3)_4]$.^[83]

Cu1 und dessen Symmetrieäquivalent sind von drei *p*-S-C₆H₄-Br- und einem Triphenylphosphan-Liganden koordiniert und weisen eine verzerrt tetraedrische Koordinationsphäre auf. Cu2 und dessen Symmetrieäquivalent sind hingegen verzerrt trigonal planar von zwei *p*-S-C₆H₄-Br- und einem Phosphanliganden umgeben. Zwei der Thiolato-Liganden koordinieren μ_2 - und zwei weitere koordinieren μ_3 -verbrückend an die Kupferatome. Die Kupfer-Schwefel-Abstände für die trigonal planar gebundenen Kupferatome sind den Erwartungen entsprechend etwas kürzer (Cu-S: 2,289-2,313 Å) als die der tetraedrisch koordinierten Kupferatome (Cu-S:

2,319-2,519 Å). In Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel zusammengefasst.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **4** im Kristall.

Abstände [Å]					
Cu1–P1	2,225(1)	Cu1–S2	2,319(1)	Cu1–S1'	2,369(2)
Cu1–S1	2,519(1)	Cu2–P2	2,234(1)	Cu2–S2	2,289(1)
Cu2–S1	2,313(1)				
Winkel [°]					
P1–Cu1–S2	124,51(5)	P1–Cu1–S1'	108,07(5)	S2–Cu1–S1'	114,88(4)
P1–Cu1–S1	115,88(4)	S2–Cu1–S1	98,86(4)	S1'–Cu1–S1	88,76(5)
P2–Cu2–S2	130,95(4)	P2–Cu2–S1	122,90(4)	S2–Cu2–S1	106,10(4)

3.4.2 Molekülstruktur von $[Cu_{28}Se_6(p-S-C_6H_4-Br)_{16}(PPh_3)_8]$ (**5**)

Der Kern von Verbindung **5** ist schalenartig aufgebaut, bestehend aus einem Kupferselenid-Kern, der umgeben ist von einer Kupfersulfidhülle. Verbindung **5** enthält 28 Kupferatome und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Cc* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle und zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Beide Moleküle haben eine (im Rahmen der Standardabweichung) sehr ähnliche Molekülstruktur, sind allerdings aufgrund kleiner Unterschiede besonders in der Stellung der Phenylringe in der organischen Clusterhülle nicht deckungsgleich. Jedes der beiden Clustermoleküle ist zwar annähernd C_2 -symmetrisch, wobei allerdings auch diese Symmetrie nicht strikt erfüllt ist. Eine Verfeinerung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/c$ ist daher nicht möglich. Dieser Sachverhalt wird auch durch Anwendung des Programmpaketes PLATON bestätigt, mit dessen Hilfe keine Hinweise für das Vorliegen einer höheren Symmetrie gefunden werden können.^[84,85]

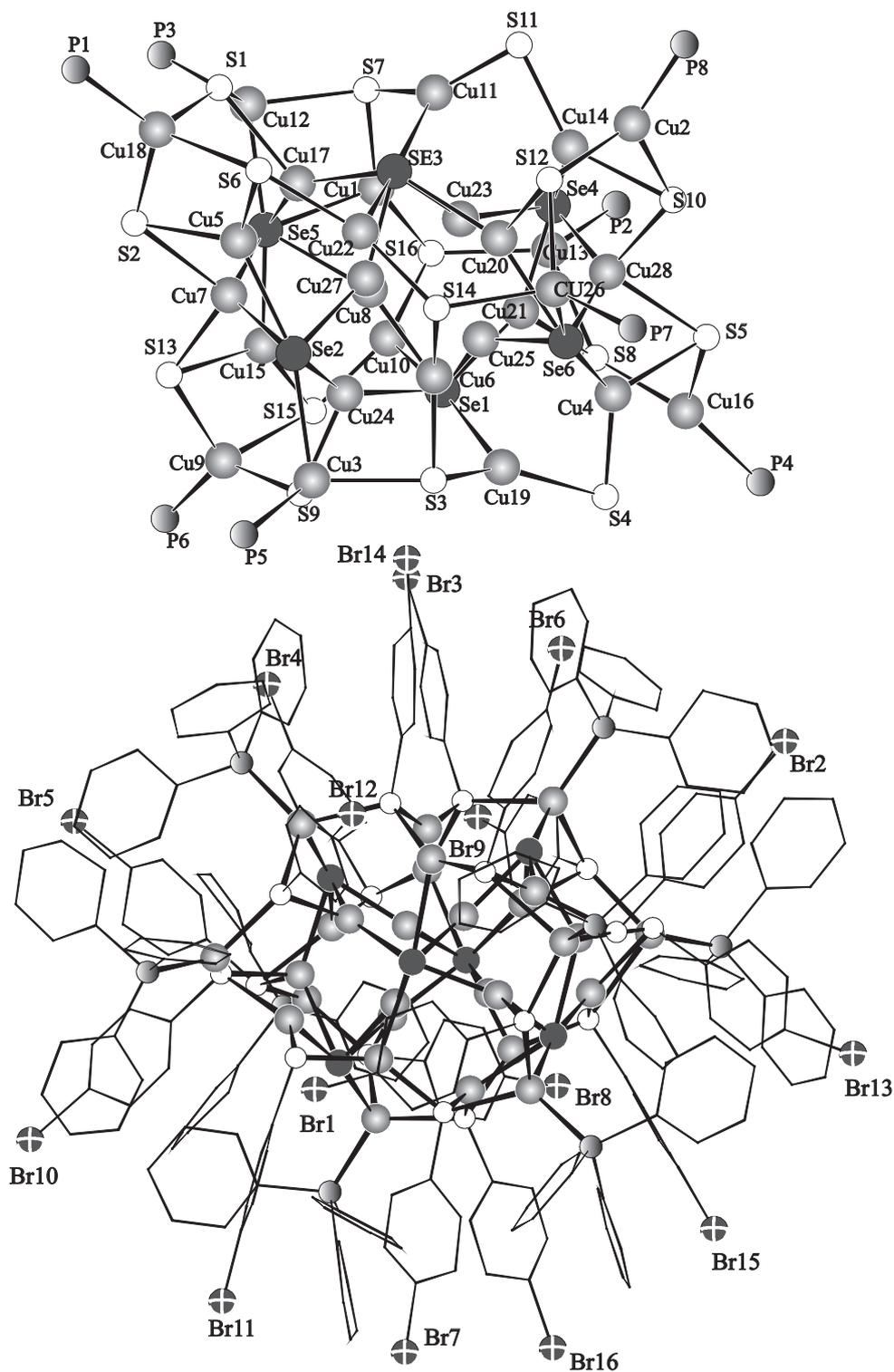


Abbildung 7: Die Molekülstruktur von 5 im Kristall. a) Clusterkern b) Cluster mit Ligan- denhülle (H-Atome wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen).

In Abbildung 7 ist die Molekülstruktur eines der Moleküle von **5** mit (b) und ohne Ligandenhülle (a) dargestellt. Da sich die beiden kristallographisch unabhängigen Clustermoleküle in ihren Bindungsparametern nur unwesentlich unterscheiden, wird auf eine Darstellung und Diskussion des zweiten Moleküls verzichtet. Die Struktur einer zu **5** ähnlichen Verbindung wurde bereits in einer früheren Arbeit von *Fuhr et al.* vorgestellt.^[45] Dabei handelt es sich um $[\text{Cu}_{28}\text{Se}_6(\text{SPh})_{16}(\text{PPh}_3)_8]$. Im Gegensatz zu diesem Cluster wurden die verbrückenden SPh-Liganden in **5** durch *p*-S-C₆H₄-Br-Liganden ersetzt. Bezogen auf die Struktur des Clusterkerns sind beide Verbindungen sehr ähnlich aufgebaut. Die Selensubstruktur kann als Anordnung von zwei kantenverknüpften Tetraedern beschrieben werden. Die Schwefelatome der Sulfidhülle ordnen sich ebenfalls zu Tetraedern um die zwei Selentetraeder an und sind dabei mit diesen über gemeinsame Kanten verknüpft (Abbildung 8a). Diese Sulfidhülle bestehend aus 16 Schwefelatomen bildet dabei gleichzeitig einen Polyeder, der aus Dreiecks- und Sechsecksflächen aufgebaut ist (Abbildung 8 b).

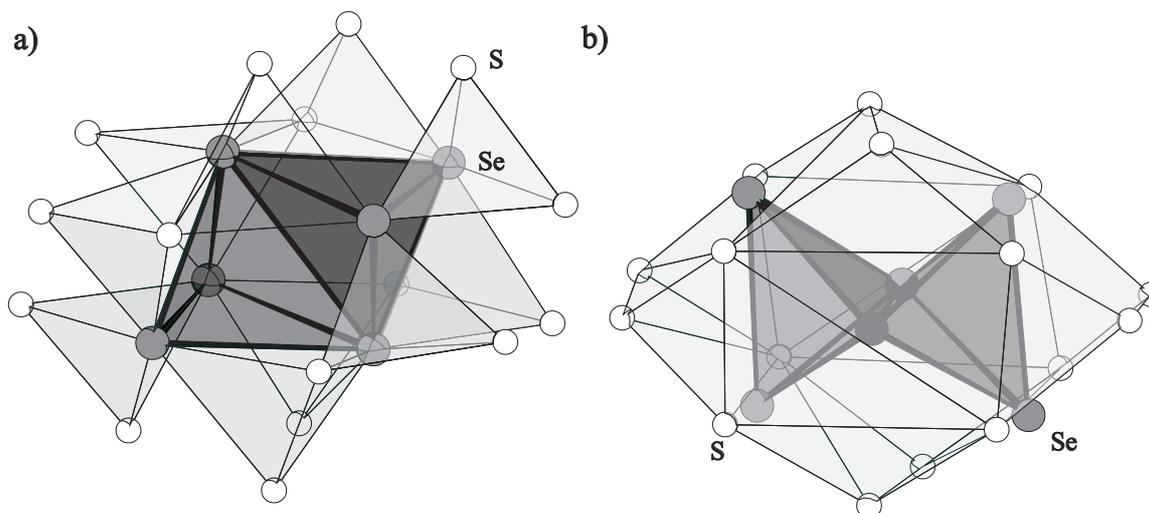


Abbildung 8: Zwei Polyederdarstellungen der Chalkogensubstruktur von **5** (dunkel: Selentetraeder; hell: Schwefelpolyeder).

Die Kupferatome liegen in verzerrt linearer, verzerrt trigonal planarer oder in verzerrt tetraedrischer Koordination vor. Dementsprechend sind Cu8, Cu23, Cu25

und Cu27 verzerrt linear von zwei Selenatomen (Cu–Se: 2,268-2,613 Å) und Cu6 verzerrt linear von zwei Schwefelatomen der *p*-S-C₆H₄-Br-Gruppen umgeben (Cu–S: 2,272-2,276 Å). Die verzerrt trigonal planar koordinierten Kupferatome sind entweder von zwei Selenatomen und einem Schwefelatom (Cu17, Cu20, Cu21 und Cu24; Cu–Se: , Cu–S:), von zwei Schwefelatomen und einem Selenatom (Cu1, Cu4, Cu5, Cu10, Cu11, Cu14, Cu15, Cu19 und Cu22; Cu–Se: 2,295-2,665 Å, Cu–S: 2,279-2,628 Å) oder von zwei Schwefelatomen und einem Phosphoratom umgeben (Cu2, Cu9 und Cu16; Cu–S: 2,198-2,553 Å). Zudem sind in **5** sieben verzerrt tetraedrisch koordinierte Kupferatome vorhanden. Davon sind Cu7 und Cu28 von jeweils zwei Selen- und zwei Schwefelatomen umgeben (Cu–Se: 2,537-2,638 Å, Cu–S: 2,245-2,773 Å), während Cu3, Cu12, Cu13, Cu26, und Cu18 von drei Chalkogenatomen und einem Phosphoratom koordiniert sind (Cu–Se: 2,553-2,691 Å, Cu–S: 2,261-2,771 Å). Die Kupfer-Phosphor-Bindungsabstände variieren dabei von 2,099 bis 2,503 Å.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **5** im Kristall.

Abstände [Å]			
Cu _{lin} –Se	2,268(3)-2,613(3)	Cu _{lin} –S	2,272(5)-2,276(5)
Cu _{trig} –Se	2,295(3)-2,750(3)	Cu _{trig} –S	2,127(8)-2,622(7)
Cu _{tet} –Se	2,537(3)-2,691(3)	Cu _{tet} –S	2,261(6)-2,773(6)
Cu–μ ₅ –Se	2,292(3)-2,716(3)	Cu–μ ₆ –Se	2,268(3)-2,750(3)
Cu–P	2,099(5)-2,503(7)		
Winkel [°]			
Se–Cu _{lin} –Se	141,12(14)-148,71(11)	S–Cu _{lin} –S	144,9(2)
Se–Cu _{trig} –Se	137,49(16)-151,95(11)	S–Cu _{trig} –Se	93,62(16)-129,46(17)
S–Cu _{trig} –S	96,6(2)-150,0(2)	Se–Cu _{tet} –Se	132,53(13)-134,67(12)
S–Cu _{tet} –Se	88,55(16)-108,73(14)	S–Cu _{tet} –S	93,1(2)-113,7(2)
P–Cu _{tet} –Se	108,81(19)-120,92(18)	P–Cu _{tet} –S	101,5(2)-127,3(2)

Die Schwefelatome der *p*-S-C₆H₄-Br-Gruppen koordinieren in **5** entweder μ₂- oder μ₃-verbrückend an die Kupferatome. Die Selenatome hingegen haben erwartungsgemäß höhere Koordinationsmodi und binden dementsprechend μ₅- oder

μ_6 -verbrückend an die Kupferatome. In Tabelle 2 sind ausgewählte Bindungsabstände und -Winkel noch einmal zusammengefasst.

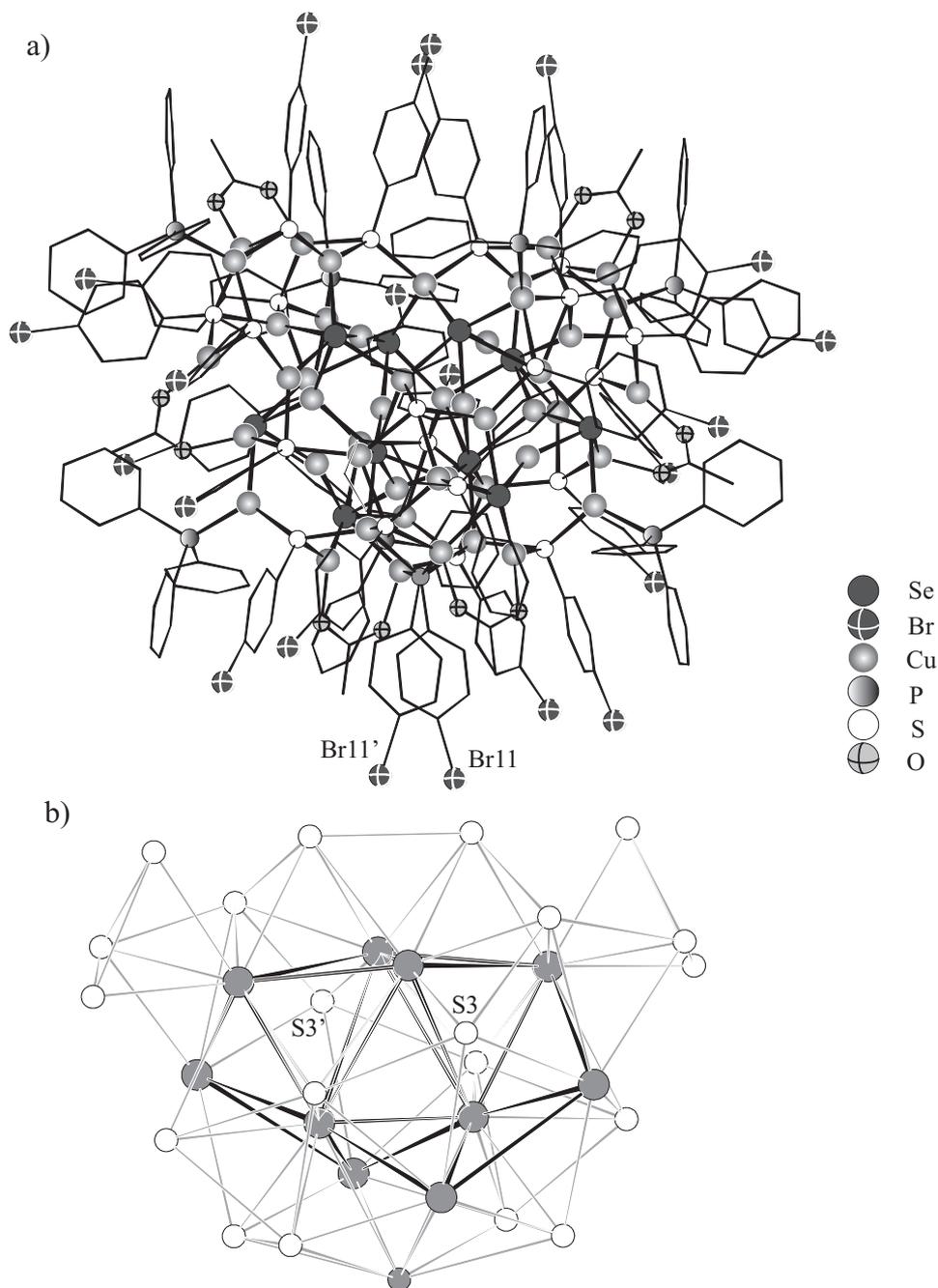
3.4.3 Molekülstruktur von $[Cu_{47}Se_{10}(p-S-C_6H_4-Br)_{21}(OAc)_6(PPh_3)_8]$ (6)

Abbildung 9: Die Molekülstruktur von 6 im Kristall a) Cluster mit Ligandenhülle (H-Atome wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen) b) Polyederdarstellung der Chalkogensubstruktur.

6 enthält 47 Kupferatome und kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die zweizählige Symmetrieachse verläuft durch Cu4 und S11 in Richtung der kristallographischen *b*-Achse. Der Kern von Verbindung 6 ist ebenfalls schalenartig aufgebaut und besteht wie bei Verbindung 5 aus einem Kupferselenid-Kern, der umgeben ist von einer Kupfersulfid-Hülle. In Abbildung 9 wird oben der Cluster mit Ligandenhülle (a) und unter eine Polyederdarstellung der Chalkogensubstruktur (b) wiedergegeben. Dabei sind die aus Selen gebildeten Tetraeder dunkel dargestellt.

Die Anordnung von sechs der zehn Selenatome im Clusterkern kann man als drei flächenverknüpfte Tetraeder beschreiben (Se1, Se3, Se4 und Symmetrieäquivalente). Insgesamt kann die Chalkogenteilstruktur als Anordnung von flächen- und kantenverknüpften Tetraedern beschrieben werden. Einzig S3 und dessen Symmetrieäquivalent sind nicht Teil dieser Anordnung.

Cu7, Cu16 und deren Symmetrieäquivalente sind mit erwartungsgemäß kurzen Cu–Se-Abständen verzerrt linear von jeweils zwei Selenatomen koordiniert (Cu–Se: 2,334–2,418 Å), während Cu12, Cu13, Cu14 und deren Symmetrieäquivalente verzerrt trigonal planar an drei Selenatomen binden (Cu–Se: 2,343–2,948 Å). Dieser innere Cu₁₀Se₁₀-Kern ist umgeben von einer Kupfer-Schwefel-Hülle, in der sich neben Selen auch noch Schwefel-, Sauerstoff- und Phosphoratome in der Koordinationssphäre der Kupferatome befinden. So sind Cu6, Cu8, Cu18, Cu22 und deren Symmetrieäquivalente verzerrt trigonal planar von zwei Schwefel- und einem Selenatom umgeben (Cu–Se: 2,366–2,599 Å, Cu–S: 2,202–2,326 Å). Cu4, Cu9, Cu10, Cu11, Cu20 und deren Symmetrieäquivalente sind tetraedrisch von Schwefel- und Selenatomen in den verschiedenen Kombinationen koordiniert (Cu–Se: 2,492–2,821 Å, Cu–S: 2,268–2,555 Å). Die an Triphenylphosphanliganden gebundenen Kupferatome sind entweder verzerrt trigonal planar von zwei Chalkogenatomen und einem Phosphoratom umgeben (Cu5, Cu23 und Symmetrieäquivalente; Cu–Se: 2,447 Å, Cu–S: 2,268–2,284 Å) oder verzerrt tetraedrisch von einem Selen-, einem Phosphor- und zwei Schwefelatomen (Cu3, Cu24 und Symmetrieäquivalente; Cu–Se: 2,532–2,705 Å, Cu–S: 2,384–2,424 Å).

Die verbleibenden 12 Kupferatome sind an die sechs im Cluster vorhandenen Acetat-Liganden gebunden und überkappen entweder eine Vierecksfläche (Cu15, Cu17, Cu19, Cu21 und Symmetrieäquivalente) oder jeweils zwei Dreiecksflächen des Chalkogenteilgerüsts (Cu1, Cu2 und Symmetrieäquivalente). Cu1, Cu2 und deren Symmetrieäquivalente liegen dabei in einer tetraedratischen Koordination vor, während die restlichen Kupferatome verzerrt trigonal planar von zwei Chalkogenatomen und einem Sauerstoffatom des Acetatliganden umgeben sind (Cu–Se: 2,421–2,778 Å; Cu–S: 2,225–2,571 Å). Aufgrund der hohen Auslenkungsparameter wurden Cu1, Cu2 und Cu01 isotrop auf Splitlagen verfeinert.

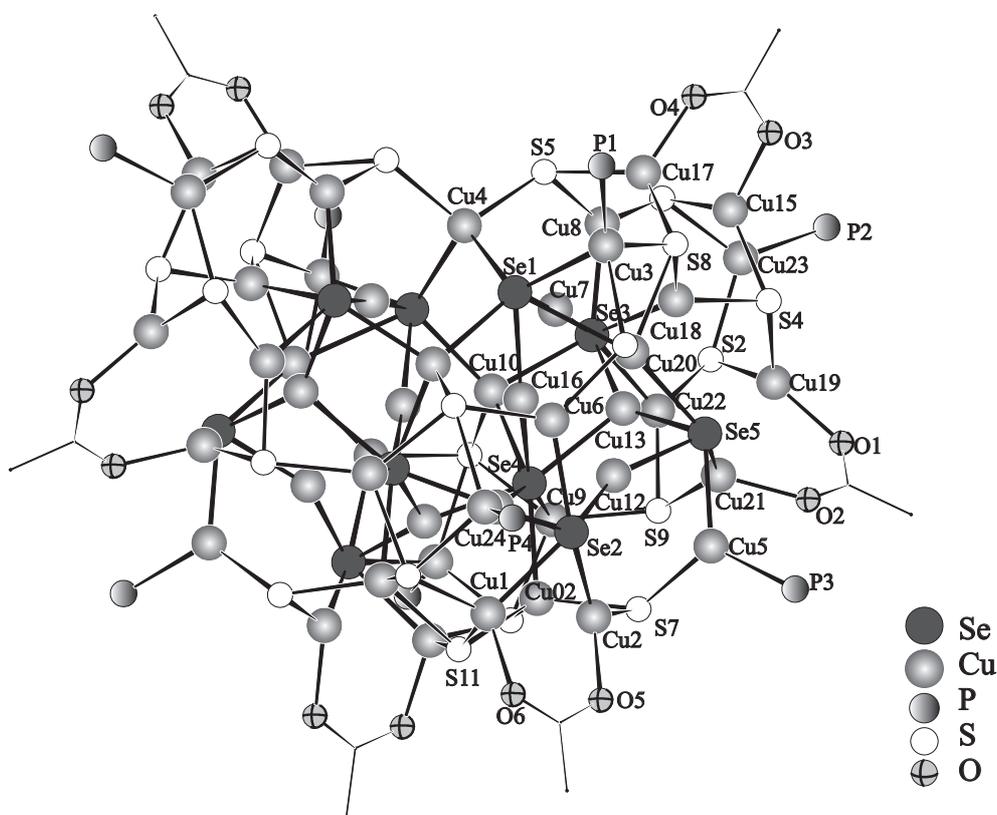


Abbildung 10: Der Clusterkern von **6** mit den Acetatgruppen (nur die Atome der asymmetrischen Einheit sind nummeriert).

Die Koordinationsmodi der Selenatome in Verbindung **6** reichen von μ_5 -verbrückend (Se5, Se5'), über μ_6 -verbrückend (Se1, Se2, Se3, Se1', Se2' und Se3') bis hin

zu μ_8 -verbrückend (Se4, Se4'). Erwartungsgemäß nehmen dabei die Kupfer-Selen-Abstände mit steigendem Verbrückungsgrad zu. Die Schwefelatome der *p*-S-C₆H₄-Br-Gruppen koordinieren entweder μ_3 -verbrückend an die Kupferatome (S1-S5, S7, S9 und Symmetrieäquivalente) oder μ_4 -verbrückend (S6, S8, S10, S11 und Symmetrieäquivalente). Die an S11 gebundene -C₆H₄-Br-Gruppe ist in Übereinstimmung mit der zweizähligen Symmetrieachse, die durch S11 und Cu4 verläuft, über zwei Positionen fehlgeordnet.

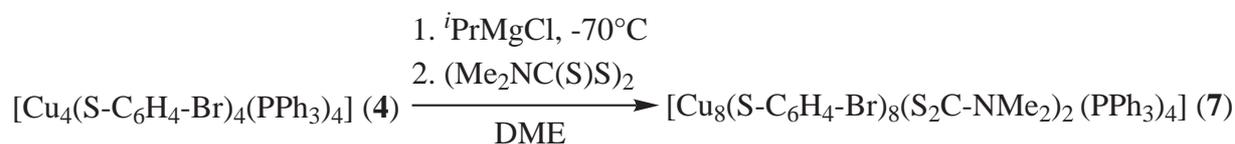
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **6** im Kristall.

Abstände [Å]			
Cu _{lin} -Se	2,335(1)-2,417(2)	Cu _{trig} -Se	2,347(2)-2,948(2)
Cu _{trig} -S	2,203(3)-2,326(3)	Cu _{tet} -Se	2,494(2)-2,821(2)
Cu _{tet} -S	2,226(3)-2,600(4)	Cu- μ_5 -Se	2,368(2)-2,503(2)
Cu- μ_6 -Se	2,336(1)-2,821(2)	Cu- μ_8 -Se	2,402(2)-2,948(2)
Cu-P	2,220(3)-2,255(3)		
Winkel [°]			
Se-Cu _{lin} -Se	155,70(6)-174,96(7)	Se-Cu _{trig} -Se	93,40(6)-145,98(8)
S-Cu _{trig} -Se	104,77(9)-137,83(10)	S-Cu _{trig} -S	106,53(11)-135,99(12)
P-Cu _{trig} -S	119,90(10)	P-Cu _{trig} -S	119,22(12)-128,00(12)
Se-Cu _{tet} -Se	100,37(7)-152,85(6)	S-Cu _{tet} -Se	83,25(7)-132,23(14)
S-Cu _{tet} -S	99,39(9)-134,98(13)	P-Cu _{tet} -Se	117,86(11)-126,38(9)
P-Cu _{tet} -S	115,17(10)-120,96(11)		

3.4.4 Untersuchungen zur Reaktivität von **4** gegenüber metallorganischen Verbindungen

Da mit zunehmender Größe der Cluster, und damit zunehmender Anzahl an funktionellen Gruppen, zu befürchten ist, dass die zu testenden Reaktionen wesentlich uneinheitlicher verlaufen und damit die Charakterisierung der Reaktionsprodukte erschwert wird, wurden an Verbindung **4** aufgrund der geringsten Anzahl an funktionellen Gruppen pro Molekül zunächst einige Untersuchungen zum Reaktionsverhalten durchgeführt. Bei der Umsetzung von Verbindung **4** mit verschiedenen

Mengen $n\text{BuLi}$ bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ konnte nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur nur die Zersetzung von **4** beobachtet werden. So ergab das Abfangen dieser Reaktionen mit D_2O bei unterschiedlich Temperaturen keine Veränderungen im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Im Falle eines Brom-Lithium-Austausches würde man nach Zugabe von D_2O im ^1H -NMR-Spektrum einen veränderten Signalsatz für die aromatischen Protonen, sowie eine zusätzliche Kopplung zu dem eingeführtem Deuterium erwarten. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum müsste in diesem Fall eine Aufspaltung des Signals des *para*-ständigen Kohlenstoffatoms zum Triplet beobachtet werden. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei den Umsetzungen von **4** mit $^i\text{PrMgCl}$ gemacht. Hier zeigten die NMR-Spektren ebenfalls keine Veränderung nach der Zugabe von D_2O bei verschiedenen Temperaturen. Verwendet man statt D_2O Me_3SiCl als Elektrophil zum Abfangen der Reaktion, so erhält man $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)]_4$ als Reaktionsprodukt. Bei der Reaktion von **4** mit $^i\text{PrMgCl}$ und anschließender Zugabe von *N,N,N',N'*-Tetramethylthiuramdisulfid, konnte hingegen eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Cu}_8(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_6(\text{S}_2\text{C-NMe}_2)_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**7**) isoliert werden (Schema 12).



Schema 12: Darstellung von $[\text{Cu}_8(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_6(\text{S}_2\text{C-NMe}_2)_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**7**).

Diese kann als Dimer von **4** aufgefasst werden, welches man durch die Substitution zweier Thiolatoliganden durch zwei Dimethyldithiocarbamatliganden und das Entfernen jeweils zweier Phosphanliganden erhält. Im GC-MS der Mutterlauge konnte kein Di(4-Bromphenyl)disulfid detektiert werden, was die Vermutung nahe legt, dass das $(\text{Me}_2\text{N-CS}_2)_2$ durch ein gebildetes Cuprat oder nicht abreagiertes $^i\text{PrMgCl}$ gespalten wird.

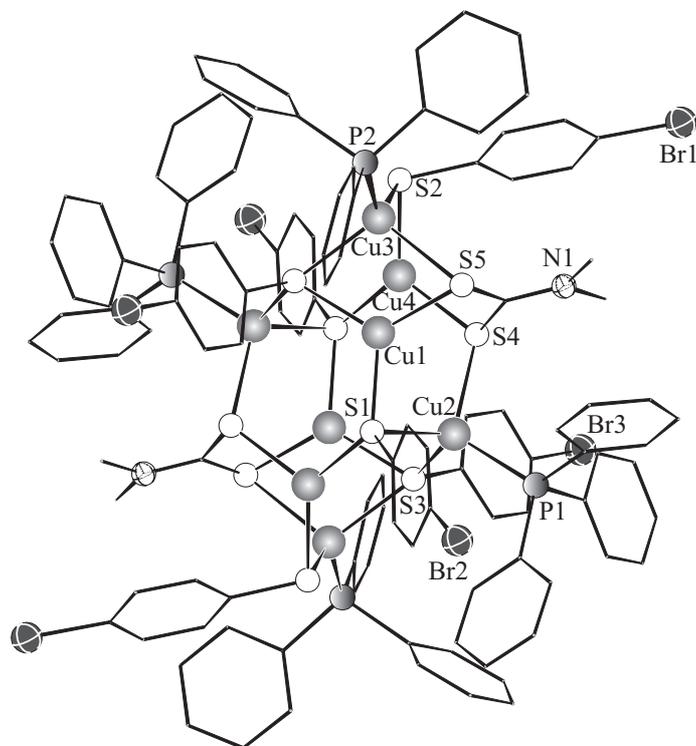
3.4.5 Molekülstruktur von $[Cu_8(p\text{-}S\text{-}C_6H_4\text{-}Br)_6(S_2C\text{-}NMe_2)_2(PPh_3)_4]$ (7)

Abbildung 11: Die Molekülstruktur von 7 im Kristall (Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen; nur die Atome der asymmetrischen Einheit sind nummeriert).

Verbindung 7 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. In Abbildung 11 ist die Molekülstruktur von Verbindung 7 dargestellt. Die Verfeinerung eines mitkristallisierten Lösungsmittelmoleküls (DME) war als Folge einer Fehlordnung der endständigen Methylgruppen nur unzureichend möglich.

Das Schweratomgerüst der inversionsymmetrischen Verbindung besteht aus acht Kupferatomen und zehn Schwefelatomen, die sich zu einem Käfig aus viergliedrigen und sechsgliedrigen Ringen anordnen. Alle acht Kupferatome sind von jeweils drei Schwefelatomen der Thiolato- und Dithiocarbamat-Liganden umgeben. Vier

der Kupferatome sind zusätzlich noch von einem Triphenylphosphanliganden koordiniert, so dass diese in verzerrt tetraedrischer Koordination und die restlichen Kupferatome in verzerrt trigonal planarer Koordination vorliegen. Die Kupfer-Schwefel-Abstände der trigonal-planar koordinierten Kupferatome sind erwartungsgemäß etwas kürzer (Cu–S: 2,240–2,320 Å) als die der tetraedrisch koordinierten Kupferatome mit Abständen zwischen 2,305 und 2,535 Å.

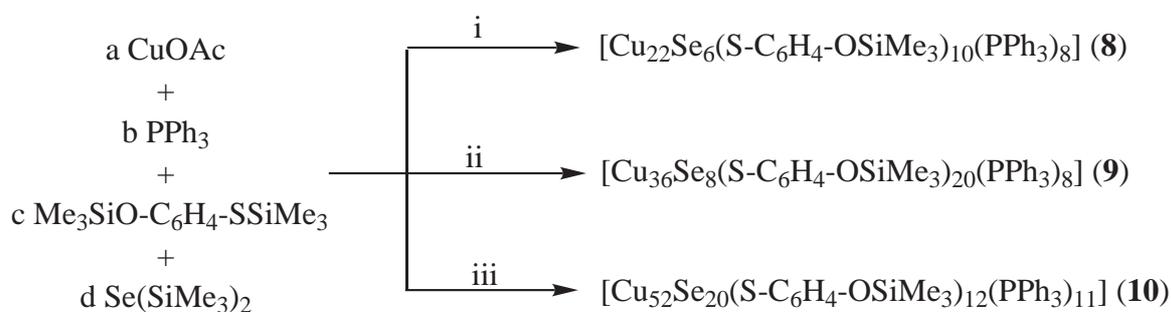
Die Schwefelatome der *p*-S-C₆H₄-Br-Gruppen koordinieren entweder μ_2 - (S2, S2') oder μ_3 -verbrückend (S1, S1', S3 und S3') an die Kupferatome, während die Schwefelatome der Dithiocarbamat-Liganden alle μ_2 -verbrücken.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 7 im Kristall.

Abstände [Å]					
Cu1–S1	2,261(2)	Cu1–S3	2,277(2)	Cu1–S5	2,318(2)
Cu2–P1	2,243(2)	Cu2–S1'	2,339(2)	Cu2–S3	2,349(2)
Cu2–S4	2,403(2)	Cu3–P2	2,239(2)	Cu3–S2	2,306(2)
Cu3–S3	2,432(2)	Cu3–S5	2,535(2)	Cu4–S2'	2,232(2)
Cu4–S1	2,240(2)	Cu4–S4	2,285(2)		
Winkel [°]					
S1–Cu1–S3	118,02(7)	S1–Cu1–S5	119,78(8)	S3–Cu1–S5	120,46(8)
P1–Cu2–S1'	120,91(8)	P1–Cu2–S3	106,78(7)	S1'–Cu2–S3	101,82(7)
P1–Cu2–S4	112,01(8)	S1'–Cu2–S4	107,60(7)	S3–Cu2–S4	106,37(8)
P2–Cu3–S2	123,75(9)	P2–Cu3–S3	112,42(7)	S2–Cu3–S3	101,86(8)
P2–Cu3–S5	100,56(7)	S2–Cu3–S5	110,69(7)	S3–Cu3–S5	106,81(7)
S2'–Cu4–S1	130,68(8)	S2'–Cu4–S4	120,18(8)	S1–Cu4–S4	109,03(8)

3.5 Me₃SiO-funktionalisierte Cluster

Trialkylsiloxane sind gängige Schutzgruppen für eine Vielzahl von organischen Gruppen, die Sauerstoff enthalten. Sie zeichnen sich je nach sterischem Anspruch der Alkylreste durch eine verhältnismäßig hohe Stabilität und durch die einfache Spaltbarkeit der Silizium-Sauerstoff-Bindung mit Fluorid-Reagenzien unter Bildung von Me₃SiF aus. Etablierte Vertreter dieser Klasse sind zum Beispiel Tri-*iso*-propylsilyl- und *tert*-Butyldimethylsilyl-Schutzgruppen, die verglichen mit Trimethylsilyl-Gruppen eine höhere Stabilität aufweisen. Unter Verwendung von *O,S*-Bis(trimethylsilyl)-4-mercaptophenol sollte die Synthese von Me₃SiO-funktionalisierten Clustern untersucht werden.



Schema 13: Reaktionen, die zu den Verbindungen **8-10** führen; eingesetzte molare Verhältnisse a:b:c:d i) 1:1:1:0 ii) 6:2:3:1 iii) 12:3:6:1.

Die Darstellung von Trimethylsilylether-funktionalisierten Münzmetall-Chalkogenid-Clustern sollte durch die Umsetzung von Metallcarboxylaten mit *O,S*-Bis(trimethylsilyl)-4-mercaptophenol und zum Teil mit zweifach silylierten Reagenzien wie E(SiMe₃)₂ (E = S, Se) in Anwesenheit tertiärer Phosphane gelingen. Es zeigte sich, dass bei Reaktionen, in denen nur das monosilylierte Chalkogenan eingesetzt wurde, stets hochviskose, bisher nicht strukturell charakterisierte Flüssigkeiten, als Reaktionsprodukte anfielen. Die Synthese von kleineren Clustern mit weniger als 22 Metallatomen war demzufolge nicht mög-

lich. Schema 13 fasst die Reaktionsprodukte aus den Umsetzungen von CuOAc mit *O,S*-Bis(trimethylsilyl)-4-mercaptophenol und Bis(trimethylsilyl)selenan in Anwesenheit tertiärer Phosphane zusammen. Wie zu erwarten war, reagieren die eingesetzten Chalkogenquellen nur unter Spaltung der Schwefel- bzw. Selen-Silizium-Bindung, nicht aber unter Spaltung der Silizium-Sauerstoff-Bindung.

Alle dargestellten Clusterverbindungen mit Me₃SiO-Gruppen in der Ligandenhülle weisen für diese Klasse von Verbindungen extrem gute Löslichkeitseigenschaften auf, so dass diese zum Teil in *n*-Pentan löslich sind. Dies ist vor allem bemerkenswert, da eine gute Löslichkeit eine Grundvoraussetzung für Folgereaktionen mit diesen Clustern ist.

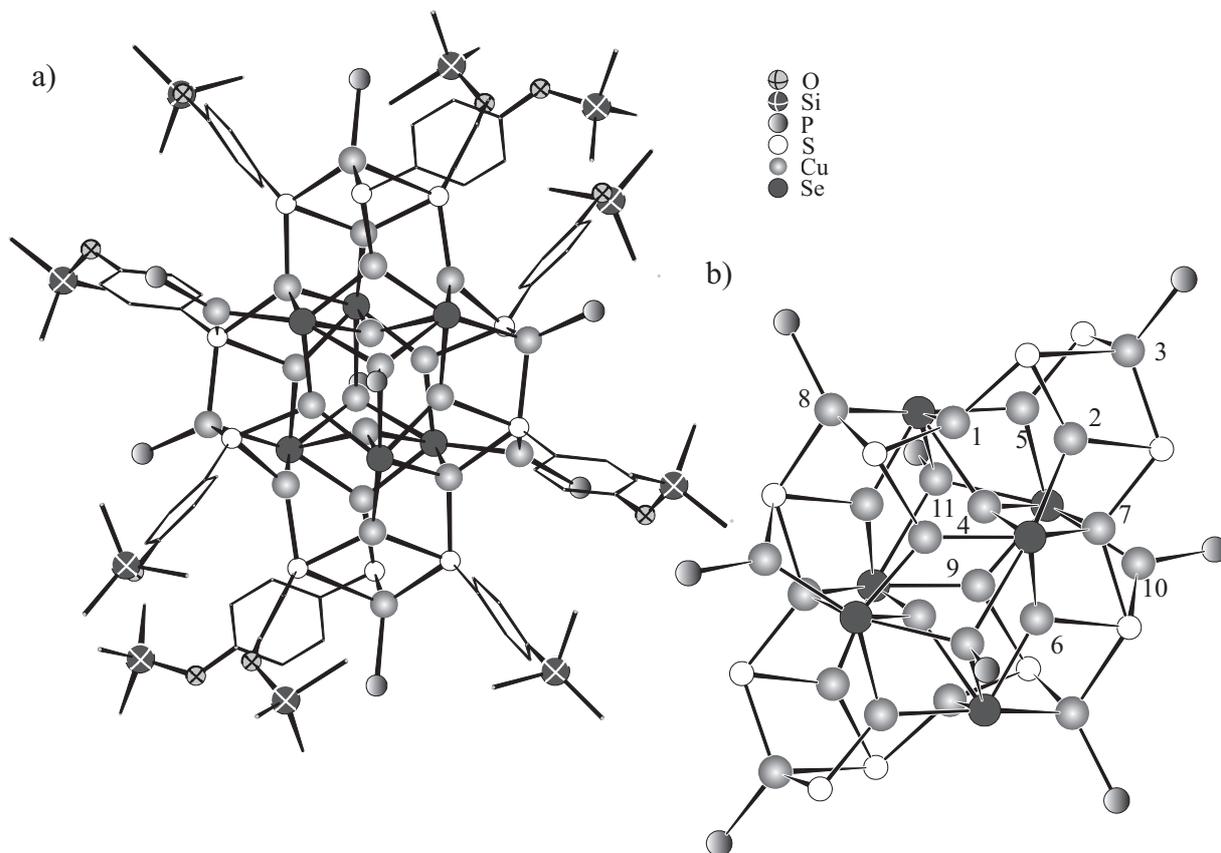
3.5.1 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{22}\text{Se}_6(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-OSiMe}_3)_{10}(\text{PPh}_3)_8]$ (**8**)

Abbildung 12: Die Molekülstruktur von **8** im Kristall. a) Cluster mit Ligandenhülle (Die H-Atome und die Phenylringe der Phosphanliganden wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen) b) Clusterkern (nur die Kupferatome der asymmetrischen Einheit sind nummeriert).

Der Cluster **8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zusätzlich konnten bei der Strukturlösung zwei Lösungsmittelmoleküle (Et_2O) pro Clustermolekül verfeinert werden. Das Clustermolekül in Verbindung **8** ist schalenartig aus einem Kupfer-Selen-Kern und einer Kupfer-Schwefel-Hülle aufgebaut. Eine zu **8** ähnliche Verbindung mit Nitro-funktionalisierten Thiolaten konnte in der Vergangenheit bereits charakterisiert werden ($[\text{Cu}_{22}\text{Se}_6(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_{10}(\text{PPh}_3)_8]$).^[60] In Abbildung 12 ist links der Cluster mit den zehn $\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-OSiMe}_3$ -Gruppen und rechts der Clusterkern ohne

Ligandenhülle dargestellt.

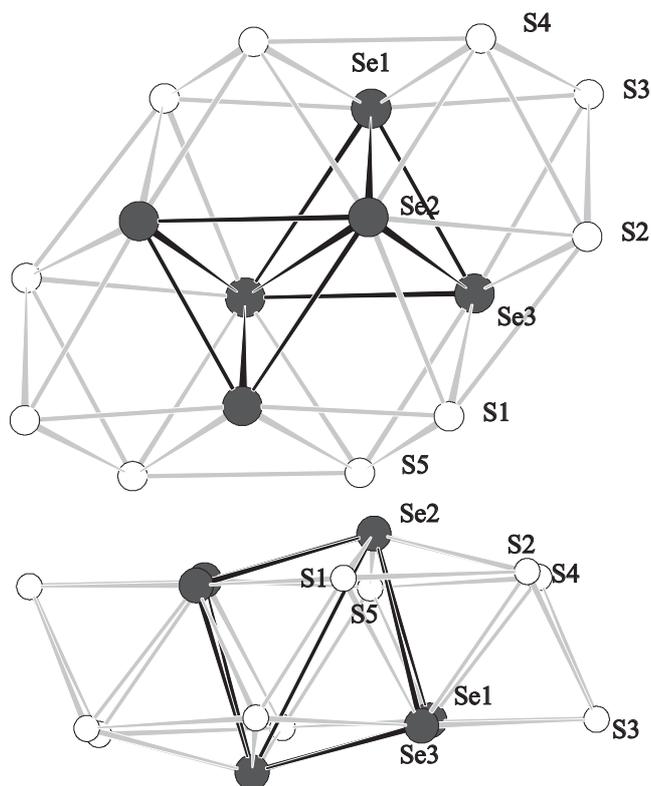


Abbildung 13: Die Chalkogensubstruktur von **8** in zwei um 90° zueinander gedrehten Projektionen.

Bei Betrachtung der Chalkogenteilstruktur erkennt man einerseits, dass die sechs Selenatome zwei kantenverknüpfte Tetraeder bilden. Andererseits lässt sich die gesamte Chalkogensubstruktur auch als Anordnung von vier kantenverknüpften Oktaedern interpretieren, was ein Ausschnitt zweier Schichten aus einer hexagonal dichtesten Packung wäre. Die 22 Kupferatome sind in verzerrt trigonal planarer oder verzerrt tetraedrischer Koordinationsgeometrie in das Chalkogennetzwerk eingebaut. Dabei sind Cu4 und Cu4' verzerrt trigonal planar von jeweils drei Selenatomen koordiniert (Cu–Se: 2,514-2,629 Å). Cu5, Cu6, Cu9 und deren Symmetrieäquivalente sind jeweils von zwei Selenatomen und einem Schwefelatom umgeben (Cu–Se: 2,350-2,446 Å, Cu–S: 2,198-2,385 Å), während Cu1, Cu2 und deren Symmetrieäquivalente

von einem Selenatom und zwei Schwefelatomen verzerrt trigonal planar umgeben sind. Die übrigen Kupferatome mit trigonal planarer Koordinationsgeometrie (Cu3, Cu10 und Symmetrieäquivalente) sind an jeweils zwei Chalkogenatome und das Phosphoratom eines Triphenylphosphan-Liganden gebunden (Cu–Se: 2,424 Å, Cu–S: 2,295–2,339 Å). Die sechs Kupferatome mit verzerrt tetraedrischer Koordination sind entweder von zwei Selen- und zwei Schwefelatomen (Cu7 und Cu7'; Cu–Se: 2,497–2,676 Å, Cu–S: 2,287–2,387 Å), von drei Selenatomen und einem Phosphoratom (Cu11 und Cu11'; Cu–Se: 2,522–2,828 Å) oder von zwei Schwefelatomen, einem Selen- und einem Phosphoratom umgeben (Cu8 und Cu8'; Cu–Se: 2,670, Cu–S: 2,297–2,391 Å). Die Kupfer-Phosphor-Bindungsabstände liegen dabei im erwarteten Bereich (Cu–P: 2,189–2,231 Å).

Die Koordinationsmodi der Chalkogenatome in Verbindung **8** variieren von μ_6 -verbrückend für die Selenatome bis μ_4 -, μ_3 - und μ_2 -verbrückend für die Schwefelatome der S-C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **8** im Kristall.

Abstände [Å]			
Cu _{trig} –Se	2,350(1)–2,629(1)	Cu _{tet} –Se	2,497(1)–2,828(1)
Cu _{trig} –S	2,198(2)–2,385(1)	Cu _{tet} –S	2,287(2)–2,391(2)
Cu–P	2,189(1)–2,231(2)	Cu– μ_4 -S	2,295(2)–2,391(2)
Cu– μ_3 -S	2,287(2)–2,339(2)	Cu– μ_2 -S	2,198(2)–2,295(2)
Winkel [°]			
Se–Cu _{trig} –Se	97,29(3)–130,47(4)	Se–Cu _{tet} –Se	99,45(3)–116,96(3)
S–Cu _{trig} –Se	103,02(4)–132,74(6)	S–Cu _{tet} –Se	98,29(5)–105,44(5)
S–Cu–P	117,80(6)–129,13(7)	S–Cu _{trig} –S	105,17(7)–129,55(7)
S–Cu _{tet} –S	94,59(7)–125,71(5)	Cu–Se–Cu	58,91(3)–169,61(3)

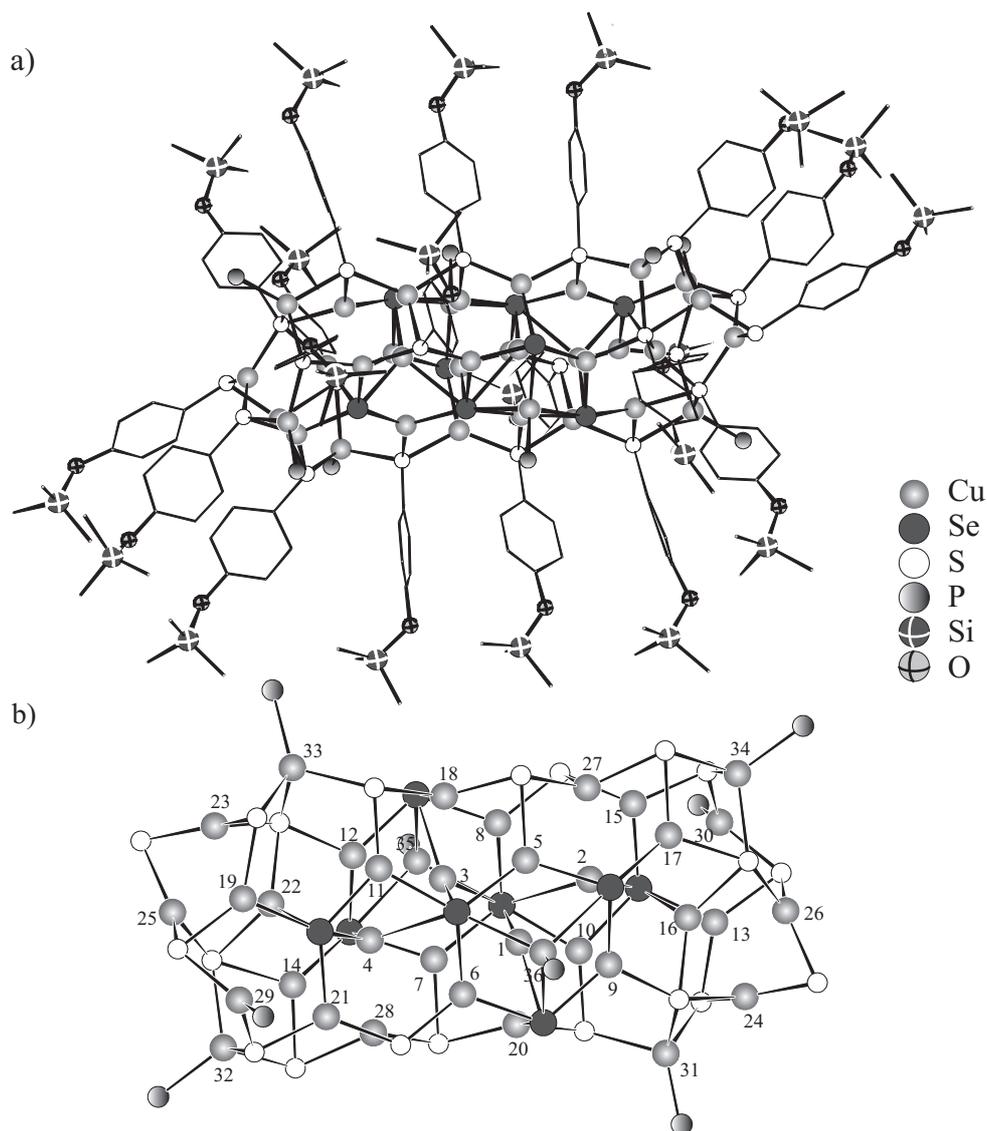
3.5.2 Molekülstruktur von $[Cu_{36}Se_8(p-S-C_6H_4-OSiMe_3)_{20}(PPh_3)_8]$ (9)

Abbildung 14: Die Molekülstruktur von 9 im Kristall. a) Cluster mit Ligandenhülle (Die H-Atome und die Phenylringe der Phosphanliganden wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen) b) Clusterkern (nur die Kupferatome sind nummeriert).

Verbindung 9 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Clustermolekülen pro Elementarzelle. Weiterhin findet man bei der Strukturverfeinerung ein Lösungsmittelmolekül (Et_2O) pro Cluster, welches über zwei kristallographi-

sche Lagen fehlgeordnet ist. Das Schweratomgerüst von **9** hat näherungsweise ein Inversionszentrum, das durch die Anordnung der organischen Hülle gebrochen wird. Die Molekülstruktur des pseudo-inversionssymmetrischen Clusters ist in Abbildung 14 dargestellt. Eine zu **9** ähnliche Verbindung, in welcher statt S-C₆H₄-OSiMe₃-SPh-Gruppen enthalten sind, konnte in der Vergangenheit bereits dargestellt werden ([Cu₃₆Se₈(SPh)₂₀(PPh₃)₈]).^[45] In Abbildung 14 ist links der Cluster mit S-C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen und rechts das Schweratomgerüst von **9** dargestellt.

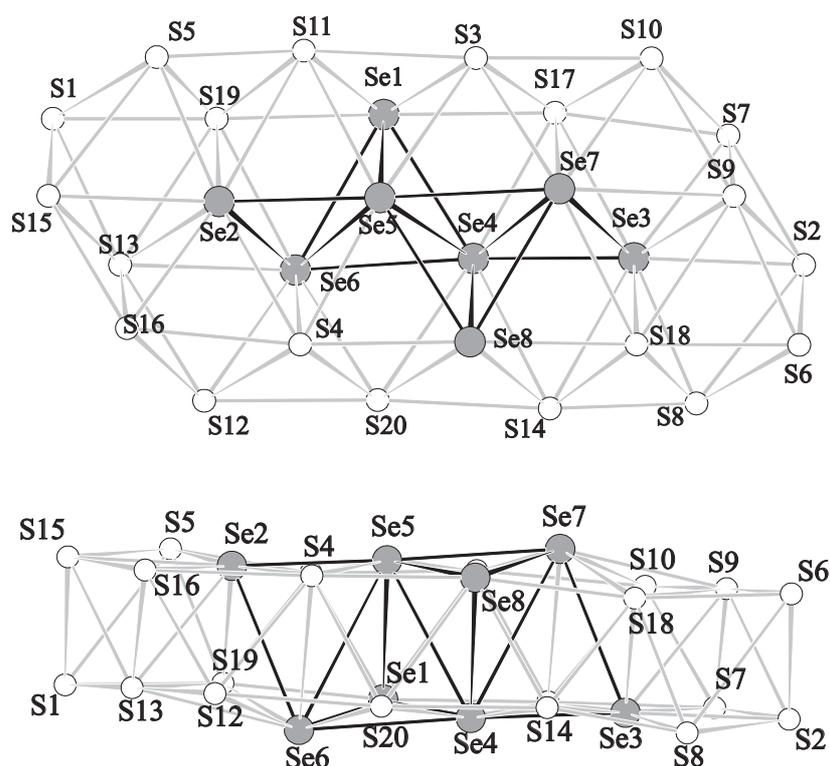


Abbildung 15: Die Chalkogensubstruktur von **9** in zwei um 90° zueinander gedrehten Projektionen.

Die Chalkogensubstruktur, welche in Abbildung 15 in verschiedenen Orientierungen dargestellt ist, lässt sich als ein Stapel von zwei hexagonalen Schichten beschreiben, die ähnlich wie in der hexagonal dichtesten Packung gegeneinander verschoben sind. Die acht Selenatome sind dabei im Inneren der Substruktur lokalisiert. Sie werden von den Schwefelatomen der S-C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen nicht vollständig

umhüllt. Sechs der Selenatome bilden in dieser Anordnung zwei kantenverknüpfte Tetraeder (Se1, Se4-Se8), während die übrigen zwei Selenatome (Se2, Se3) über je einer Kante dieser Tetraeder lokalisiert sind. 28 der 36 Kupferatome sind in das Chalkogennetzwerk eingelagert und liegen alle in verzerrt trigonal planarer Koordination vor. So sind Cu1–Cu4 von je drei Selenatomen (Cu–Se: 2,342-2,917 Å), Cu5–Cu12 von je zwei Selenatomen und einem Schwefelatom (Cu–Se: 2,391-2,462 Å, Cu–S: 2,201-2,382 Å), Cu13–Cu22 von je einem Selenatom und zwei Schwefelatomen (Cu–Se: 2,398-2,470 Å, Cu–S: 2,223-2,376 Å) und Cu23–Cu28 von je drei Schwefelatomen umgeben (Cu–S: 2,234-2,443 Å). Die Kupferatome Cu29 und Cu30 liegen ebenfalls in verzerrt trigonal planarer Koordination vor, allerdings sind diese von zwei Schwefelatomen der S-C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen und einem Phosphoratom der Triphenylphosphanliganden umgeben (Cu–S: 2,254-2,277 Å). Die sechs verbleibenden Kupferatome haben verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrien und sind entweder an drei Schwefelatome und ein Phosphoratom (Cu31–Cu34; Cu–S: 2,331-2,444 Å) oder an drei Selenatome und ein Phosphoratom gebunden (Cu35 und Cu36; Cu–Se: 2,480-2,800 Å). Die Kupfer-Phosphor-Bindungsabstände von Cu29–Cu36 liegen dabei im erwarteten Bereich (Cu–P: 2,197-2,248 Å).

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **9** im Kristall.

Abstände [Å]			
Cu _{trig} –Se	2,343(2)-2,917(2)	Cu _{tet} –Se	2,480(2)-2,800(3)
Cu _{trig} –S	2,201(4)-2,443(4)	Cu _{tet} –S	2,331(4)-2,444(4)
Cu–P	2,197(4)-2,248(5)	Cu– μ_5 –Se	2,391(2)-2,800(3)
Cu– μ_7 –Se	2,343(2)-2,917(2)	Cu– μ_2 –S	2,234(4)-2,241(5)
Cu– μ_3 –S	2,201(4)-2,431(4)	Cu– μ_4 –S	2,288(4)-2,444(4)
Winkel [°]			
Se–Cu _{trig} –Se	90,78(7)-139,25(8)	Se–Cu _{tet} –Se	104,70(8)-107,56(9)
S–Cu _{trig} –Se	104,13(12)-131,67(14)	S–Cu _{trig} –S	100,98(15)-144,46(17)
S–Cu–P	112,15(15)-126,78(17)	Se–Cu–P	107,51(13)-118,04(13)
Cu–Se–Cu	57,54(7)-169,33(7)		

Die Selenatome in Verbindung **9** fungieren entweder als μ_5 - oder μ_7 -Brücken zwischen den Kupferatomen, während die Schwefelatome der S-C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen entweder μ_2 -, μ_3 - oder μ_4 -verbrückend an die Kupferatome koordinieren. In Tabelle 6 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

3.5.3 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_{52}\text{Se}_{20}(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-OSiMe}_3)_{12}(\text{PPh}_3)_{11}]$ (**10**)

Verbindung **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Da außerhalb des Clustermoleküls noch Elektronendichte gefunden wurde, diese aber nicht mit einem befriedigenden Modell verfeinert werden konnte, wurde mit dem SQUEEZE-Algorithmus (PLATON) das freie Volumen zu 5839,8 Å³ berechnet. Dies entspricht etwa dem Platzbedarf von 50 bis 60 DME-Molekülen. Mit Hilfe dieses Algorithmus wurde nun die hkl-Datei dahingehend modifiziert, dass Elektronendichte außerhalb des Clustermoleküls unterdrückt wird.^[84,85]

Verbindung **10** ist aus einem Kupferselenid-Kern aufgebaut der teilweise durch die *p*-S-C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen umhüllt wird. Die Chalkogensubstruktur lässt sich als Anordnung von flächen- und kantenverknüpften Oktaedern beschreiben. Lediglich drei Schwefelatome der S-C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen sind nicht Teil dieser Anordnung. Zwei davon überkappen jeweils eine Selen-Selen-Kante und das Dritte überkappst eine Dreiecksfläche eines Selen-Oktaeders. Die Chalkogensubstruktur zeigt auch einen schichtartigen Aufbau. Dabei sind allerdings nicht alle Schichten parallel zu einander, sondern es sind zweimal drei Schichten, die einen Winkel von 71,2° zueinander haben (Abbildung 16 b). Die oberste Schicht besteht dabei jeweils aus drei Selen- und drei Schwefelatomen, die mittlere jeweils aus sieben Selen- und drei Schwefelatomen und die untere aus jeweils fünf Selenatomen und einem Schwefelatom (Abbildung 16 b). Die drei zueinander parallelen Schichten ordnen sich dabei in der Stapelfolge *ab* an und bilden somit einen Ausschnitt aus einer hexagonal dichtesten Packung. Alternativ lässt sich die Selensubstruktur auch als

zwei ineinander geschobene Antikuboktaeder beschreiben (Abbildung 16c).

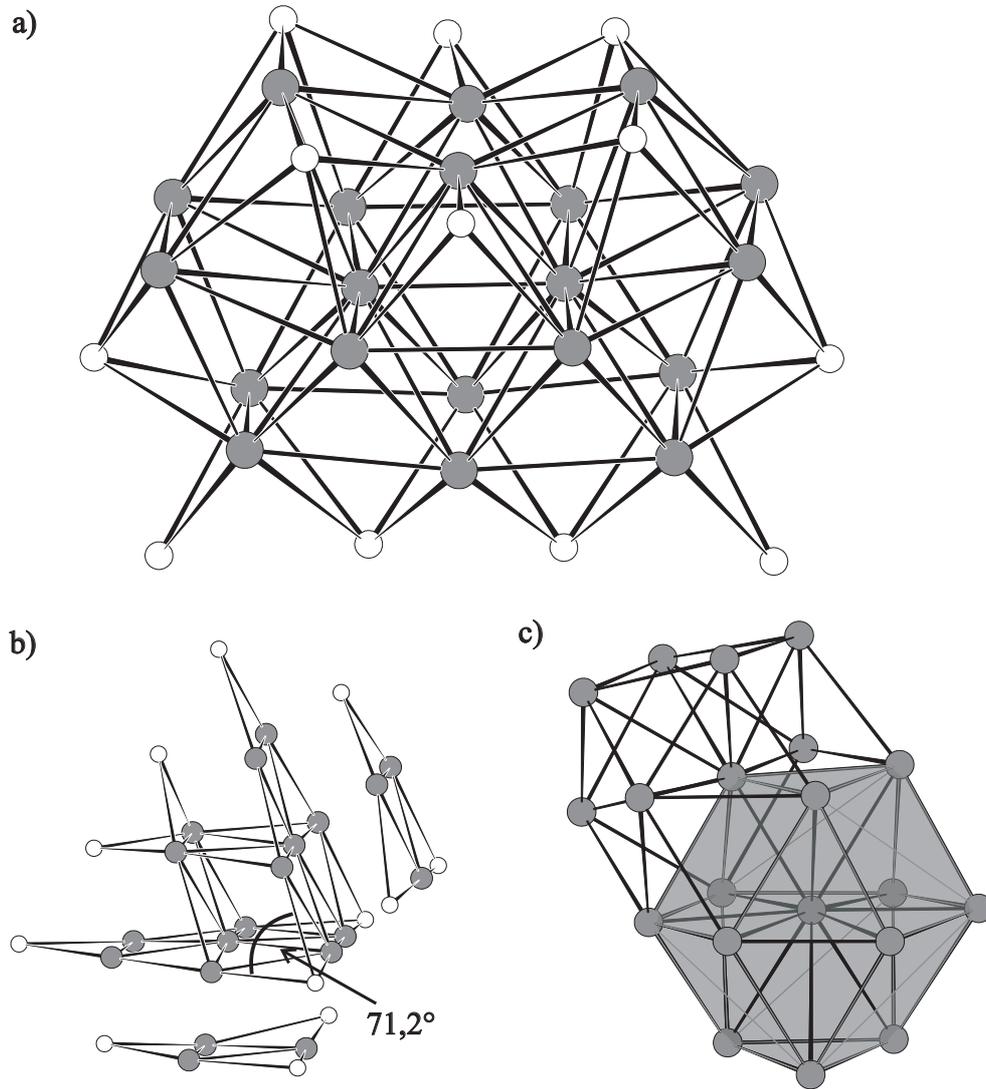


Abbildung 16: a) Die Chalkogensubstruktur von 10 b) Schichten in der Chalkogensubstruktur c) Polyederdarstellung der Selenstruktur (Die einzelnen Darstellungen sind in unterschiedlichen Orientierungen abgebildet).

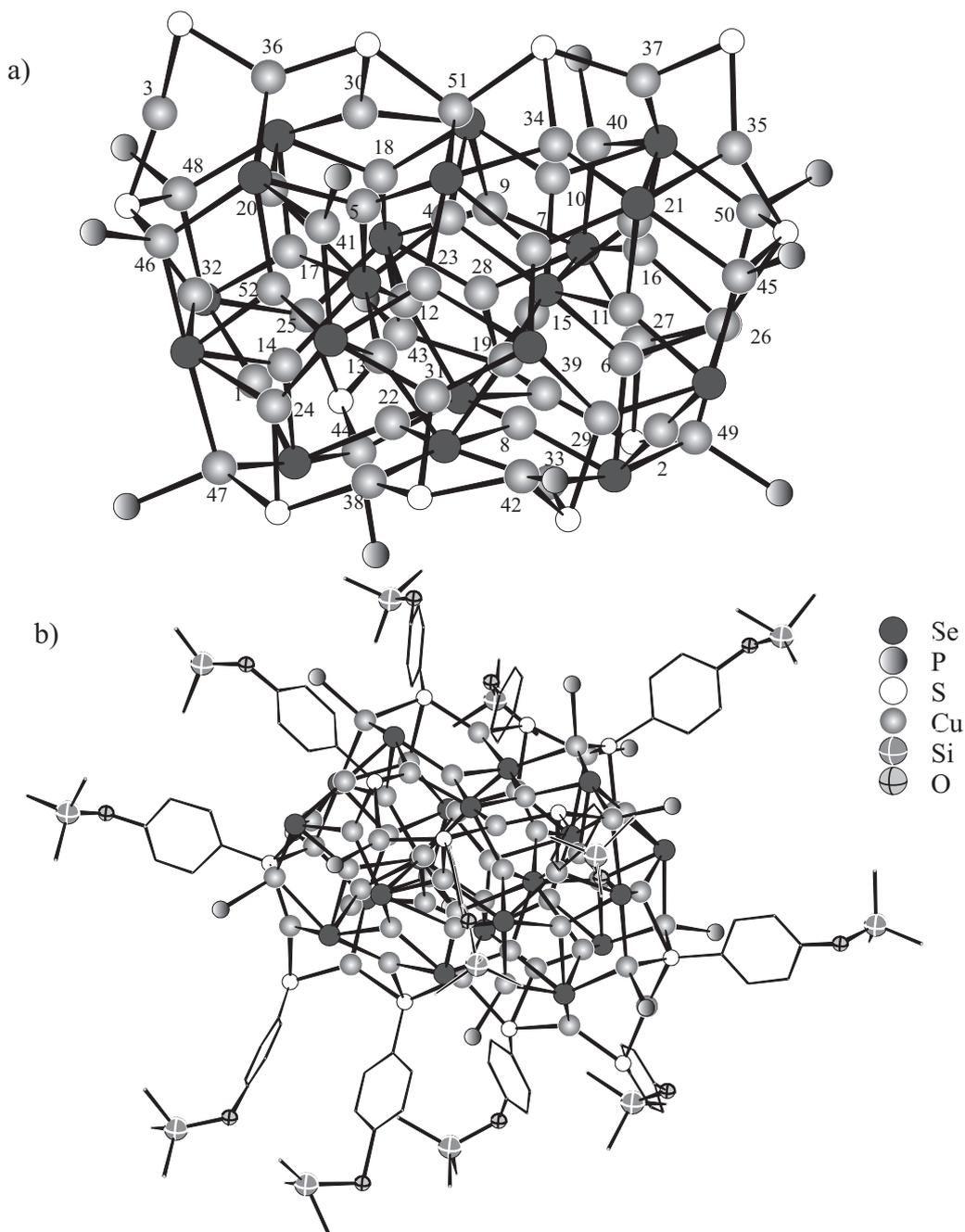


Abbildung 17: Die Molekülstruktur von **10** im Kristall. a) Clusterkern (nur die Kupferatome sind nummeriert) b) Cluster mit Ligandenhülle (Die H-Atome und die Phenylringe der Phosphanliganden wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen).

Die Kupferatome in **10** ordnen sich in verzerrt linearer, verzerrt trigonal planarer

und in verzerrt tetraedrischer Koordination in die Chalkogensubstruktur ein (Abbildung 17). Cu1 und Cu2 liegen dabei in verzerrt linearer Koordination von zwei Selenatomen (Cu–Se: 2,269-2,303 Å) und Cu3 in gleicher Koordination von zwei Schwefelatomen der S-C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen vor (Cu–S: 2,169-2,193 Å). 38 der 52 Kupferatome liegen in verzerrt trigonal planarer Koordinationsgeometrie vor. Dabei sind Cu4-Cu23 von jeweils drei Selenatomen (Cu–Se: 2,315-2,871 Å), Cu24-Cu34 von zwei Selenatomen und einem Schwefelatom (Cu–Se: 2,386-2,562 Å, Cu–S: 2,225-2,450 Å), Cu35-Cu39 von einem Selenatom und zwei Schwefelatomen (Cu–Se: 2,413-2,839 Å, Cu–S: 2,211-2,326 Å) und Cu40-Cu41 von zwei Selenatomen und einem Schwefelatom umgeben (Cu–Se: 2,472-2,489 Å). Neun der elf Kupferatome mit verzerrt tetraedrischen Koordinationsgeometrien binden entweder an zwei Schwefelatome, ein Selen- und ein Phosphoratom (Cu42-Cu43; Cu–Se: 2,864-2,915 Å, Cu–S: 2,267-2,307 Å) oder an zwei Selenatome, ein Schwefel- und ein Phosphoratom (Cu44-Cu50; Cu–Se: 2,427-2,721 Å, Cu–S: 2,234-2,365 Å). Nur Cu51 und Cu52 sind verzerrt tetraedrisch von jeweils vier Chalkogenatomen koordiniert. Cu51 ist dabei von zwei Selen- und zwei Schwefelatomen umgeben (Cu–Se: 2,495-2,554 Å, Cu–S: 2,380-2,385 Å) und Cu52 von vier Selenatomen (Cu–Se: 2,448-2,949 Å). Die Kupfer-Phosphor-Bindungsabstände in **10** liegen zwischen 2,196 und 2,300 Å.

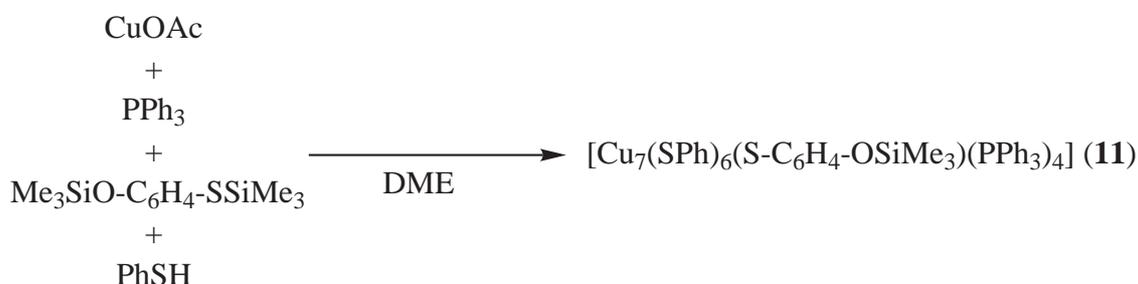
Von den 20 Selenatomen in Verbindung **10** fungieren sechs als μ_5 - und zwölf als μ_6 -Brücken zwischen den Kupferatomen. Von den zwei verbleibenden Selenatomen bindet eines μ_7 -verbrückend und eines μ_8 -verbrückend an die Kupferatome. Die Schwefelatome der S-C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen koordinieren entweder μ_2 -, μ_3 - oder μ_4 -verbrückend an die Kupferatome. In Tabelle 7 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **10** im Kristall.

Abstände [Å]			
Cu _{lin} -Se	2,269(3)-2,304(3)	Cu _{lin} -S	2,169(5)-2,193(7)
Cu _{trig} -Se	2,314(4)-2,872(3)	Cu _{tet} -Se	2,427(5)-2,864(3)
Cu _{trig} -S	2,211(4)-2,497(5)	Cu _{tet} -S	2,234(6)-2,380(4)
Cu-P	2,197(6)-2,300(6)	Cu- μ_5 -Se	2,269(3)-2,591(3)
Cu- μ_6 -Se	2,351(3)-2,871(2)	Cu- μ_7 -Se	2,460(3)-2,799(3)
Cu- μ_8 -Se	2,314(4)-2,949(2)	Cu- μ_2 -S	2,193(7)-2,326(14)
Cu- μ_3 -S	2,211(4)-2,385(5)	Cu- μ_4 -S	2,169(5)-2,497(5)
Winkel [°]			
Se-Cu _{lin} -Se	171,35(11)-177,38(13)	Se-Cu _{trig} -Se	101,13(11)-148,41(16)
Se-Cu _{tet} -Se	107,76(12)-136,78(12)	S-Cu _{tet} -Se	93,74(15)-130,13(19)
S-Cu _{trig} -Se	96,60(16)-136,49(14)	S-Cu _{tet} -S	101,21(18)-108,1(2)
S-Cu _{trig} -S	128,13(18)-146,0(5)	S-Cu _{lin} -S	163,0(3)
S-Cu-P	113,5(2)-127,07(18)	Se-Cu-P	97,3(2)-123,40(17)

3.5.4 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_7(\text{SPh})_6(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OSiMe}_3)(\text{PPh}_3)_4]$ (**11**)

Eine geringe Anzahl an funktionellen Gruppen in der Ligandenhülle erleichtert die Optimierung von Folgereaktionen sowie die Charakterisierung der Reaktionsprodukte, da mit zunehmender Anzahl an funktionellen Gruppen zu befürchten ist, dass die zu testenden Reaktionen wesentlich uneinheitlicher verlaufen. Da die Darstellung bzw. Isolierung kleiner Me_3SiO -funktionalisierte Cluster mit dem bisher angewendeten Synthesekonzept nicht möglich war, mussten andere Reaktionen für die Synthese von Clustern mit einer geringen Anzahl an Me_3SiO -Gruppen, die in hohen Ausbeuten darstellbar sind, untersucht werden.



Schema 14: Reaktion, die zu Verbindung **11** führt.

Die gleichzeitige Verwendung von zwei verschiedenen Arylthiolat-Quellen bei der Reaktion mit CuOAc und tertiären Phosphanen führte dabei zum Erfolg. Die strikte Einhaltung der Mengenverhältnisse war hierbei besonders wichtig, da schon geringe Abweichungen zu anderen Reaktionsprodukten führen, die nicht weiter charakterisiert werden konnten. So führte die Reaktion von CuOAc mit Thiophenol und *O,S*-Bis(trimethylsilyl)-4-mercaptophenol in Anwesenheit von 0,6 Äquivalenten Triphenylphosphan zu Verbindung **11**, die nur eine Me_3SiO -Gruppe in der Ligandenhülle enthält. Dies ist bemerkenswert, da solche Cluster mit verschiedenen Arylthiolatoliganden bisher nicht bekannt waren. In Schema 14 ist die Reaktionsgleichung dargestellt.

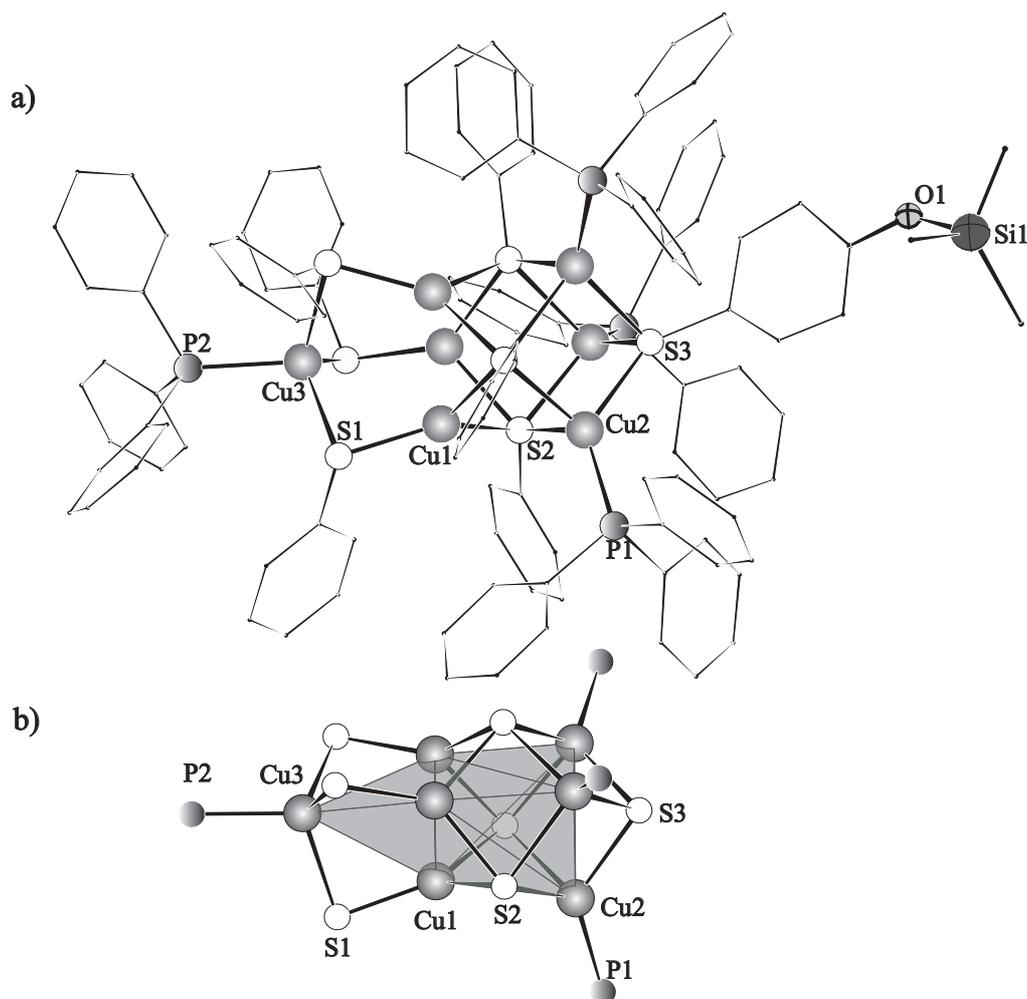


Abbildung 18: Die Molekülstruktur von **11** im Kristall. a) Cluster mit Ligandenhülle (Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen) b) Clusterkern mit Polyeder (nur die Atome der asymmetrischen Einheit sind nummeriert).

Verbindung **11** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R3c$ mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die dreizählige Symmetrieachse verläuft durch Cu3, S3 und P2. Dementsprechend ist die an S3 gebundene *p*-Me₃SiO-Phenylgruppe über drei Position fehlgeordnet. Verbindung **11** enthält sechs Phenylthiolato- und einen *p*-S-C₆H₄-OSiMe₃-Liganden. Die Anordnung der Kupferatome kann man als ein trigonales Prisma beschreiben, wobei ein weiteres Kupferatom eine Dreiecksfläche überkappt. Die Formation lässt sich demzufolge als trigonales Prisma beschreiben,

welches über eine gemeinsame Dreiecksfläche mit einem Tetraeder verknüpft ist. Drei der Phenylthiolatoliganden überbrücken jeweils eine Vierecksfläche des Prismas, die drei weiteren Phenylthiolatoliganden überbrücken jeweils eine Kante des Tetraeders, während das Schwefelatom der *p*-S-C₆H₄-OSiMe₃-Gruppe die verbleibende Dreiecksfläche des Prismas überkappt. Demzufolge sind die Schwefelatome der Thiolatoliganden μ_2 - (S1 und Symmetrieäquivalente), μ_3 - (S3) oder μ_4 -verbrückend (S2 und Symmetrieäquivalente) an die Kupferatome koordiniert.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **11** im Kristall.

Abstände [Å]					
Cu1–S1	2,189(1)	Cu1–S2'	2,324(1)	Cu1–S2	2,338(1)
Cu2–P1	2,208(1)	Cu2–S3	2,353(1)	Cu2–S2'	2,372(1)
Cu2–S2	2,551(1)	Cu3–P2	2,312(2)	Cu3–S1	2,373(1)
Cu3–S1''	2,373(1)	Cu3–S1'	2,373(1)		
Winkel [°]					
S1–Cu1–S2'	125,46(4)	S1–Cu1–S2	137,55(4)	S2'–Cu1–S2	96,91(5)
P1–Cu2–S3	130,70(6)	P1–Cu2–S2'	123,00(4)	S3–Cu2–S2'	94,21(4)
P1–Cu2–S2	118,23(5)	S3–Cu2–S2	89,68(4)	S2'–Cu2–S2	90,17(5)
P2–Cu3–S1	107,16(3)	P2–Cu3–S1''	107,16(3)	S1–Cu3–S1''	111,68(3)
P2–Cu3–S1'	107,16(3)	S1–Cu3–S1'	111,68(3)	S1''–Cu3–S1'	111,68(3)

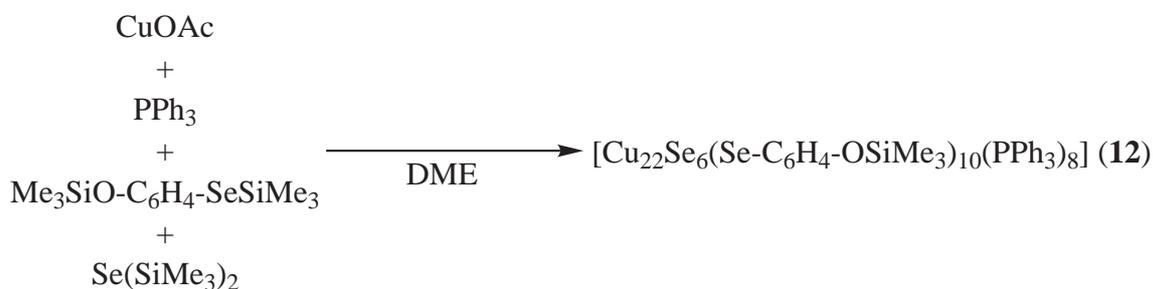
Cu1 und Symmetrieäquivalente sind verzerrt trigonal planar von drei Phenylthiolatoliganden koordiniert, während Cu3 verzerrt tetraedrisch von drei Phenylthiolato- und einem Phosphanliganden koordiniert ist und Cu2 und Symmetrieäquivalente verzerrt tetraedrisch von zwei Phenylthiolato-, einem *p*-S-C₆H₄-OSiMe₃- und einem Phosphanliganden koordiniert sind. Die Kupfer-Schwefel-Abstände der trigonal planar koordinierten Kupferatome sind erwartungsgemäß etwas kürzer (Cu–S: 2,189–2,338 Å), als die der tetraedrisch koordinierten Kupferatome mit Abständen zwischen 2,353 und 2,551 Å. Die Kupfer-Phosphor-Abstände liegen im erwarteten Bindungslängenbereich (Cu–P: 2,208–2,312 Å).

An Verbindung **11** sollte zunächst untersucht werden, ob sich die Silicium-Sauerstoff-

Bindung spalten lässt und welchen Einfluss die dabei verwendeten Substrate auf den Clusterkern haben. Zu diesem Zweck wurde **11** in THF oder DME gelöst und bei tiefen Temperaturen mit Fluoridreagenzien versetzt. Im Falle der Alkalimetallfluoride mit den entsprechenden Kronenethern konnte keine Reaktion beobachtet werden. Bei Verwendung des gut löslichen Tetrabutylammoniumfluorids (1 molare Lösung in THF) bildet sich innerhalb von 10 bis 15 min ein im Vergleich zur Ausgangsverbindung farblich unveränderter Niederschlag. Dieser geht wieder in Lösung durch Zugabe von wenigen mL MeOH. Das Reaktionsprodukt dabei in einkristalliner Form zu erhalten, war leider nicht möglich. Auch die ESI- und MALDI-Massenspektrum dieser Lösung ließen keine Aussage über die gebildete Spezies zu.

Da Verbindung **11** bei Anregung mit ultraviolettem Licht fluoresziert, wurden die optischen Eigenschaften von **11** untersucht. Diese werden in Kapitel 3.7.2 diskutiert und mit denen von anderen Verbindungen verglichen.

3.5.5 Molekülstruktur von $[Cu_{22}Se_6(p-Se-C_6H_4-OSiMe_3)_{10}(PPh_3)_8]$ (**12**)



Schema 15: Reaktion, die zu Verbindung **12** führt.

Bei Verwendung von *O,Se*-Bis(trimethylsilyl)-4-selenophenol (**2**) statt des bisher eingesetzten *O,S*-Bis(trimethylsilyl)-4-mercaptophenol für die Clustersynthese führte die Reaktion mit CuOAc in Anwesenheit von Triphenylphosphan zu Verbindung **12**. Neben Metallchalkogenidclustern mit Alkylresten am Selen sind bisher nur wenige Vertreter mit substituierten Phenylselenatoliganden bekannt. Diese Cluster bzw. Komplexe enthielten meist alkyl-,^[86–106] phenyl-^[107] oder halogensubstitu-

ierte^[108–114] Phenylselenatoliganden. In Schema 15 ist die Reaktionsgleichung der Umsetzung dargestellt.

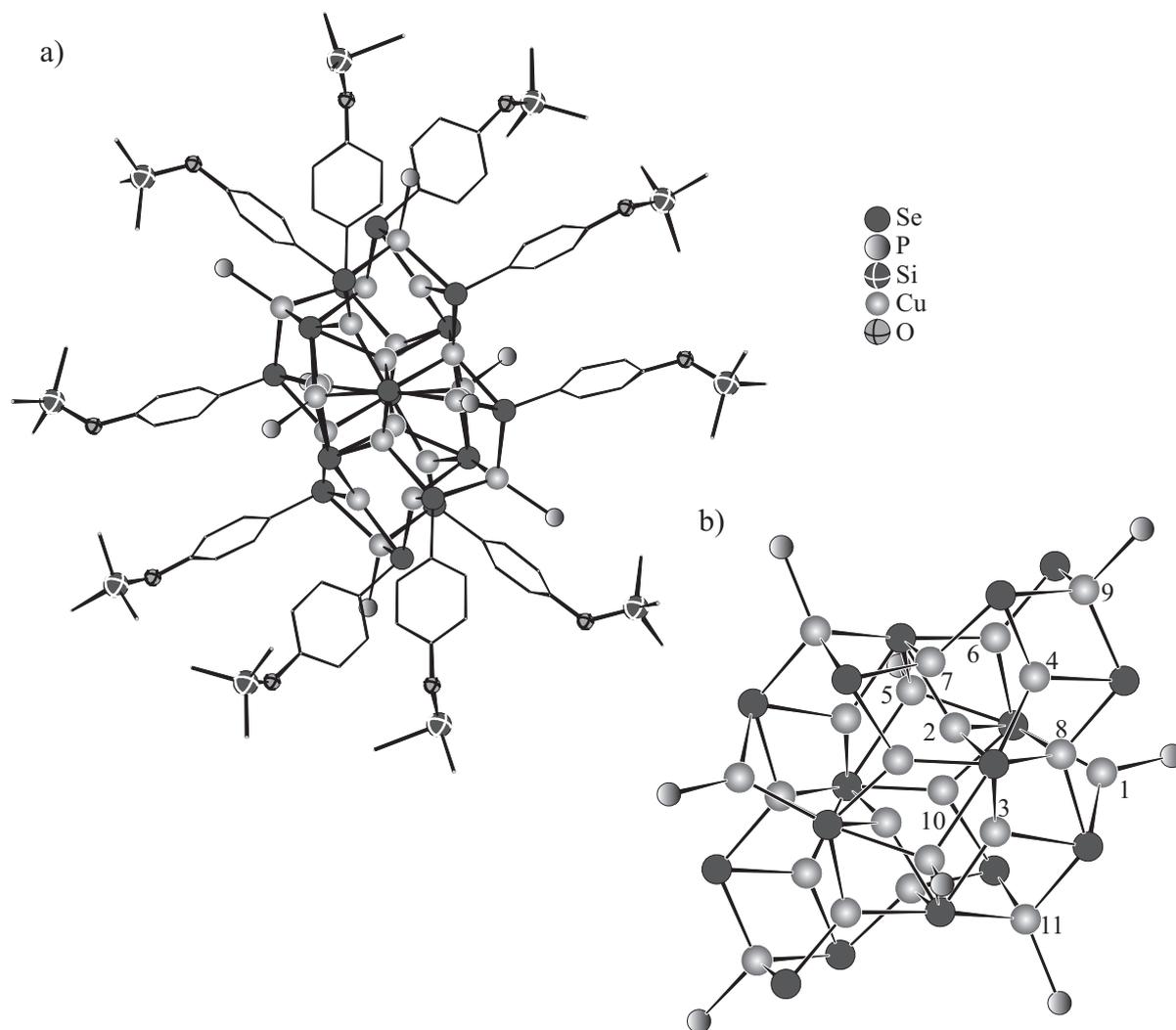


Abbildung 19: Die Molekülstruktur von **12** im Kristall. a) Cluster mit den Se-C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen (Die H-Atome und die Phenylringe der Phosphanliganden wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen) b) Clusterkern (nur die Kupferatome der asymmetrischen Einheit sind nummeriert).

Der Cluster **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weitere Lösungsmittelmoleküle konnten nicht verfeinert werden. Das freie Volumen entspricht mit $1006,8 \text{ \AA}^3$ allerdings etwa dem

Platzbedarf von zehn DME-Molekülen. In Abbildung 19 ist links die Molekülstruktur von **12** mit den Se-C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen und rechts das Schweratomgerüst dargestellt.

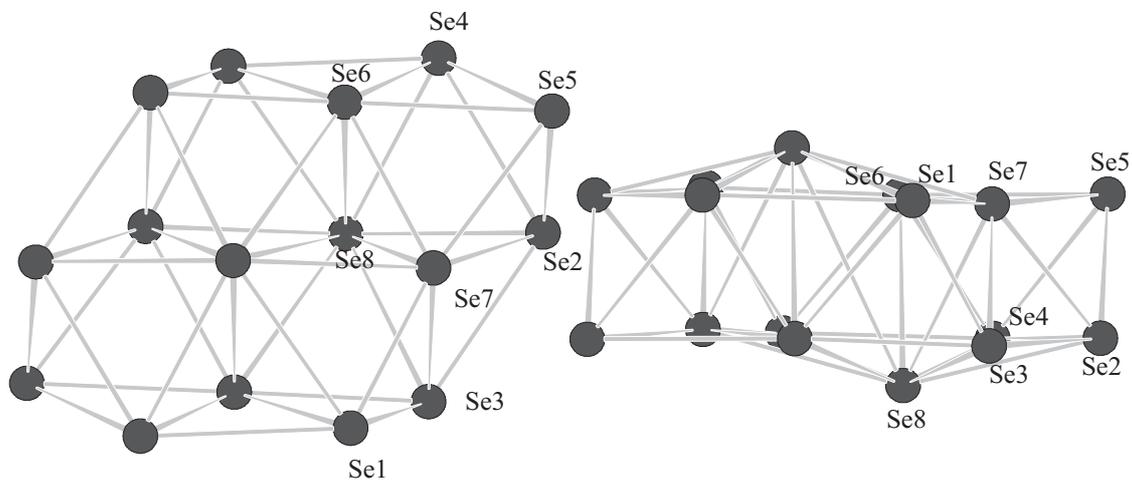


Abbildung 20: Die Chalkogensubstruktur von **12** in zwei zueinander um 90° gedrehten Projektionen.

Im Vergleich zu [Cu₂₂Se₆(*p*-S-C₆H₄-OSiMe₃)₁₀(PPh₃)₈] (**8**) besteht der Kern von Verbindung **12** nur aus Kupfer- und Selenatomen. Trotzdem ist der Kern von Verbindung **8** sehr ähnlich aufgebaut wie in **12**. So liegen die Selenatome, welche die Chalkogensubstruktur bilden, ebenfalls in Form zweier hexagonaler Schichten vor und können somit als ein kleiner Ausschnitt einer hexagonal dichtesten Packung betrachtet werden. 14 der 22 Kupferatome sind dabei mit verzerrt trigonal planarer Koordinationsgeometrie in das Selenetzwerk eingebaut, während die übrigen acht Kupferatome verzerrt tetraedrisch koordiniert vorliegen. Cu₂, Cu₃, Cu₄, Cu₆, Cu₇, Cu₁₀ und deren Symmetrieäquivalente sind dabei verzerrt trigonal planar von drei Selenatomen umgeben (Cu–Se: 2,311–2,637 Å). Zudem liegen noch Cu₁ und Cu₁' in gleicher Koordinationsgeometrie von zwei Selenatomen und einem Phosphoratom vor (Cu–Se: 2,320–2,486 Å). Im Vergleich zu Verbindung **8** sind zwei der Kupferatome, die nur von Chalkogenatomen umgeben sind, verzerrt tetraedrisch anstatt trigonal planar koordiniert (Cu₈ und Cu₈'; Cu–Se: 2,403–2,758 Å). Die verbleibenden

sechs Kupferatome liegen in verzerrt tetraedrischer Koordination umgeben von drei Selenatomen und einem Phosphoratom der Triphenylphosphanliganden vor (Cu5, Cu9, Cu11 und Symmetrieäquivalente; Cu–Se: 2,433–2,840 Å).

Die Kupferatome in Verbindung **12** sind über μ_2 -, μ_3 - und μ_4 -verbrückende Selenatome der Se-C₆H₄-OSiMe₃-Liganden, sowie über μ_6 - und μ_7 -verbrückende Selenidoliganden miteinander verbunden. Anders als in **8** sind jedoch die Orientierungen der Se-C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen um den Clusterkern. In Abbildung 21 sind die Schweratomgerüste mit C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen einander gegenüber gestellt. Man erkennt, dass sich die beiden Verbindungen zum einen in der Orientierung einiger Trimethylsilylgruppen unterscheiden. Zum anderen sind aber auch die Lagen einiger C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen unterschiedlich.

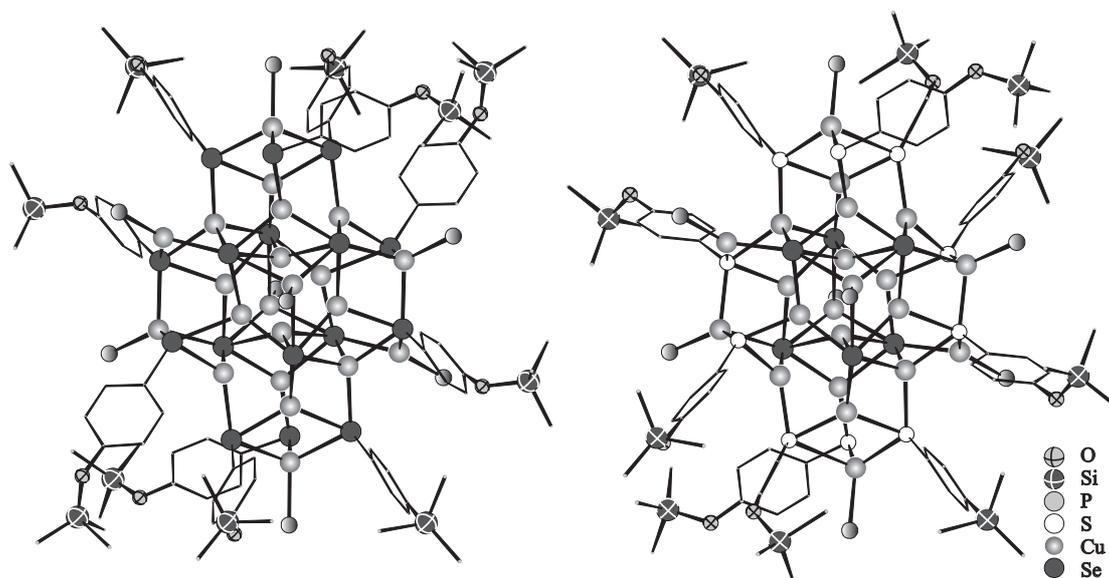
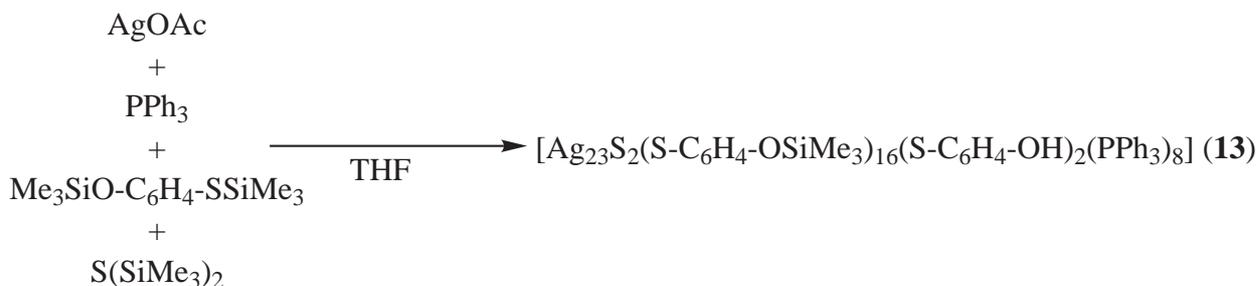
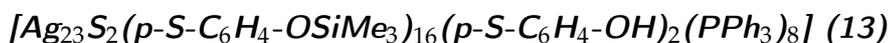


Abbildung 21: Orientierungen der E-C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen von **12** (links) und **8** (rechts) im Kristall. (E = S, Se; die H-Atome und die Phenylringe der Phosphanliganden wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen).

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **12** im Kristall.

Abstände [Å]			
Cu _{trig} -Se	2,311(1)-2,637(1)	Cu _{tet} -Se	2,403(1)-2,840(1)
Cu-P	2,217(2)-2,237(3)	Cu-μ ₆ -Se	2,320(2)-2,840(1)
Cu-μ ₄ -SeR	2,433(2)-2,637(1)	Cu-μ ₃ -SeR	2,403(1)-2,590(1)
Cu-μ ₂ -SeR	2,311(1)-2,452(1)		
Winkel [°]			
Se-Cu _{trig} -Se	99,96(4)-134,47(5)	Se-Cu _{tet} -Se	94,76(5)-124,24(5)
Se-Cu-P	101,86(7)-139,09(14)	Cu-μ ₃ -Se-Cu	57,07(4)-164,22(4)

3.5.6 Molekülstruktur von

**Schema 16:** Reaktion, die zu Verbindung **13** führt.

Die Reaktion von Silbersalzen des Typs AgOR (R = Ac, OC-C₆H₅) mit Me₃SiS-C₆H₄-OSiMe₃ sollte ebenfalls zur Bildung von Me₃SiO-funktionalisierten Silberchalkogenidclustern führen. Auch hier stellte sich heraus, dass ohne Verwendung von S(SiMe₃)₂ oder Se(SiMe₃)₂ nur hochviskose Flüssigkeiten als Reaktionsprodukte isoliert werden können. Durch die Reaktion von AgOAc mit Me₃SiS-C₆H₄-OSiMe₃ und S(SiMe₃)₂ in Anwesenheit von Triphenylphosphan konnte Verbindung **13** erhalten werden (Schema 16).

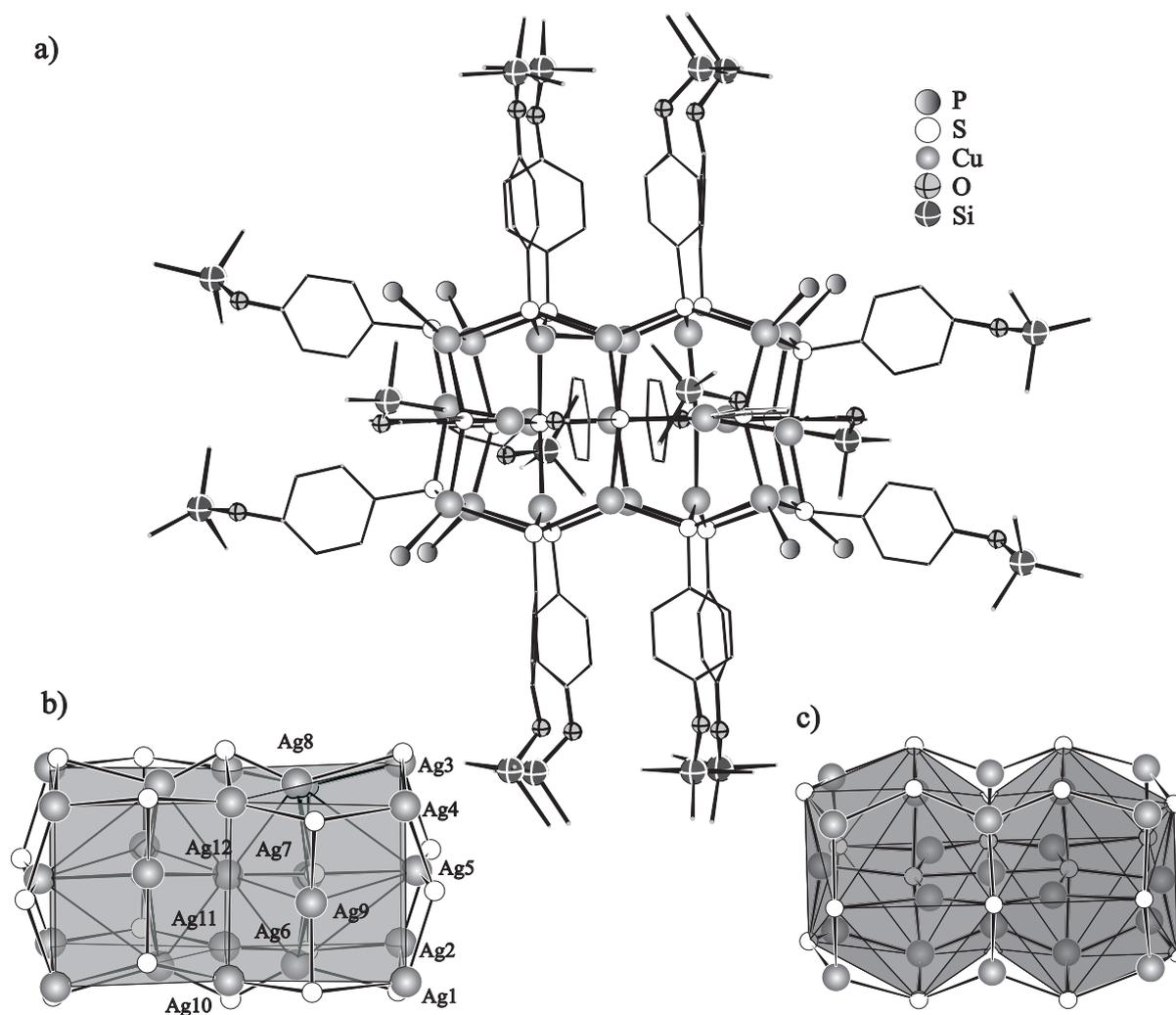


Abbildung 22: Die Molekülstruktur von **13** im Kristall a) Cluster mit S-C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen (Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen) b) Clusterkern mit Polyeder der Silberatome (nur die Silberatome der asymmetrischen Einheit sind nummeriert) c) Clusterkern mit Polyeder der Schwefelatome.

Verbindung **13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weiterhin findet man zwei mitkristallisierte Lösungsmittelmoleküle (THF) pro Formeleinheit. Der Kern von **13** besteht aus 23 Silber- und 20 Schwefelatomen. Zwölf Silberatome ordnen sich dabei wie zwei flächenverknüpfte Würfel an, während die verbleibenden elf Silberatome auf den

zehn äußeren Flächen und auf der gemeinsamen Fläche der beiden Würfel lokalisiert sind. Von den 20 Schwefelatomen befinden sich die 18 der Thiolatgruppen über den äußeren Kanten der beiden Würfel und die verbleibenden zwei in den beiden Würfelmitten.

In der Literatur sind einige aus 14 Silberatomen aufgebaute Cluster bekannt, deren Silberatome einen flächenzentrierten Würfel bilden. Zwölf Schwefelatome sind dabei ähnlich wie in **13** über den Kanten des Würfels lokalisiert und bilden damit ihrerseits einen Ikosaeder. **13** lässt sich als Dimer solcher Ag_{14} -Verbindungen auffassen.

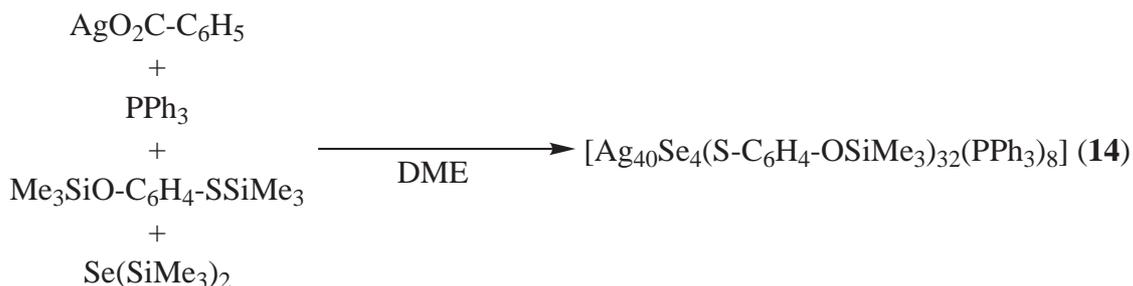
Bei der Strukturanalyse von **13** war es für zwei Thiolatgruppen nicht möglich Trimethylsilylgruppen an den Sauerstoffatomen mit einem akzeptablen Modell zu verfeinern. Es wurden zwar geringe Elektronendichten in der Nähe dieser Sauerstoffatome gefunden, trotzdem ist es fraglich, ob Trimethylsilylgruppen an diese Sauerstoffatome gebunden sind. Zudem wäre der Cluster in **13** einfach positiv geladen, wenn alle Thiolatgruppen silylgeschützt wären und alle Silberatome in Oxidationsstufe +1 vorlägen. Da Lösungsmittelmoleküle verfeinert werden konnten, es aber keine Anzeichen für ein entsprechendes Gegenion gab, erscheint diese Lösung recht unwahrscheinlich. Eine plausible Erklärung wäre, dass ein Silberatom in der Oxidationsstufe 0 vorliegt, zumal sich das Silberatom auf der gemeinsamen Fläche der beiden Würfel (Ag_{12}) durch seine besondere Lage auszeichnet. Andererseits würde man, wenn eine der zwei Gruppen in protonierter Form vorläge, einen ungeladenen Cluster erhalten.

Die Silberatome auf den Ecken des aus den zwei Würfeln gebildeten Quaders liegen in verzerrt tetraedrischer Koordination von drei Thiolato- und einem Triphenylphosphanliganden vor ($\text{Ag}_1\text{-Ag}_4$ und Symmetrieäquivalente; Ag-S : 2,538-2,793 Å), während die vier Silberatome, welche die gemeinsame Fläche bilden, und die auf den Kanten lokalisierten Silberatome verzerrt trigonal planar von drei Schwefelatomen umgeben sind ($\text{Ag}_5\text{-Ag}_{11}$ und Symmetrieäquivalente; Ag-S : 2,406-2,787 Å). Einzig Ag_{12} liegt in linearer Koordinationsgeometrie von zwei Schwefelatomen vor (Ag-S : 2,134-2,554 Å). Die zwei Schwefelatome im Inneren des Clusterkerns fungie-

ren als μ_6 -Brücken zwischen den Silberatomen. Zwei Thiolatgruppen binden in **13** μ_4 -verbrückend an die Silberatome, die verbleibenden dagegen nur μ_3 -verbrückend. Die Silber-Phosphor-Abstände liegen mit 2,447-2,476 Å im erwarteten Bereich.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **13** im Kristall.

Abstände [Å]			
Ag _{lin} -S	2,134(10)-2,554(10)	Ag _{trig} -S	2,406(7)-2,787(5)
Ag _{tet} -S	2,538(8)-2,793(9)	Ag-P	2,447(6)-2,476(4)
Ag- μ_3 -S	2,406(7)-2,793(9)	Ag- μ_4 -S	2,586(8)- 2,653(7)
Ag- μ_6 -S	2,134(10)-2,787(5)		
Winkel [°]			
S-Ag _{lin} -S	177,4(8)	S-Ag _{trig} -S	89,58(16)-159,4(2)
S-Ag _{tet} -S	85,87(17)-123,1(2)	S-Ag-P	100,2(2)-120,25(17)
Ag-S-Ag	71,88(13)-168,4(5)		

3.5.7 Molekülstruktur von $[Ag_{40}Se_4(p-S-C_6H_4-OSiMe_3)_{32}(PPh_3)_8]$ (**14**)Schema 17: Reaktion, die zu Verbindung **14** führt.

Ähnlich wie die Reaktion zu **13** führte die Reaktion von Silberbenzoat mit $Me_3SiS-C_6H_4-OSiMe_3$ und $Se(SiMe_3)_2$ in Anwesenheit von Triphenylphosphan in verhältnismäßig hohen Ausbeute zu Verbindung **14** (Schema 17).

Verbindung **14** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P\bar{4}2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Bei der Strukturlösung konnten zudem drei Lösungsmittelmoleküle (DME) pro Formeleinheit lokalisiert werden. Durch den aus 40 Silberatomen aufgebauten diskusförmigen Cluster verläuft die vierzählige Inversionsachse. Die Chalkogensubstruktur (Abbildung 23) des Clusters lässt keine schichtartige hexagonale Struktur, wie sie zum Teil in anderen Silber- und Kupferselenid-Clustern beobachtet wird, erkennen.^[39,60,67] Dagegen fällt auf, dass der Cluster nicht planar, sondern gekrümmt ist. Das zentrale Strukturelement der Chalkogenteilstruktur ist ein gefalteter Selen-Vierring ($\angle = 154,19^\circ$), der vollständig von einer Schale aus den 32 Schwefelatomen der $S-C_6H_4-OSiMe_3$ -Gruppen umgeben wird.

Die 40 Silberatome mit verzerrt linearer, verzerrt trigonal planarer und mit verzerrt tetraedrischer Koordinationsgeometrie besetzen die Lücken des Chalkogenteilgitters (Abbildung 24).

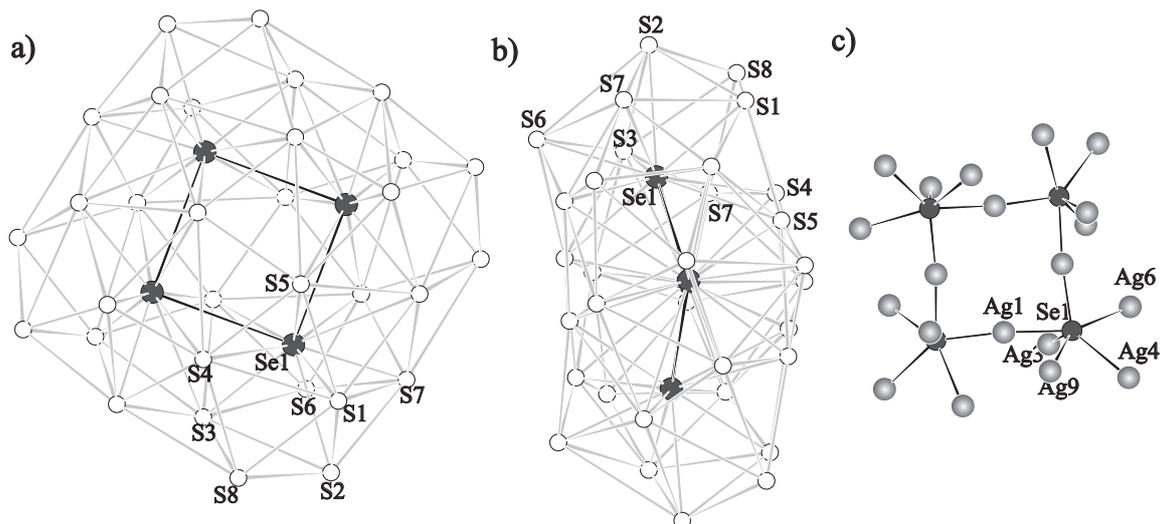


Abbildung 23: a) Chalkogensubstruktur von 14 b) um 90° gedrehte Projektion der Chalkogensubstruktur c) Selenstruktur mit daran gebundenen Silberatomen.

Ag1 und dessen Symmetrieäquivalente sind verzerrt linear von jeweils zwei Selenatomen koordiniert (Ag–Se: 2,476 Å). Die 16 weiteren Silberatome, die an Selenatome binden (Ag3, Ag4, Ag6, Ag9 und Symmetrieäquivalente), sind verzerrt tetraedrisch von jeweils drei Schwefelatomen und einem Selenatom umgeben, wobei hier die Silber-Selen-Bindungsabstände deutlich länger sind als die der linear koordinierten Silberatome (Ag–Se: 2,737–2,962 Å, Ag–S: 2,443–2,828 Å). Damit ergibt sich für die Selenatome eine μ_6 -verbrückende Koordination an die Silberatome. 12 weitere Silberatome (Ag2, Ag7, Ag8 und Symmetrieäquivalente) sind verzerrt trigonal planar von jeweils drei Schwefelatomen der S-C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen koordiniert (Ag–S: 2,441–2,907 Å). Die verbleibenden acht Silberatome sind neben Schwefelatomen noch zusätzlich von jeweils einem Triphenylphosphanliganden koordiniert. So liegen Ag5 und dessen Symmetrieäquivalente in verzerrt tetraedrischer Koordination (Ag–S: 2,522–2,685 Å) und Ag10 und dessen Symmetrieäquivalente in verzerrt trigonal planarer Koordination vor (Ag–S: 2,569–2,572 Å). Die Silber-Phosphor-Bindungsabstände liegen im erwarteten Bindungslängenbereich (Ag–P: 2,422 Å).

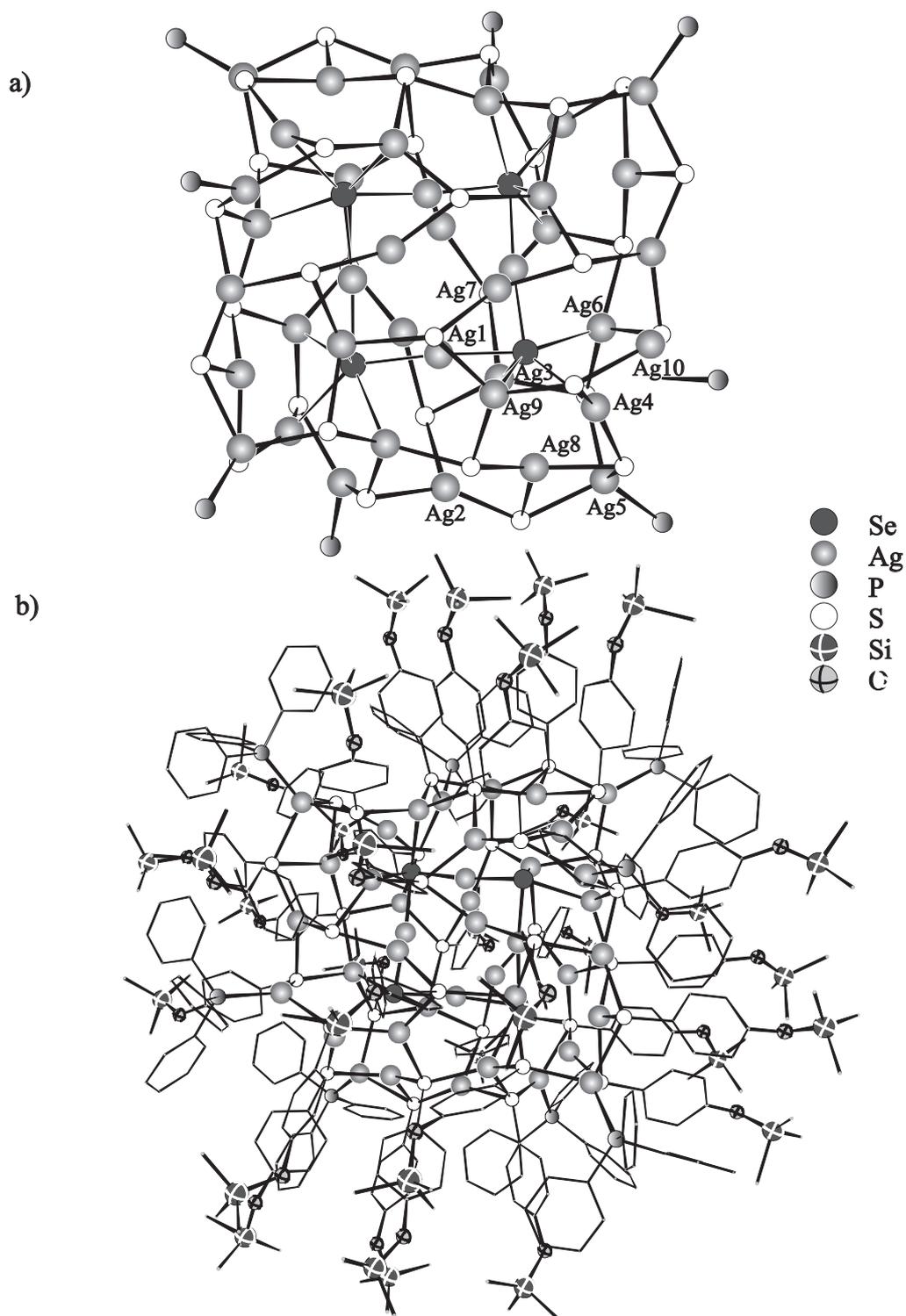


Abbildung 24: Die Molekülstruktur von **14** im Kristall a) Clusterkern ohne organische Hülle (nur die Silberatome der asymmetrischen Einheit sind nummeriert) b) Cluster mit organischer Hülle (Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen).

Die Schwefelatome der S-C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen binden entweder μ_4 -verbrückend (S5, S7 und Symmetrieäquivalente) oder μ_3 -verbrückend an die Silberatome (S1–S4, S6, S8 und Symmetrieäquivalente).

Bei Verbindung **14** handelt es sich, wie bei einigen zuvor schon diskutierten Kupferverbindungen, um einen Core-Shell-Cluster, der aus einem Silberselenidkern und einer Silbersulfidhülle aufgebaut ist. Bisher sind für Silberchalkogenid-Cluster nur wenige solcher Verbindungen bekannt. Die einzigen Beispiele sind die von *Chitzas et al.* beschriebenen Cluster [Ag₇₆Se₁₃(*p*-S-C₆H₄-NMe₂)₅₀(PPh₃)_{6,5}] und [Ag₈₈Se₁₂(*p*-S-C₆H₄-NMe₂)₆₃(PPh₃)₆].^[67] Die zweitgenannte Verbindung hat wie **14** ebenfalls eine gekrümmte Struktur.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **14** im Kristall.

Abstände [Å]			
Ag _{lin} -Se	2,476(1)-2,476(1)	Ag _{tet} -Se	2,737(1)-2,963(1)
Ag _{trig} -S	2,441(1)-2,907(2)	Ag _{tet} -S	2,443(1)-2,954(1)
Ag-P	2,422(1)-2,422(2)	Ag- μ_4 -S	2,531(1)-2,954(1)
Ag- μ_3 -S	2,441(1)-2,685(2)		
Winkel [°]			
Se-Ag _{lin} -Se	174,45(2)	S-Ag _{tet} -Se	84,44(3)-131,98(4)
S-Ag _{trig} -S	93,72(4)-149,31(5)	S-Ag _{tet} -S	93,41(4)-148,66(5)
S-Ag-P	115,59(5)-123,54(5)	Ag-Se-Ag	65,220(18)-146,48(2)

3.6 OH-funktionalisierte Cluster

Die Reaktion von Münzmetallsalzen mit HS-C₆H₄-OH in Anwesenheit tertiärer Phosphane führt in den meisten Fällen zu schwer löslichen Verbindungen, welche bisher nicht strukturell charakterisiert werden konnten. Da diese Verbindungen stets nach sehr kurzer Zeit quantitativ anfallen und in gängigen organischen Lösungsmitteln nicht wieder löslich sind, ist anzunehmen, dass es sich dabei um polymere Substanzen handelt, in denen das S-C₆H₄-O-Dianion als verbrückender Ligand fungiert. Aus diesem Grund wurde zunächst auch das silylgeschützte Edukt Me₃SiS-C₆H₄-OSiMe₃ für die Clustersynthese verwendet. Zudem sollte zu erwarten sein, dass es bei Einsatz von HS-C₆H₄-OH und weiterer Chalkogenquellen, wie S(SiMe₃)₂ oder Se(SiMe₃)₂ zur Silylierung des Phenolatsauerstoffs kommt.



Schema 18: Reaktion, die zu Verbindung **15** führt.

Setzt man jedoch AgOAc mit HS-C₆H₄-OH in Anwesenheit von zwei Äquivalenten Triethylphosphan um, so erhält man Verbindung **15** (Schema 18). Bisher wurden nur wenige ein- und zweikernige Komplexe mit diesem Liganden beschrieben. Dazu zählen die einkernigen Zinkkomplexe [Zn(S-C₆H₄-OH)₂(bpy)],^[115] [Zn(S-C₆H₄-OH)₂(phen)],^[115] [Zn(S-C₆H₄-OH)₂(tmeda)],^[115] und [Zn(S-C₆H₄-OH)(tp)]^[116] (bpy = 2,2'-Bipyridin, phen = 1,10-Phenanthrolin, tmeda = tetramethylethyldiamin, tp = Hydrotris((3-methyl-5-phenyl)pyrazolyl)borate), sowie die zweikernigen Komplexe [Fe₂(CO)₆(S-C₆H₄-OH)₂],^[117] [Ru₂(C₅Me₅)₂(S-C₆H₄-OH)₃]Cl,^[118] und [(C₆Me₆)₂Ru₂(S-C₆H₄-OH)(PPh₂)(H)]BF₄.^[119] Zudem konnte der heterobimetallische Komplex (Et₄N)₂[MoS₄Cu₂(S-C₆H₄-OH)₂] strukturell charakterisiert werden.^[120] Alle diese Komplexe haben gemeinsam, dass das Sauerstoffatom des Liganden protoniert und nicht koordinierend vorliegt.

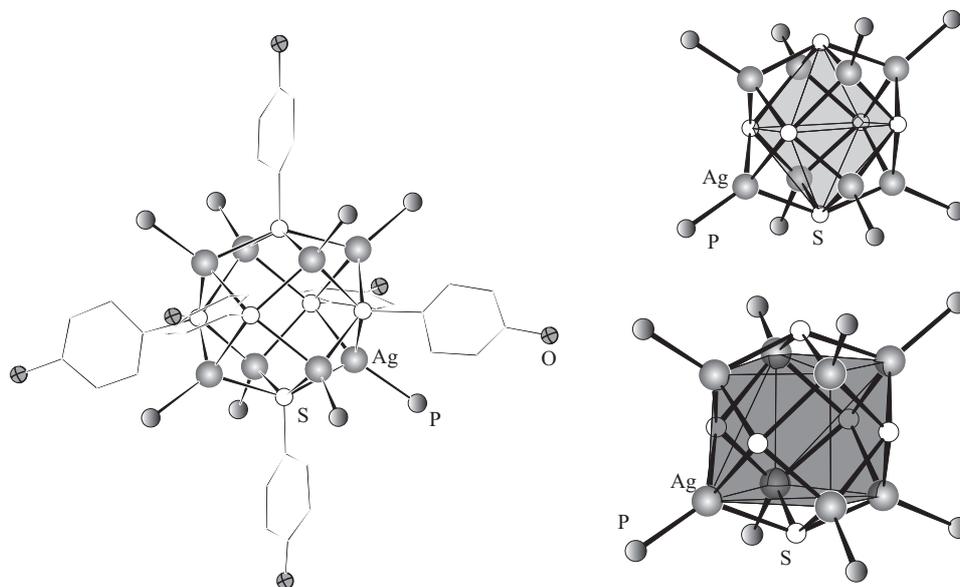
3.6.1 Kristallstruktur von $[Ag_8(p-S-C_6H_4-OH)_6(PEt_3)_8](OAc)_2$ (**15**)

Abbildung 25: Die Molekülstruktur des Dikations in **15** im Kristall (Die H-Atome und die Phenylringe der Phosphanliganden wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen).

Verbindung **15** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zweieinhalb je zweifach positiv geladenen Clustermolekülen in der asymmetrischen Einheit und mit zehn Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weiterhin findet man vier nicht koordinierte THF-Moleküle sowie zwei Acetat-Gegenionen pro Formeleinheit. Da sich die kristallographisch unabhängigen Clustermoleküle in ihren Bindungsparametern nur unwesentlich unterscheiden, wird auf die Darstellung und Diskussion der weiteren Moleküle verzichtet.

Das Dikation in Verbindung **15** lässt sich als ein Würfel aus acht Silberatomen beschreiben, in dem die sechs $S-C_6H_4-OH$ -Gruppen über den Würfelflächen die Silberatome verbrücken. Diese Schwefelatome bilden ihrerseits ein Oktaeder, wobei jedes Silberatom über einer der acht Dreiecksflächen lokalisiert ist und somit an drei $S-C_6H_4-OH$ -Liganden und einen Triethylphosphanliganden bindet. Dementsprechend fungieren die Schwefelatome der $S-C_6H_4-OH$ -Gruppen als μ_4 -Brücken zwischen den Silberatomen.

Ein ähnliches Strukturmotiv wie in **15** findet man in dem Mineral Pentlandit ((Fe,Ni)₉S₈) mit der allgemeinen Zusammensetzung M_{6/6}[M₈S₆]S_{8/4}.^[121,122] In diesem bilden acht Metallatome ebenfalls einen Würfel über dessen Flächen die Schwefelatome lokalisiert sind. Anders als in **15** bindet an jedes Metallatom des Würfels ein weiteres Schwefelatom anstelle eines Phosphanliganden. Diese Schwefelatome verbücken jeweils vier [M₈S₆]-Einheiten in einer tetraedrischen Umgebung miteinander. Zudem binden noch Metallatome an die über den Flächen lokalisierten Schwefelatome und verbinden in oktaedrischen Koordinationsgeometrien jeweils sechs [M₈S₆]-Einheiten miteinander.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **15** im Kristall.

Abstände [Å]					
Ag1–S3	2,601(5)	Ag1–S5	2,733(5)	Ag1–S1	2,811(5)
Ag2–S1	2,695(6)	Ag2–S4	2,729(5)	Ag2–S2	2,739(6)
Ag3–S1	2,607(5)	Ag3–S5	2,670(6)	Ag3–S2	2,702(6)
Ag4–S4	2,611(5)	Ag4–S6	2,698(5)	Ag4–S3	2,720(5)
Ag5–S6	2,672(5)	Ag5–S2	2,679(5)	Ag5–S4	2,811(5)
Ag6–S6	2,618(5)	Ag6–S3	2,648(5)	Ag6–S5	2,709(5)
Ag7–S4	2,654(5)	Ag7–S1	2,667(5)	Ag7–S3	2,684(5)
Ag8–S5	2,548(6)	Ag8–S6	2,635(6)	Ag8–S2	2,807(6)
Ag–P	2,393(6)-2,450(6)				
Winkel [°]					
S–Ag–S	84,19(15)-97,37(15)		S–Ag–P	110,6(2)-134,3(2)	

Die Silber-Schwefel-Bindungsabstände variieren dabei zwischen 2,548 und 2,811 Å, während die Silber-Phosphor-Abstände zwischen 2,393 und 2,450 Å liegen. Auffällig hingegen ist die Lage der verfeinerten Acetatanionen in der Kristallstruktur. Diese befinden sich alle in räumlicher Nähe zu den Phenolatsauerstoffatomen der S-C₆H₄-OH-Gruppen. Obwohl teilweise Elektronendichte in der Nähe der Sauerstoff-Sauerstoff-Achsen gefunden wurde, konnte diese nicht mit einem chemisch sinnvollen Modell als Wasserstoffatome frei verfeinert werden. Die Abstände von 2,556 bis 2,635 Å zwischen den Sauerstoffatomen der Acetat- und

der Phenolatgruppen sprechen allerdings eindeutig für das Vorhandensein von Wasserstoffbrückenbindungen. Gemäß der Klassifizierung von *Jeffrey* liegen die O–O-Abstände sogar im Bereich für starke bis mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen, die stark kovalente Bindungsanteile besitzen.^[123,124] Diese Aussage lässt sich durch die Schwingungsfrequenzen der O–H-Streckschwingung (ν_{O-H}) überprüfen, da diese mit zunehmender Stärke der Wasserstoffbrückenbindung zu tieferen Wellenzahlen verschoben werden. Zudem existiert eine Korrelation zwischen O–O-Abstand (d) und der Frequenz der O–H-Streckschwingung. Die folgende Gleichung gibt den empirisch ermittelten Zusammenhang wieder.^[125,126]

$$\nu = A - B \cdot \exp\left(-\frac{d}{C}\right)$$

$$\text{mit } A = 3589\text{cm}^{-1} \quad B = 331 \cdot 10^9 \quad C = 0,1315$$

Demnach sollten die Frequenzen der O–H-Streckschwingung für die gemessenen O–O-Abstände zwischen 2391 und 2932 cm^{-1} zu finden sein. Im IR-Spektrum von Verbindung **15** beobachtet man in der Tat ein breites Signal zwischen 2400 und 3000 cm^{-1} , das in mehrere Banden aufspaltet.

Die Acetatanionen in **15** ordnen sich dabei so an, dass ein Sauerstoffatom (O18, O18–O_{ph}: 2,629–2,635 Å) zu zwei verschiedenen Sauerstoffatomen der Phenolatgruppen Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet, während das zweite Sauerstoffatom (O19, O19–O1: 2,556 Å) nur über eine Wasserstoffbrücke mit dem Cluster verbunden ist. Jedes Acetatanion verbindet damit drei verschiedene Clustermoleküle über Wasserstoffbrücken miteinander. Die Anordnung im Kristall lässt sich demzufolge auch als dreidimensionales Netzwerk aus [Ag₈(*p*-S-C₆H₄-OH)₆(PEt₃)₈]-Kationen und Acetatanionen beschreiben, die über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind. Abbildung 26 zeigt das Modell der Wasserstoffbrückenbindungen in **15**.

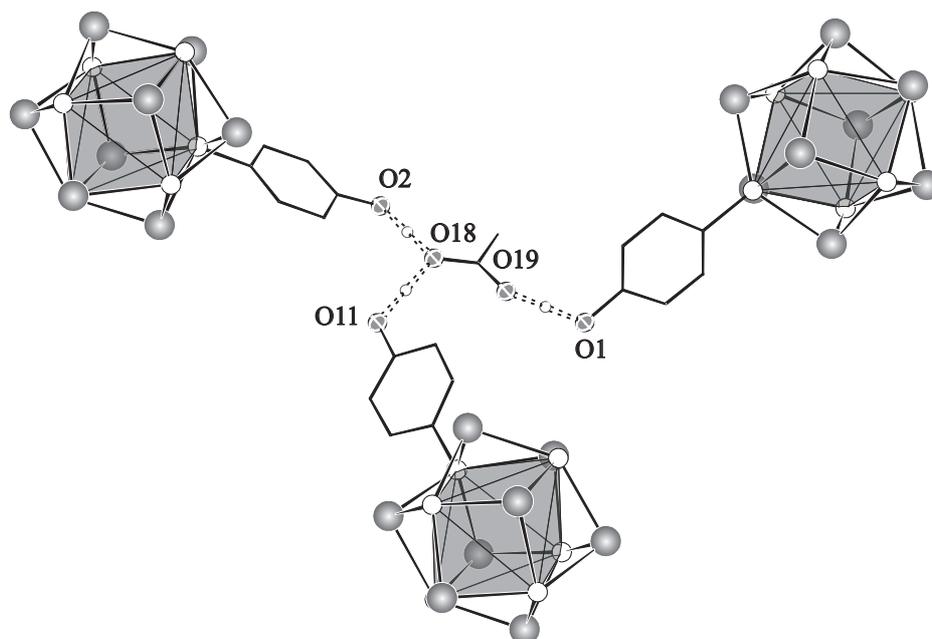


Abbildung 26: Modell der Wasserstoffbrückenbindungen von **15** im Kristall (Es sind nur die beteiligten S-C₆H₄-OH-Gruppen mit den dazugehörigen Clusterkernen dargestellt).

3.6.2 Massenspektrometrische Untersuchungen zu **15**

Da es sich bei [Ag₈(*p*-S-C₆H₄-OH)₆(PEt₃)₈](OAc)₂ formal um eine ionische Verbindung handelt, bot es sich an, die Stabilität von Verbindung **15** in Lösung mittels Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) zu untersuchen. Ähnliche Untersuchungen zur Stabilität von Metall-Chalkogenid-Clustern in Lösung wurden unter anderem für Cadmium-,^[127–129] Gold-^[130–132] und ternäre Münzmetall-Indium-Chalkogenidcluster^[133,134] unternommen. Im Falle der ionischen Goldcluster zeigte sich, dass diese in Lösung stabil sind. Dabei gilt es, verschiedene Einflüsse zu diskutieren: die Art des Phosphans und des Chalkogenans, die Größe und die Zusammensetzung des Clusters, sowie im Falle des Golds aurophile Wechselwirkungen. Prinzipiell lässt sich zwischen den thiolgeschützten gemischt-valenten Goldchalkogenidclustern und den reinen Gold(I)-Chalkogenidclustern unterscheiden. Aufgrund der bevorzugten linearen Koordinationsgeometrie von

Gold(I)-Verbindungen sind nur E^{2-} -verbrückte Cluster mit zweizählige Phosphanen aus der zweiten Gruppe bekannt ($E = S, Se$). Zweizähligen Phosphanliganden sollten in einem geringeren Ausmaß einer Dissoziation unterliegen als einzählige. Dies und das Vorliegen von sehr stabilen Au-E-Bindungen, sowie von aurophilen Wechselwirkungen erklärt die Stabilität von Gold(I)-Chalkogenid-Clustern in Lösung.

Im Falle der Cadmium-Cluster wurde beobachtet, dass diese je nach Größe in Lösung in einem gewissen Ausmaß einer Dissoziation unterliegen. Teilweise wurde dabei zu den Lösungen der Clustern NaSePh gegeben, um diese temporär durch Ligandenaustausch zu ionisieren.

Im Falle der ternären Cluster wurde für das $[Ag_{26}In_{18}S_{36}Cl_6(dppm)_{10}]$ -Kation nur der Molekülpeak im Massenspektrum beobachtet. Dieses enthält auch wieder ein zweizähliges Phosphan (dppm) als Liganden und keine Thiolatoliganden, sondern nur Sulfidoliganden. Verglichen mit $[Cu_6In_4(SePh)_{16}Cl_4]$ und $[Cu_7In_4(SePh)_{20}]$, die keine Phosphanliganden enthalten und in Lösung fragmentieren, lässt sich neben den oben beschriebenen Einflüssen eine Tendenz innerhalb der Nebengruppe erkennen.

Die Löslichkeit von Verbindung **15** in THF war äußerst gering, was sich auch in den geringen Intensitäten der Molekülionen in den Massenspektren äußert. Die Löslichkeit in einer THF/MeOH-Mischung war jedoch deutlich höher¹ und ergab ein ähnliches Massenspektrum wie in THF mit deutlich höheren Intensitäten. Das vermeintliche Kation in der Kristallstruktur von Verbindung **15** hat eine Molmasse von 2559,2 g/mol und sollte, da es zweifach positiv geladen ist, ein Signal bei 1279,0 m/z (100 %) ergeben. Ein derartiger Peak mit entsprechendem Isotopenmuster konnte allerdings nicht beobachtet werden. Jedoch findet man ein Signal sehr schwacher Intensität für ein einfach geladenes Kation bei 2558,2 m/z (100 %), was dem einfach geladenen Kation in **15** entsprechen würde. Dies ist durch den Verlust eines Protons oder durch die Reduktion eines der Silberatome durchaus vorstellbar.

¹In reinem MeOH war die Lösung nicht hinreichend stabil.

Allerdings ist die exakte Zuordnung aufgrund der geringen Intensität und aufgrund des schwach ausgeprägtem Isotopenmusters des Peaks nicht möglich.

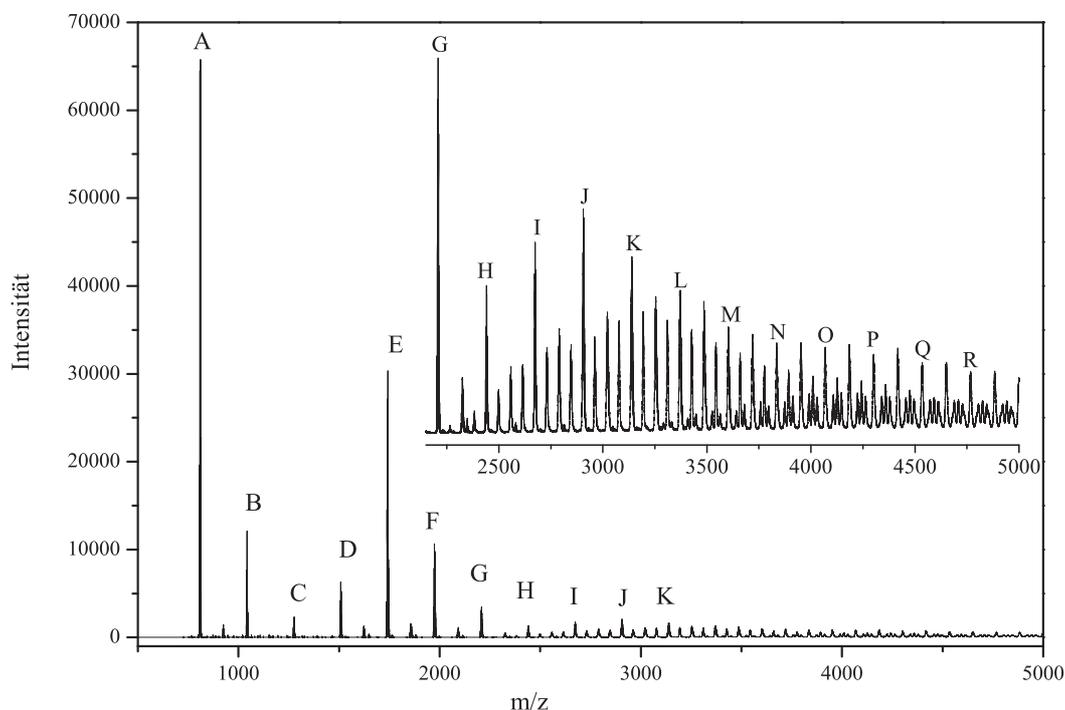


Abbildung 27: Das ESI-Massenspektrum von **15** in THF/MeOH im Modus für hohe Massen. Der Bereich unter 700 m/z wurde bei der Messung ausgeblendet.

Im Massenspektrum² fällt sofort eine Serie äquidistanter Peaks über den gesamten Bereich des Spektrums auf (Abbildung 27). Der Abstand entspricht jeweils einer $[\text{AgS-C}_6\text{H}_4\text{-OH}]$ -Einheit.³ Das Signal bei 808,9 m/z konnte in sehr guter Übereinstimmung mit dem berechneten Isotopenmuster als $[\text{Ag}_3(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2(\text{PET}_3)_2]$ -Kation identifiziert werden. Durch Hinzufügen von $[\text{AgS-C}_6\text{H}_4\text{-OH}]$ -Einheiten lassen sich die restlichen Peaks dieser Reihe interpretieren. Diese Reihe setzt sich bis zum $[\text{Ag}_{20}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-OH})_{19}(\text{PET}_3)_2]$ -Kation mit einer Masse von 4770,4 m/z fort. Allerdings war eine exakte Zuordnung des Isotopenmusters bei höheren Massen (ab ca. 3800

²Das Spektrum wurde im Modus für hohe Massen bis 5000 m/z aufgenommen; Peaks unter 700 m/z wurden bei der Messung ausgeblendet (*low mass gap*).

³Die Abstände zwischen den intensitätsstärksten Peaks variieren etwas aufgrund der verschiedenen Isotopenmuster der jeweiligen Signale (vgl. Tabelle 13)

m/z) aufgrund der geringen Intensitäten nicht mehr möglich. Weiterhin findet man zwischen 2500 und 5000 m/z eine Serie von nahezu äquidistanten Signalen, mit verhältnismäßig niedrigen Intensitäten, die aber nicht weiter identifiziert werden konnten.

Tabelle 13: Zugeordnete Signale im ESI-Massenspektrum von **15** in THF/MeOH im Modus für hohe Massen (Abbildung 27). Für die Peaks bei denen ein Abgleich mit dem simulierten Isotopenmuster aufgrund der geringen Intensität nicht möglich war, ist ein * angegeben. Die Positionen der Signale stimmen aber mit den berechneten überein.

Peak	Ion	m/z (exp.)	m/z (calc.)
A	$[\text{Ag}_3(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-OH})_2(\text{PEt}_3)_2]^+$	808,938	808,909
B	$[\text{Ag}_4(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-OH})_3(\text{PEt}_3)_2]^+$	1042,842	1042,820
C	$[\text{Ag}_5(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-OH})_4(\text{PEt}_3)_2]^+$	1274,763	1274,732
D	$[\text{Ag}_6(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-OH})_5(\text{PEt}_3)_2]^+$	1508,698	1508,642
E	$[\text{Ag}_7(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-OH})_6(\text{PEt}_3)_2]^+$	1740,626	1740,554
F	$[\text{Ag}_8(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-OH})_7(\text{PEt}_3)_2]^+$	1974,533	1974,464
G	$[\text{Ag}_9(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-OH})_8(\text{PEt}_3)_2]^+$	2206,439	2206,376
H	$[\text{Ag}_{10}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-OH})_9(\text{PEt}_3)_2]^+$	2440,351	2440,287
I	$[\text{Ag}_{11}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-OH})_{10}(\text{PEt}_3)_2]^+$	2674,272	2674,197
J	$[\text{Ag}_{12}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-OH})_{11}(\text{PEt}_3)_2]^+$	2906,172	2906,109
K	$[\text{Ag}_{13}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-OH})_{12}(\text{PEt}_3)_2]^+$	3138,107	3138,020
L	$[\text{Ag}_{14}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-OH})_{13}(\text{PEt}_3)_2]^+$	3372,017	3371,931
M	$[\text{Ag}_{15}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-OH})_{14}(\text{PEt}_3)_2]^+$	3604,887	3604,845
N	$[\text{Ag}_{16}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-OH})_{15}(\text{PEt}_3)_2]^+$	*	3838,756
O	$[\text{Ag}_{17}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-OH})_{16}(\text{PEt}_3)_2]^+$	*	4070,667
P	$[\text{Ag}_{18}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-OH})_{17}(\text{PEt}_3)_2]^+$	*	4302,578
Q	$[\text{Ag}_{19}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-OH})_{18}(\text{PEt}_3)_2]^+$	*	4536,489
R	$[\text{Ag}_{20}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-OH})_{19}(\text{PEt}_3)_2]^+$	*	4770,400

Um weitere Möglichkeiten auszuschließen, wurde ein Spektrum der Lösung im Anionenmodus aufgenommen. Hier konnten allerdings keine charakteristischen Peaks beobachtet werden.

Im ESI-Massenspektrum von Verbindung **15** ließ sich folglich eine Reihe von Ionen detektieren, die formal der Zusammensetzung $[\text{Ag}_n(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_{n-1}(\text{PEt}_3)_2]^+$ entsprechen. Demzufolge liegt die Vermutung nahe, dass Verbindung **15**, in welcher im Festkörper an jedes Silberatom ein Triethylphosphanligand gebunden ist, in Lösung dissoziiert. Um ein vollständigeres Bild von Verbindung **15** in Lösung zu bekommen, wurde ein Massenspektrum im Modus für kleine Massen aufgenommen. Abbildung 28 zeigt das Spektrum.

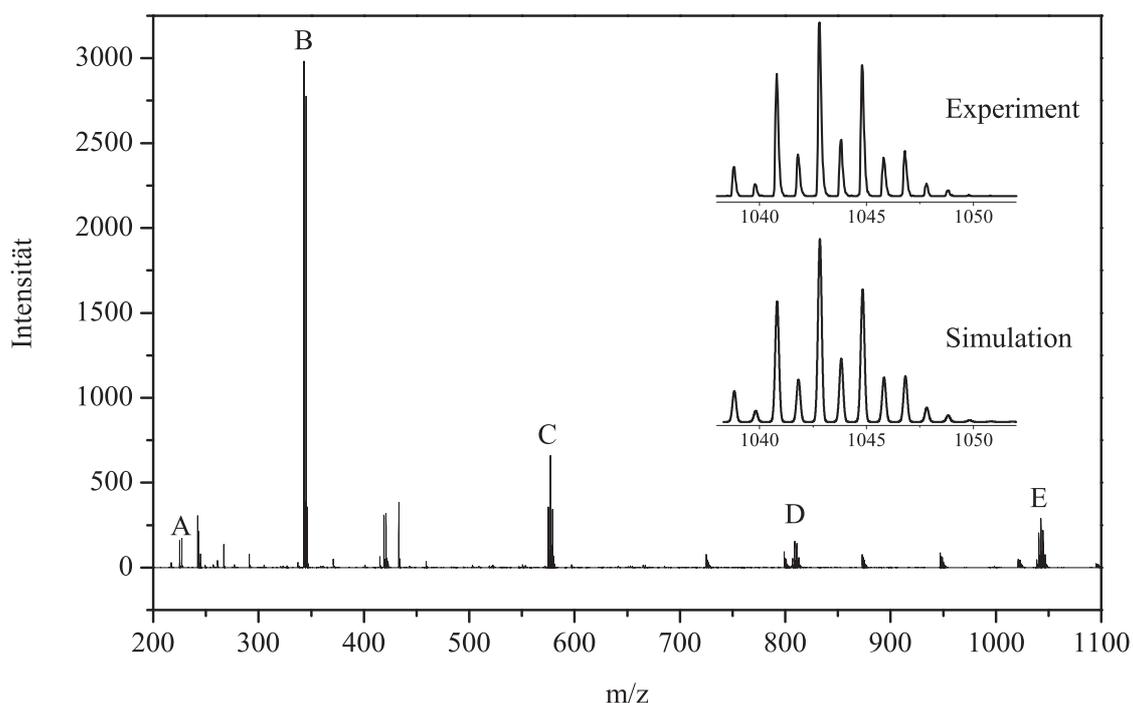


Abbildung 28: Das ESI-Massenspektrum von **15** in THF/MeOH im Modus für kleine Massen; vergrößert dargestellt ist das Signal von E.

Im Spektrum konnten neben Ionen der vorher beschriebenen Reihe (C-E; $n = 2-4$), noch das $[\text{Ag}(\text{PEt}_3)]^-$ (A) und das $[\text{Ag}(\text{PEt}_3)_2]^+$ -Kation (B) identifiziert werden, wobei das Signal des $[\text{Ag}(\text{PEt}_3)_2]^+$ -Kations eine deutlich höhere Intensität als die restlichen Signale aufweist. Dies bestätigt die Vorstellung, dass Verbindung **15** zu einkernigen Silber-Phosphan-Komplexen und zu höheren Aggregaten dissoziiert. Zusammenfassend lässt sich dabei festhalten, dass Verbindung **15** in Lösung nicht

in der gleichen Form vorliegt wie im Festkörper. Das mag an den einzähligen Phosphanliganden liegen, die wahrscheinlich einfacher als zweizählige die Bindung zu den Silberatomen aufgeben. Offenbar spielen die Wahl des Lösungsmittels und die Thiolatoliganden mit den freien OH-Gruppen ebenfalls eine entscheidende Rolle, da Verbindung **15** nur in protischen und koordinierenden Lösungsmitteln wie THF/MeOH löslich war.

Tabelle 14: Zugeordnete Signale im ESI-Massenspektrum von **15** in THF/MeOH im Modus für kleine Massen (Abbildung 28)

Peak	Ion	m/z (exp.)	m/z (calc.)
A	$[\text{Ag}(\text{PEt}_3)]^+$	225,007	224,996
B	$[\text{Ag}(\text{PEt}_3)_2]^+$	343,102	343,087
C	$[\text{Ag}_2(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-OH})(\text{PEt}_3)_2]^+$	577,016	576,998
D	$[\text{Ag}_3(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2(\text{PEt}_3)_2]^+$	808,915	808,909
E	$[\text{Ag}_4(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_3(\text{PEt}_3)_2]^+$	1042,797	1042,820

Ähnlich wie in den ESI-Massenspektren von **15** findet man im MALDI-Massenspektrum ebenfalls eine Serie von Signalen die formal der Zusammensetzung $[\text{Ag}_n(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_{n-1}(\text{PEt}_3)_2]^+$ entsprechen. Dem intensivitätsstärksten Peak lässt sich das $[\text{Ag}_4(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_3(\text{PEt}_3)_2]$ -Kation zuordnen. Die restlichen Signale der zuvor beschriebenen Reihe ergeben sich durch Hinzufügen von $[\text{AgS-C}_6\text{H}_4\text{-OH}]$ -Einheiten. Anders als in den ESI-Massenspektren von **15** beobachtet man mit steigendem Verhältnis von Masse zu Ladung einen stetigen Intensitätsabfall der Signale. In Abbildung 29 ist das MALDI-Massenspektrum von **15** dargestellt.

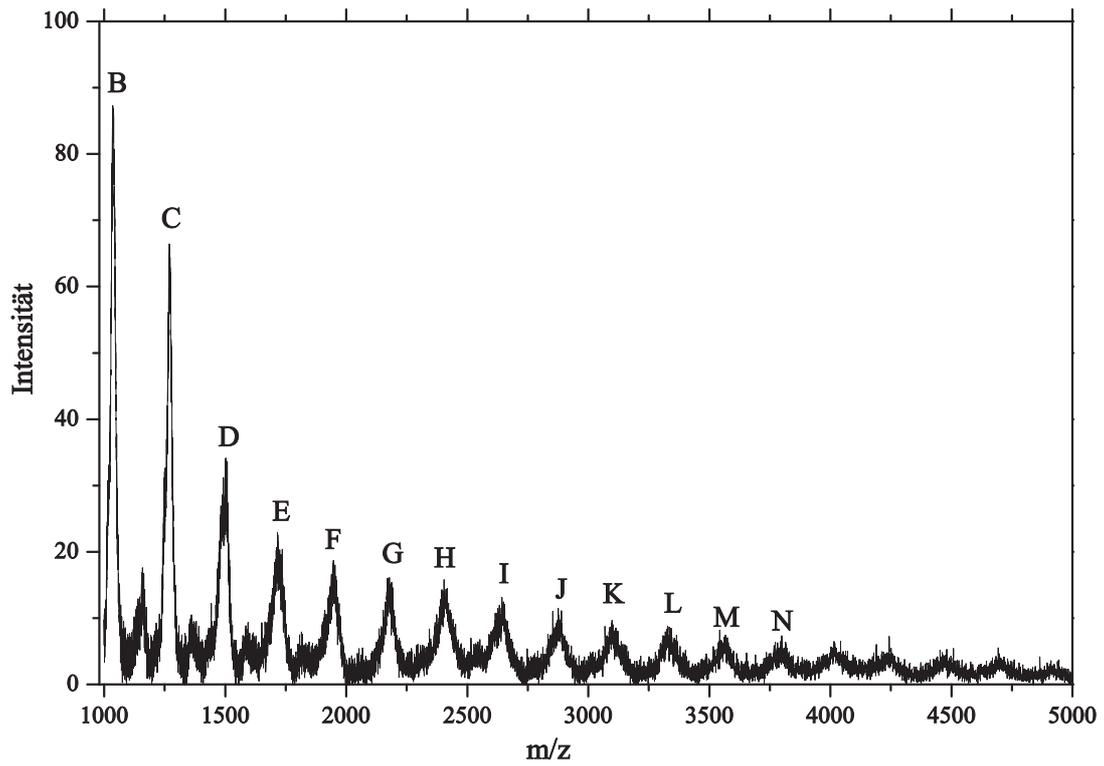
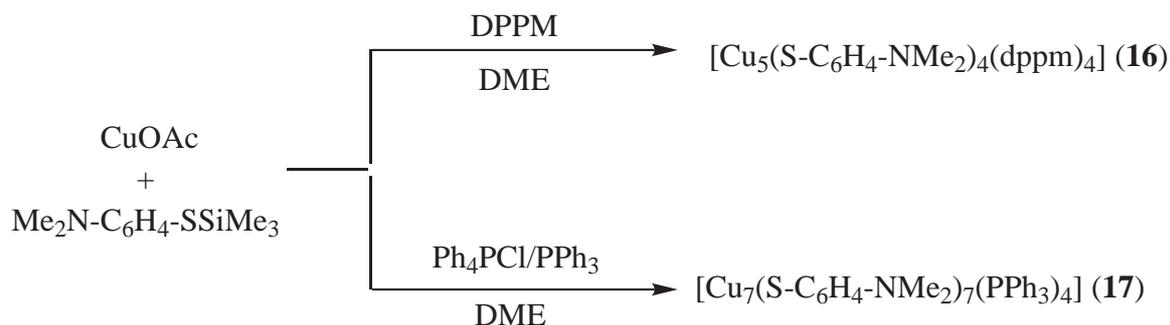


Abbildung 29: Das MALDI-Massenspektrum von 15.

3.7 NMe₂-funktionalisierte Cluster

Schema 19: Reaktionen, die zu Verbindung **16** und **17** führen.

Eine weitere Ausgangsverbindung die für die Synthese von Übergangsmetallchalkogenid-Clustern von Interesse ist, stellt $\text{Me}_3\text{SiS-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2$ dar. In früheren Arbeiten von *Chitsaz et al.* wurde bereits über eine Serie von Silberchalkogenidclustern mit Dimethylanilinomercapto-Liganden berichtet.^[67] Über vergleichbare Untersuchungen mit entsprechenden Kupferverbindungen wurde bisher noch nicht berichtet. Auch für andere Elemente gibt es wenig Beispiele für Komplexe mit diesem Thiolat. Die einzigen bisher strukturell charakterisierten Beispiele sind $[\text{Au}(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)(\text{PPh}_3)]^{[135]}$ und $[\text{SmI}_2(\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)(\text{thf})_3]_2$.^[136] Dafür findet man einige Untersuchungen über Komplexe und Cluster mit dem entsprechenden 4-(trimethylammonium)benzenthioat, das aufgrund seines zwitterionischen Charakters von Interesse war.^[136-142] Die zum Teil dabei beschriebenen Silberthioat-Cluster sind hoch geladene Kationen, deren Ladung in der Ligandenhülle lokalisiert ist. Bei den Umsetzungen von Kupfer(I)acetat mit $\text{Me}_3\text{SiS-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2$ sollten Cluster entstehen, die keine Ladung in der Ligandenhülle tragen. Aufgrund des freien Elektronenpaares der Dimethylaminogruppe und wegen der optischen Eigenschaften sind NMe₂-funktionalisierte Kupferchalkogenid-Cluster von Interesse. Die Reaktionen von Kupfer(I)acetat mit $\text{Me}_3\text{SiS-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2$ führten in Anwesenheit von tertiären Phosphanen zu den Verbindungen **16** und **17** (Schema 19).

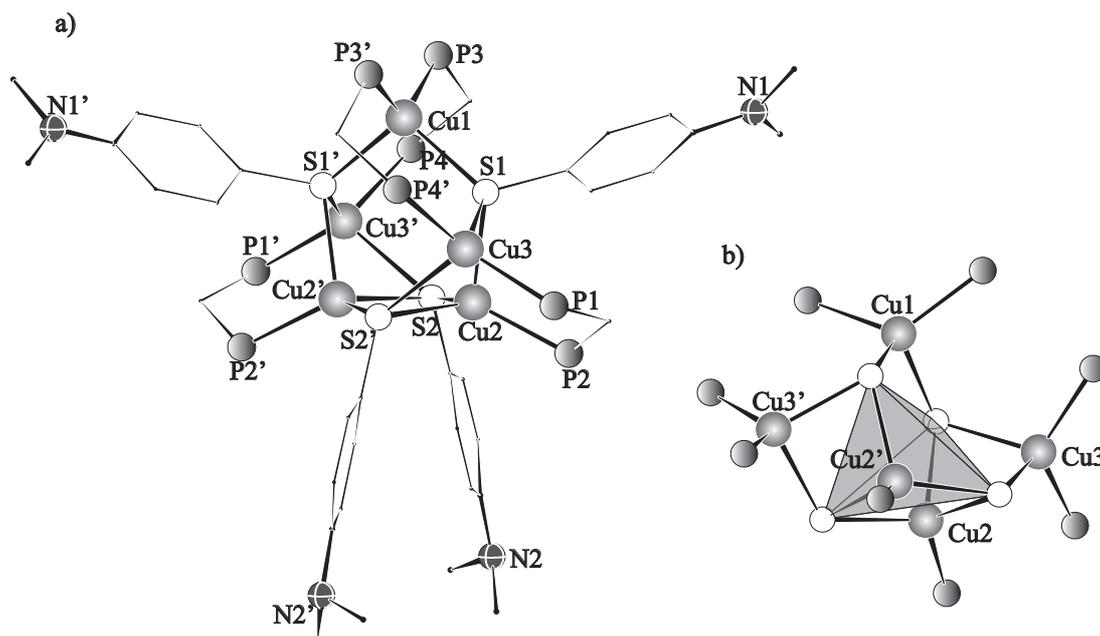
3.7.1 Kristallstruktur von $[Cu_5(p\text{-}S\text{-}C_6H_4\text{-}NMe_2)_4(dppm)_4]OAc$ (**16**)

Abbildung 30: Die Molekülstruktur des Kations in **16** im Kristall. a) Das Kation in **16** mit den S-C₆H₄-NMe₂-Gruppen (Die H-Atome und die Phenylringe der Phosphanliganden wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen) b) Polyederdarstellung des Schweratomgerüsts.

Verbindung **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und zwei Et₂O-Molekülen pro Formeleinheit. Die zweizählige Symmetrieachse verläuft durch Cu1 in Richtung der kristallographischen b -Achse. Das käfigartige Kation **16** ist wie Verbindung **4** aus drei viergliedrigen [Cu₂S₂]-Ringen aufgebaut, die über gemeinsame Cu-S-Kanten verknüpft sind. Der zentrale Ring (Cu2, Cu2', S2 und S2') ist dabei ebenfalls planar, während die beiden Äußeren in einer gefalteten Konformation vorliegen (Cu2, Cu3, S2, S3 und Cu2', Cu3', S2', S3'; $\angle = 125^\circ$). Anders als in **4** sind diese drei Ringe nicht leiterartig miteinander verknüpft, sondern nehmen eine wannenartige Konformation ein, so dass die beiden endständigen Schwefelatome der S-C₆H₄-NMe₂-Gruppen (S1, S1') noch zusätzlich an Cu1 binden. Alternativ lässt sich das Strukturmotiv in **16** auch als ein S₄-Tetraeder beschreiben, wobei die Cu2 und Cu2' jeweils eine Fläche und Cu1, Cu3 und Cu3' jeweils eine Kante des Tetraeders

überkappen (Abbildung 30 b).

Alle Kupferatome in **16** besitzen verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrien. Cu2 und Cu2' sind von drei Schwefelatomen der S-C₆H₄-NMe₂-Liganden und einem Phosphoratom der Bis(diphenylphosphino)methanliganden koordiniert (Cu-S: 2,361–2,447 Å, Cu-P: 2,255 Å). Cu1, Cu3 und Cu3' hingegen sind jeweils von zwei Schwefel- und zwei Phosphoratom umgeben (Cu-S: 2,349–2,542 Å, Cu-P: 2,255–2,285 Å). Alle Schwefelatome S-C₆H₄-NMe₂-Gruppen fungieren dabei als μ_3 -Brücken.

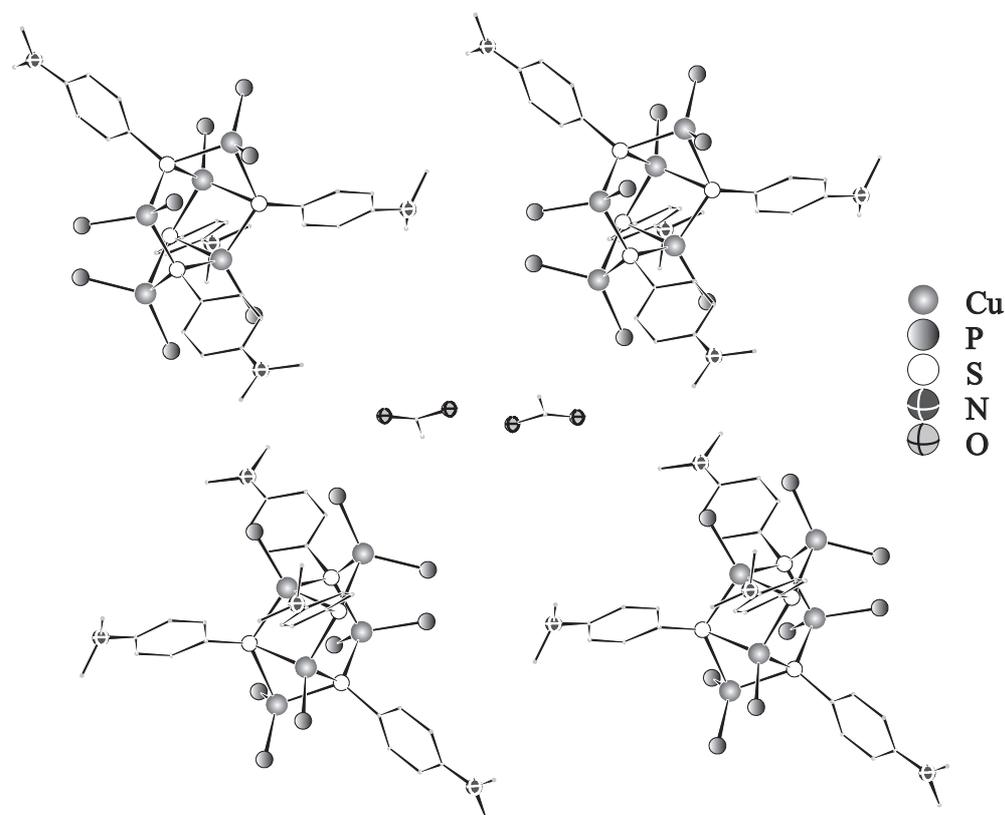


Abbildung 31: Ein Ausschnitt aus der Packung von **16** im Kristall. (Die H-Atome und die Phenylringe der Phosphanliganden wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen)

Das Acetatanion in **16** hat zwei mögliche Orientierungen und ordnet sich im Kristall

in einer Lücke zwischen vier Kationen an. In Abbildung 31 ist ein Ausschnitt aus der Packung von **16** im Kristall dargestellt. Mögliche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Stickstoffatomen der S-C₆H₄-NMe₂-Gruppen und den Sauerstoffatomen der Acetatanionen können aufgrund des Abstandes ausgeschlossen werden, ebenso wie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Stickstoffatomen.

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **16** im Kristall.

Abstände [Å]					
Cu–P	2,255(2)-2,285(1)	Cu1–S1	2,349(1)	Cu2–S1	2,362(1)
Cu2–S2'	2,403(1)	Cu2–S2	2,447(1)	Cu3–S1	2,355(1)
Cu3–S2	2,543(1)				
Winkel [°]					
P–Cu–P	122,19(7)-126,78(5)	P–Cu–S	97,82(5)-122,46(5)		
S–Cu–S	90,64(5)-106,88(4)				

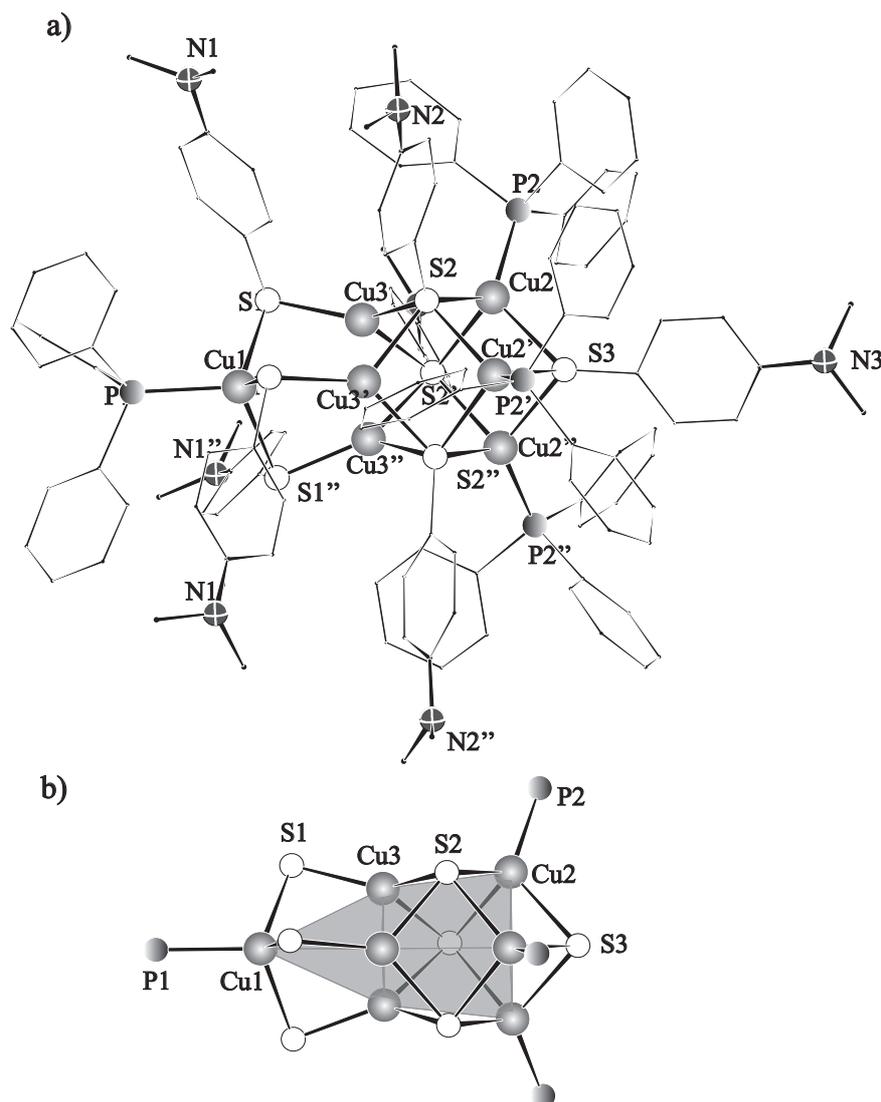
3.7.2 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_7(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)_7(\text{PPh}_3)_4]$ (17)

Abbildung 32: Die Molekülstruktur von 17 im Kristall. a) Cluster mit organischer Hülle (Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen) b) Polyederdarstellung des Schweratomgerüsts.

Verbindung 17 kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R3c$ mit sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die dreizählige Symmetrieachse verläuft durch Cu1, P1 und S3 in Richtung der kristallographischen c -Achse. Aus diesem Grund ist die an S3 gebundene C₆H₄-NMe₂-Gruppe über drei Positionen fehlgeordnet. Sechs der sie-

ben Kupferatome bilden ein trigonales Prisma, das über eine gemeinsame Fläche mit einem Tetraeder verknüpft ist. Drei der sieben S-C₆H₄-NMe₂-Liganden überkappen jeweils eine Vierecksfläche des Prismas, drei weitere überkappen jeweils eine Kante des Tetraeders, während der verbleibende Thiolatoligand die Dreiecksfläche des Prismas überkappert. Dementsprechend variieren die Koordinationsmodi der S-C₆H₄-NMe₂-Gruppen von μ_2 - (S1, S1', S1''), über μ_3 - (S3) bis μ_4 -verbrückend (S2, S2', S2''). Cu1, Cu2 und dessen Symmetrieäquivalente liegen in tetraedrischer Koordination vor. Sie werden von drei S-C₆H₄-NMe₂- und einem Triphenylphosphanliganden umgeben (Cu-S: 2,380-2,455 Å). Dagegen sind Cu3 und Symmetrieäquivalente nur verzerrt trigonal planar von drei Schwefelatomen der S-C₆H₄-NMe₂-Gruppen umgeben (Cu-S: 2,197-2,361 Å). In Tabelle 16 sind Abstände und Winkel in **17** aufgeführt. Verbindung **17** besitzt das gleiche Strukturmotiv wie die zuvor diskutierte Verbindung [Cu₇(SPh)₆(*p*-S-C₆H₄-OSiMe₃)(PPh₃)₄] (**11**), in der anstatt der Dimethylanilino­gruppen sechs Phenylgruppen und eine Trimethylsilyloxyphenylgruppe vorhanden sind.

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **17** im Kristall.

Abstände [Å]					
Cu-P	2,204(2)-2,350(3)	Cu1-S1'	2,386(1)	Cu3-S1	2,197(2)
Cu3-S2''	2,306(1)	Cu3-S2	2,361(1)	Cu2-S2''	2,381(1)
Cu2-S3	2,442(1)				
Winkel [°]					
P-Cu-S	107,11(4)-124,90(6)	S-Cu1-S	111,73(4)	S-Cu2-S	91,62(6)-92,31(4)
S-Cu3-S	95,97(6)-137,66(6)				

3.7.3 Untersuchungen zur Fluoreszenz von **11** und **17**

Da Verbindung **17** bei Anregung mit ultraviolettem Licht fluoresziert, war es von Interesse, die optischen Eigenschaften genauer zu untersuchen und mit denen von [Cu₇(SPh)₆(*p*-S-C₆H₄-OSiMe₃)(PPh₃)₄] (**11**) zu vergleichen. Dazu wurden von beiden Substanzen als Verreibung zwischen zwei Quarzplatten Absorptions- und Emissions-Spektren aufgenommen. Beide Verbindungen zeigen einen Anstieg der

Absorption zwischen 480 und 530 nm. Die zwei Kurven sind dabei um ca. 30 bis 40 nm zueinander verschoben, wobei **17** bei höheren Wellenlängen zu absorbieren beginnt (Schema 33 links). Da beide Verbindungen sehr ähnliche Schweratomgerüste besitzen, ist diese Verschiebung nur durch Unterschiede in der organischen Hülle zu erklären.

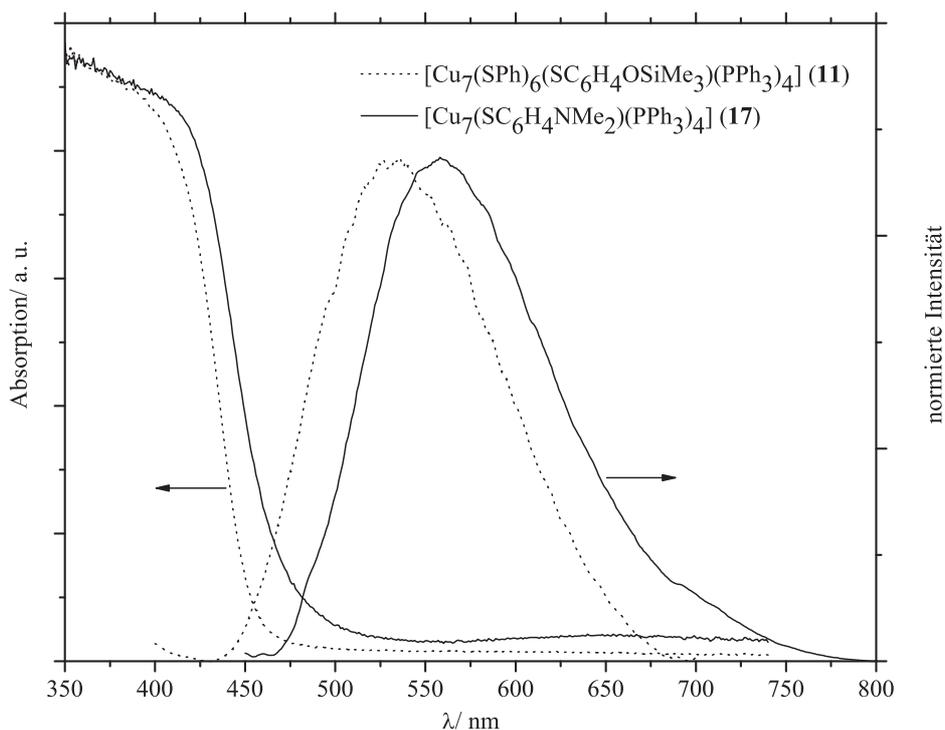


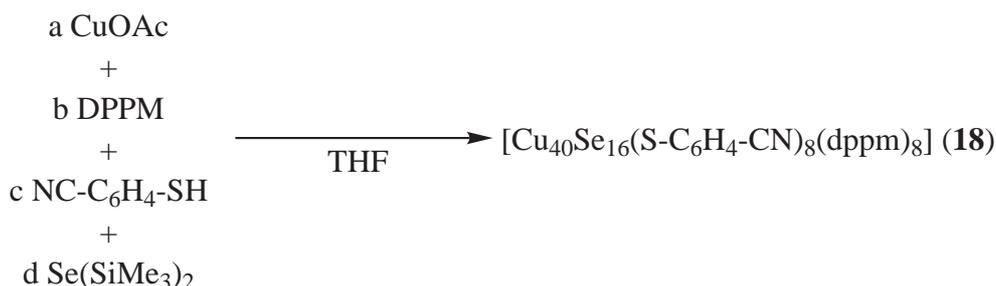
Abbildung 33: Optische Absorptions- und Emissions-Spektren von **17** und **11**.

Vergleichbare Beobachtungen macht man im Emissions-Spektrum, wo beide Verbindungen Emissions-Maxima bei verschiedenen Wellenlängen zeigen. So liegt das Maximum von **11** bei 531 nm und das von **17** bei 559 nm. Damit sind beide Banden um 28 nm zueinander verschoben.

Ob die Fluoreszenz auf den Einfluss der Elektronen-schiebenden Gruppen an den Phenylringen oder nur auf den Cluster-Kern zurückzuführen ist, konnte noch nicht geklärt werden. Gezeigt werden konnte jedoch, dass durch geeignete Wahl der Substituenten am Thiol die Lage der Emissions-Maxima beeinflusst werden kann.

3.8 CN-funktionalisierte Cluster

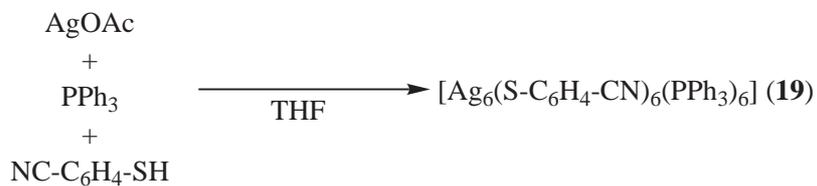
Nitrilkomplexe sind gut untersuchte Systeme in der Koordinationschemie.^[143-145] So sind von den meisten Elementen der Übergangsmetalle Komplexe mit Nitrilen als Ligand bekannt. Auch zur Koordinationschemie des Benzonitrils und dessen Derivaten gibt es zahlreiche Arbeiten. Im Hinblick auf die koordinativen Eigenschaften solcher Nitrilgruppen ist es von Interesse, Cluster mit solchen funktionellen Gruppen in der Ligandenhülle zu synthetisieren. In der Literatur sind bereits einige Beispiele für Komplexe mit Cyanobenzenthioaten bekannt. Am häufigsten untersucht wurden dabei Verbindungen mit Dicyanobenzendithiolat-Liganden (dcbdt) des Typs $[M(dcbdt)_2]$ ($M = V(O), Fe, Co, Ni, Pd, Cu, Au$ und Zn);^[146-151] Hingegen wird in der Literatur nur ein Komplex mit perfluorierten 4-Cyanothiophenolat-Liganden erwähnt.^[152] In allen Verbindungen koordiniert die Nitrilgruppe dabei nicht an ein Metallatom.



Schema 20: Reaktion, die zu Verbindung **18** führt (a:b:c:d = 12:3:4:4).

Ausgehend von 4-Cyanothiophenol sollte die Darstellung solcher Cluster möglich sein. Deshalb wurde zunächst CuOAc mit 4-Cyanothiophenol in Anwesenheit von tertiären Phosphanen umgesetzt. Meist fiel dabei quantitativ ein in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslicher gelber Niederschlag an, der nicht weiter charakterisiert werden konnte. Diese schlechte Löslichkeit und die stets gelbe Farbe der Reaktionsprodukte ist ein Anzeichen dafür, dass die Bildung größerer Cluster trotz der Zugabe von $E(\text{SiMe}_3)_2$ ($E = S, Se$) unter den gewählten Bedingungen nicht

begünstigt ist. Erst bei Verwendung geringer Mengen von 4-Cyanothiophenol ist die Isolierung von **18** möglich gewesen (Schema 20).



Schema 21: Reaktion, die zu Verbindung **19** führt.

Im Falle der Umsetzungen mit AgOAc anstatt mit CuOAc fielen kaum schwer lösliche Niederschläge bei der Reaktion an. Die Umsetzung von AgOAc mit 4-Cyanothiophenol in Anwesenheit von einem Äquivalent Triphenylphosphan führt in hohen Ausbeuten zu Verbindung **19** (Schema 21).

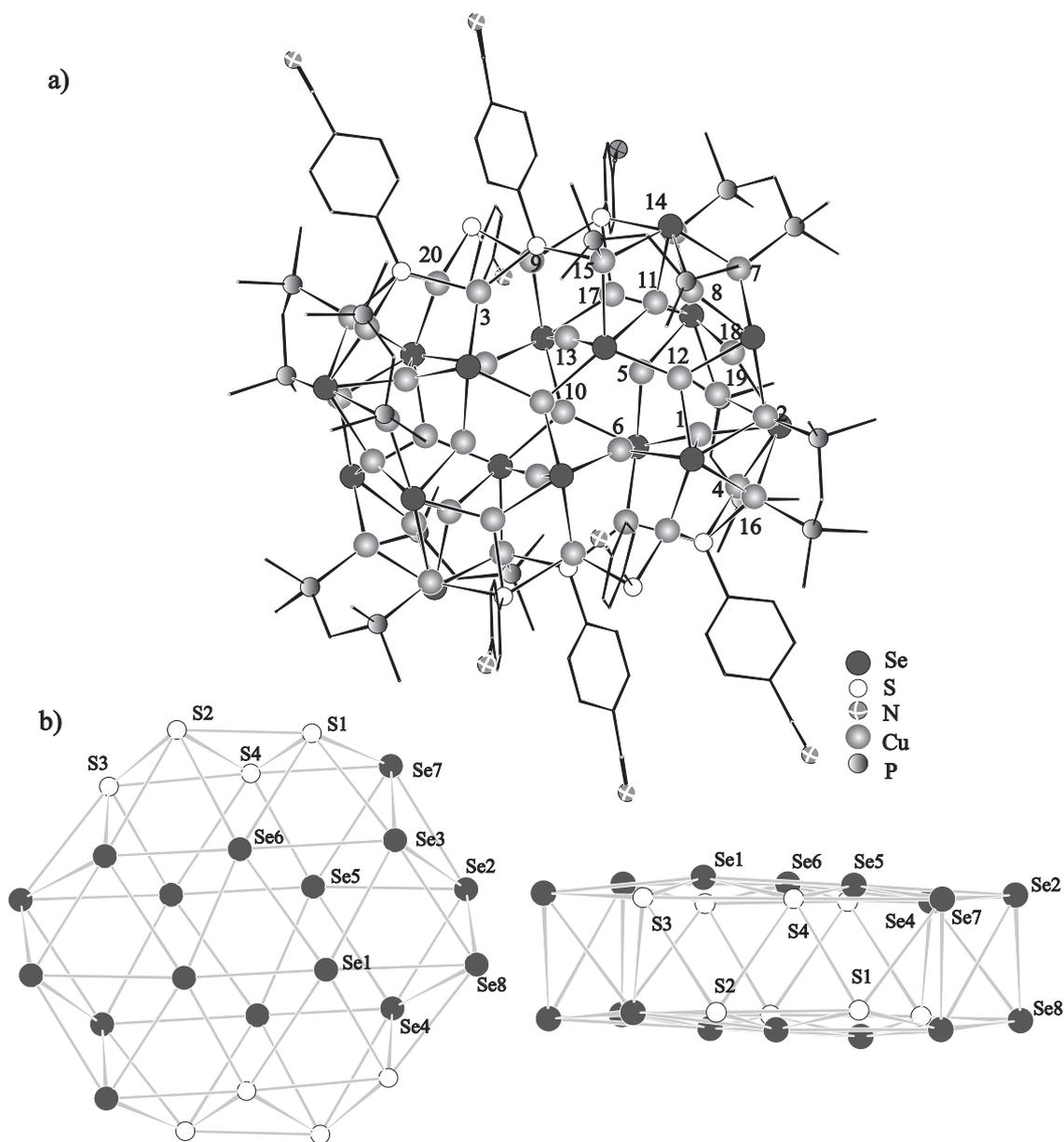
3.8.1 Molekülstruktur von $[Cu_{40}Se_{16}(p-S-C_6H_4-CN)_8(dppm)_8]$ (18)

Abbildung 34: Die Molekülstruktur von 18 im Kristall. a) Cluster mit den $S-C_6H_4-CN$ -Gruppen (die H-Atome wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen; nur die Kupferatome der asymmetrischen Einheit sind nummeriert) b) Chalkogensubstruktur in zwei zueinander um 90° gedrehten Projektionen.

Der aus 40 Kupferatomen aufgebaute Cluster **18** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Clustermolekülen pro Elementarzelle. Zudem können sechs THF-Moleküle pro Cluster verfeinert werden. In Abbildung 34 ist oben der Cluster ohne Wasserstoffatome und ohne die Phenylgruppen der Phosphanliganden dargestellt. Im unteren Teil der Abbildung ist die Chalkogensubstruktur von **18** in zwei um 90° zueinander gedrehten Orientierungen dargestellt.

Bei Verbindung **18** handelt es sich um ein inversionssymmetrisches, diskusförmiges Molekül, in dem die 16 Selenatome und die acht Schwefelatome der Thiolatoliganden zu zwei parallelen hexagonalen Schichten angeordnet sind. Diese Schichten sind zueinander analog einer hexagonal dichtesten Packung in der Stapelfolge *ab* angeordnet. Ein ähnlicher Aufbau der Chalkogensubstruktur wurde bereits in $[\text{Cu}_{50}\text{Se}_{24}(\textit{p}\text{-S-thiaz})_2(\text{dppm})_{10}]$ beobachtet.^[69] Hier besteht die Chalkogensubstruktur aus 24 Selenatomen, die sich in analoger Weise anordnen. Da formal die Thiolatoliganden nur einfach negativ und die Selenidanionen zweifach negativ geladen sind, ist diese Verbindung im Vergleich zu Verbindung **18** aus zehn Kupferatomen mehr aufgebaut, um den Ladungsausgleich zu gewährleisten.

In die Chalkogensubstruktur in **18** sind 24 der 40 Kupfer eingelagert, diese werden entweder verzerrt linear, verzerrt trigonal planar oder verzerrt tetraedrisch von den Chalkogenatomen umgeben. So sind Cu5, Cu13 und Symmetrieäquivalente in verzerrt linearer Koordination an jeweils zwei Selenatome gebunden (Cu–Se: 2,306-2,441 Å). Cu1, Cu6, Cu10, Cu11, Cu12, Cu18 und deren Symmetrieäquivalente sind verzerrt trigonal planar von jeweils drei Selenatomen umgeben (Cu–Se: 2,371-2,751 Å), während Cu3, Cu17, Cu20 und deren Symmetrieäquivalente verzerrt trigonal planar von jeweils drei Chalkogenatomen koordiniert sind (Cu–Se: 2,385-2,467 Å, Cu–S: 2,195-2,398 Å). Cu9 und Cu9' sind verzerrt tetraedrisch von einem Selen- und drei Schwefelatomen koordiniert (Cu–Se: 2,580 Å, Cu–S: 2,312-2,542 Å). Die verbleibenden 16 Kupferatome sind entweder verzerrt trigonal planar von zwei Chalkogenatomen und einem Phosphoratom umgeben (Cu4, Cu7, Cu8 und Symmetrieäquivalente; Cu–Se: 2,430-2,507 Å, Cu–S: 2,367 Å) oder verzerrt tetraedrisch

von drei Chalkogenatomen und einem Phosphoratom (Cu₂, Cu₁₄, Cu₁₅, Cu₁₆, Cu₁₉ und Symmetrieäquivalente; Cu–Se: 2,460-2,942 Å, Cu–S: 2,375-2,417 Å). Die Kupfer-Phosphor-Bindungsabstände liegen im erwarteten Bindungslängenbereich (Cu–P: 2,217-2,260 Å).

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **18** im Kristall.

Abstände [Å]			
Cu _{lin} –Se	2,306(2)-2,441(2)	Cu _{trig} –Se	2,371(2)-2,751(2)
Cu _{trig} –S	2,195(3)-2,398(4)	Cu _{tet} –Se	2,460(2)-2,701(2)
Cu _{tet} –S	2,312(3)-2,542(4)	Cu–μ ₅ –Se	2,306(2)-2,631(2)
Cu–μ ₆ –Se	2,371(2)-2,751(2)	Cu–P	2,217(3)-2,260(3)
Winkel [°]			
Se–Cu _{lin} –Se	121,99(8)-166,43(9)	Se–Cu _{trig} –Se	101,38(7)-140,15(7)
S–Cu _{trig} –Se	98,78(10)-133,63(12)	S–Cu _{trig} –S	119,47(12)-126,07(13)
Se–Cu _{tet} –Se	101,75(6)-116,66(7)	S–Cu _{tet} –Se	95,89(9)-124,52(11)
S–Cu _{tet} –S	97,28(12)-116,18(13)	P–Cu _{tet} –Se	101,80(10)-120,24(12)
P–Cu _{tet} –S	111,81(14)-118,83(13)		

In Verbindung **18** koordinieren die Selenatome entweder μ₅- (Se₁, Se₃, Se₄, Se₈ und Symmetrieäquivalente) oder μ₆-verbrückend an die Kupferatome (Se₂, Se₅, Se₆, Se₇ und Symmetrieäquivalente). Die Schwefelatome der Thiolatoliganden koordinieren hingegen μ₂- (S₂, S_{2'}), μ₃- (S₁, S_{1'}, S₄ und S_{4'}) oder μ₄-verbrückend (S₃, S_{3'}) an die Kupferatome.

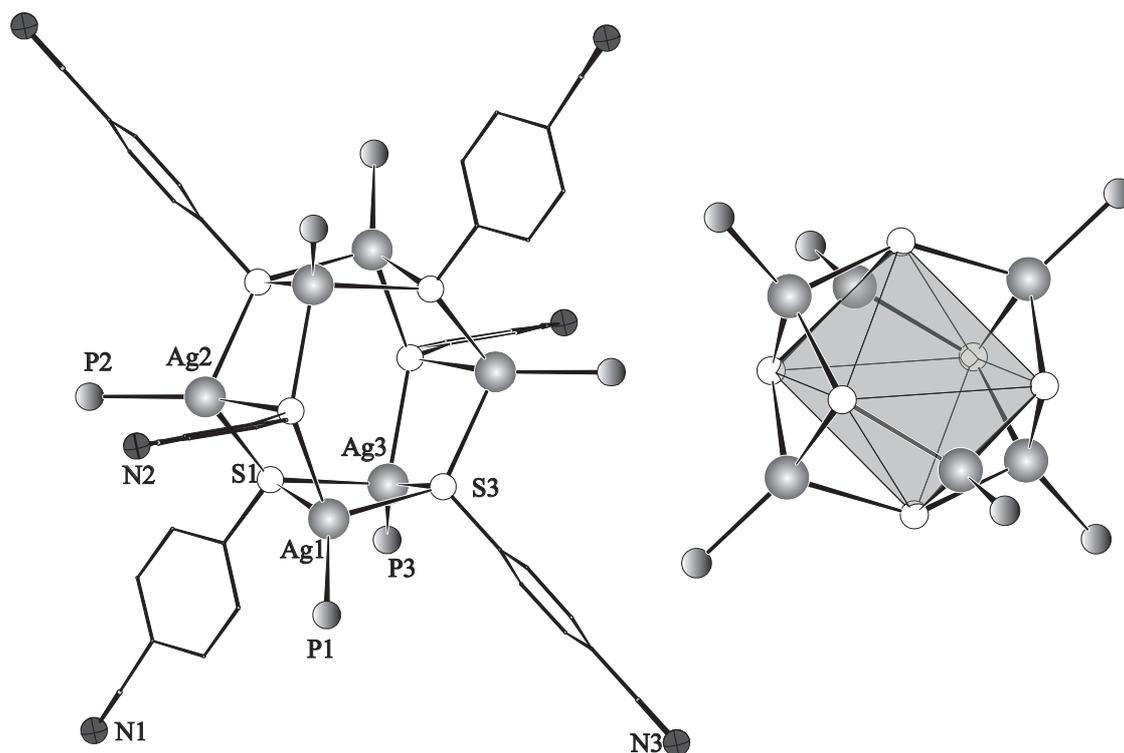
3.8.2 Molekülstruktur von $[Ag_6(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_6(PPh_3)_6]$ (**19**)

Abbildung 35: Die Molekülstruktur von **19** im Kristall (Die H-Atome und die Phenylringe der Phosphanliganden wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen).

Verbindung **19** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Weiterhin findet man pro Formeleinheit vier nicht koordinierte THF-Moleküle. In Abbildung 35 ist die Molekülstruktur von **19** dargestellt. Die Silber- und die Schwefelatome bilden zusammen ein verzerrtes hexagonales Prisma. Alternativ lässt sich das Schweratomgerüst von Verbindung **19** als ein Oktaeder aus sechs Schwefelatomen beschreiben, wobei sechs der acht Oktaederflächen von Silber-Triphenylphosphan-Einheiten so überkappt werden, dass die zwei nicht überkappten Flächen sich gegenüberliegen. Die Silberatome sind dabei alle verzerrt tetraedrisch von drei Thiolato- und einem Phosphanliganden koordiniert. Die Schwefelatome der Thiolatoliganden koordinieren alle

μ_3 -verbrückend an die Silberatome. Alle Silber-Schwefel-Bindungsabstände liegen dabei mit 2,566 bis 2,666 Å im erwarteten Bereich einer Silber-Schwefel-Bindung. Die Silber-Phosphor-Abstände variieren zwischen 2,399 und 2,409 Å. In Tabelle 18 sind die Bindungslängen und -Winkel der Schweratome aufgeführt.

Die Anordnung der nach außen zeigenden Phenylcyanogruppen ist in Verbindung **19** so, dass die Stickstoffatome der Nitrilgruppen einen Oktaeder aufspannen. Das Strukturmotiv von **19** findet man unter anderem in Verbindungen wie $[\text{Ag}_6(\text{S-C}_6\text{F}_5)_6(\text{PPh}_3)_6]^{[153]}$ oder $[\text{Na}(\text{SC}_5\text{H}_2\text{N-3,6}-(\text{SiMe}_2^t\text{Bu})_2)]_6^{[154]}$ wieder.

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **19** im Kristall.

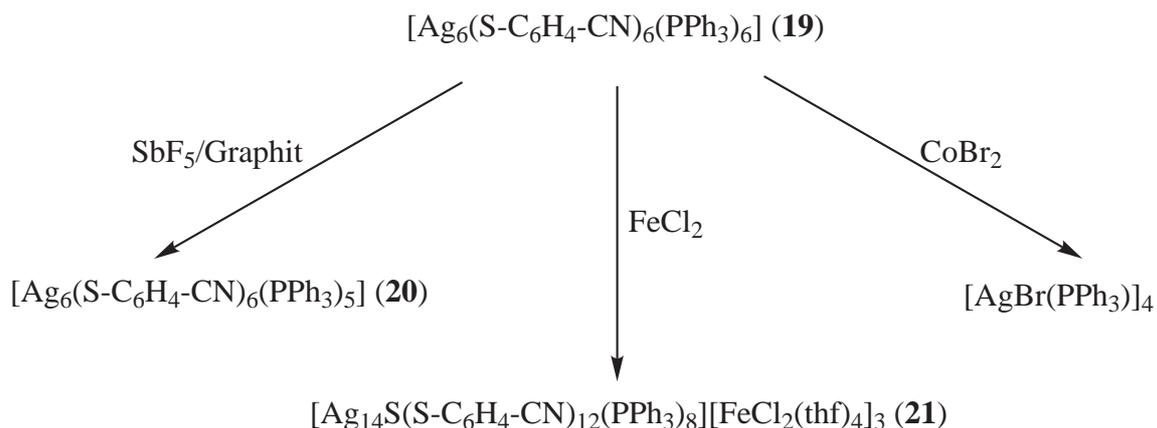
Abstände [Å]					
Ag1–P1	2,399(2)	Ag1–S1	2,574(1)	Ag1–S3	2,615(1)
Ag1–S2	2,652(2)	Ag2–P2	2,399(2)	Ag2–S2	2,566(1)
Ag2–S1	2,630(2)	Ag2–S3'	2,666(2)	Ag3–P3	2,409(2)
Ag3–S3'	2,566(1)	Ag3–S2	2,658(6)	Ag3–S1'	2,663(2)
Winkel [°]					
P1–Ag1–S1	135,72(5)	P1–Ag1–S3	115,38(5)	S1–Ag1–S3	92,33(4)
P1–Ag1–S2	115,85(5)	S1–Ag1–S2	88,51(5)	S3–Ag1–S2	102,31(4)
P2–Ag2–S2	141,31(5)	P2–Ag2–S1	114,91(5)	S2–Ag2–S1	89,16(5)
P2–Ag2–S3'	111,56(5)	S2–Ag2–S3'	88,62(5)	S1–Ag2–S3'	105,08(5)
P3–Ag3–S3'	141,42(5)	P3–Ag3–S2	116,11(5)	S3'–Ag3–S2	88,79(5)
P3–Ag3–S1'	112,12(5)	S3'–Ag3–S1'	91,41(4)	S2–Ag3–S1'	97,82(5)

3.8.3 Untersuchungen zur Reaktivität von **19**

Da Verbindung **19** in hohen Ausbeuten erhalten werden kann und zudem noch gut löslich in Lösungsmitteln wie THF ist, sollte das Reaktionsverhalten von **19** gegenüber einer Reihe von Reagenzien untersucht werden. Weiterhin befinden sich nur sechs Nitrilgruppen in der äußeren Ligandenhülle, deren Stickstoffatome einen Oktaeder aufspannen.

So wurde **19** mit lewissauren Verbindungen, mit Metallcarbonylen und mit einfa-

chen Übergangsmetallsalzen zur Reaktion gebracht. Zur Isolierung von kristallinen Reaktionsprodukten führten dabei die in Schema 22 aufgeführten Umsetzungen. Bei den restlichen Versuchen ließ sich teilweise an den eingetretenen Farbänderungen erkennen, dass **19** mit den eingesetzten Substraten reagiert hat. Allerdings war die Isolierung von kristallinen Substanzen aufgrund der geringen Mengen stets schwierig.



Schema 22: Reaktionen, die zu den Verbindungen **20** und **21** führen.

Setzt man **19** mit sechs Äquivalenten CoBr_2 um, so erhält man nach dem Übersichten der grünen Reaktionslösung mit "Pentan farblose Kristalle, die als Silberbromid-Triphenylphosphan-Komplex identifiziert werden konnten. Der Einsatz von Metallbromiden scheint an dieser Stelle nicht geeignet zu sein, da die Bildung von Silberbromidkomplexen bevorzugt wird. Eine entsprechenden Kobaltverbindung mit 4-Cyanothiophenolat-Liganden konnte allerdings auch nicht isoliert werden.

Bei der Reaktion von **19** mit Antimonpentafluorid auf Graphit entsteht Verbindung **20**, die sich von Verbindung **19** durch das Fehlen eines Triphenylphosphanliganden unterscheidet. Da nicht auszuschließen ist, dass Verbindung **19** in Lösung einer Dissoziation zu freiem Triphenylphosphan und höheren Aggregaten unterliegt, ist die Dephosphanierung an dieser Stelle wahrscheinlich bevorzugt. Würde man **20**

stetig weiter mit Antimonpentafluorid umsetzen, sollte man demzufolge beim entsprechendem Silberthiolat ankommen, dessen Struktur bisher noch nicht aufgeklärt wurde. In diesem Sinne lässt sich die Reaktion, die zu **20** führt, als einen Abbauschritt von **19** hin zum entsprechendem Silberthiolat verstehen.

Bei der Reaktion von **19** mit Eisen(II)chlorid in THF konnte durch Überschichten der Reaktionslösung mit ⁿPentan Verbindung **21** isoliert werden. Diese besteht aus einem Cokristallisat von $[\text{FeCl}_2(\text{thf})_4]$ und $[\text{Ag}_{14}\text{S}(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_{12}(\text{PPh}_3)_8]$. Die Bildung dieser Verbindung lässt sich nicht mehr so einfach erklären wie in dem vorangegangenen Beispiel. Das Eisen(II)chlorid bevorzugt dabei die Koordination des Lösungsmittels THF anstatt der Nitrilliganden. Bei der Umsetzung in einem weniger koordinierenden Lösungsmittel wie Dichlormethan konnte allerdings keine Reaktion beobachtet werden. Das Vorhandensein eines Sulfidions in dem Cluster in **21** lässt sich nur durch die Spaltung einer Schwefel-Kohlenstoff-Bindung bei der Reaktion erklären. Eine ähnliche Verbindung konnte aus der Umsetzung mit Dysprosium(III)chlorid erhalten werden, in der anstatt $[\text{FeCl}_2(\text{thf})_4]$ ein Dysprosium-THF-Komplex enthalten war. Diese Verbindung ist aufgrund der schlechten Qualität der Einkristalle an dieser Stelle nicht aufgeführt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass bei den Reaktionen von **19** die zu isolierbaren Reaktionsprodukten führten, sich stets eine Veränderung des Schweratomgerüsts vollzog. Zudem ist bei den gewählten Reaktionsbedingungen die Dephosphanierung und die Koordination des Lösungsmittels gegenüber der Koordination der Nitrilgruppen bevorzugt.

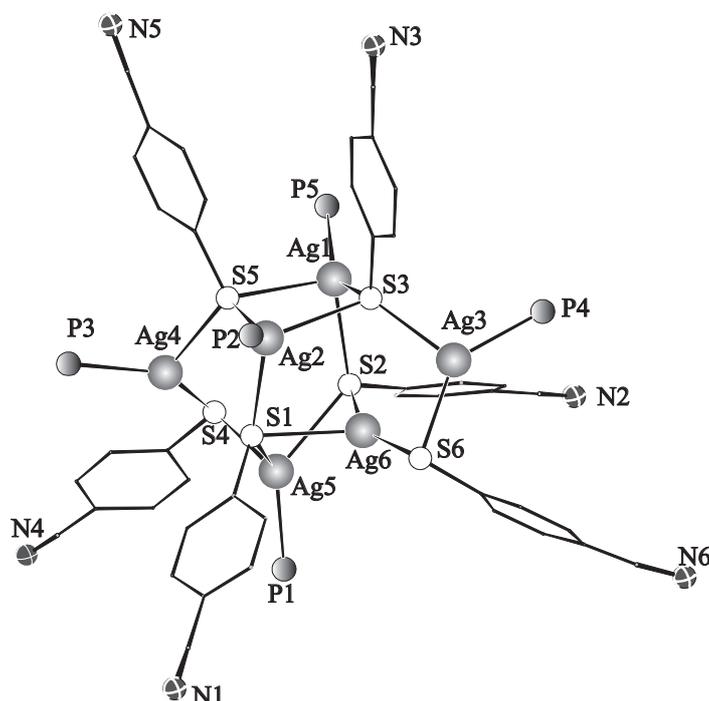
3.8.4 Molekülstruktur von $[Ag_6(p-S-C_6H_4-CN)_6(PPh_3)_5]$ (**20**)

Abbildung 36: Die Molekülstruktur von **20** im Kristall. (Die H-Atome und die Phenylringe der Phosphanliganden wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen).

Verbindung **20** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 36 ist die Molekülstruktur von **20** dargestellt. Im Vergleich zu Verbindung **19** ist in **20** ein Triphenylphosphanligand weniger enthalten. Durch das Fehlen dieses Liganden ist Ag6 in eine Ebene zwischen drei Thiolatoliganden gerückt, was zur Erniedrigung der Koordinationszahl von zwei weiteren Silberatomen führt. So sind Ag3 und Ag4 verzerrt trigonal planar von zwei Thiolato- und einem Phosphanliganden koordiniert, während Ag6 verzerrt trigonal planar von drei Thiolatoliganden koordiniert ist. Die verbleibenden drei Silberatome (Ag1, Ag2 und Ag5) liegen in verzerrt tetraedrischer Koordination in **20** vor. Das Strukturmotiv in **20** kann man auch als Anordnung von drei flächenverknüpften Tetraedern aus Schwefelatomen beschreiben, wobei zwei Silberatome

jeweils eine Fläche des mittleren Tetraeders überkappen (Ag1, Ag2), zwei weitere Silberatome überkappen jeweils eine Kante der beiden äußeren Tetraeder (Ag3, Ag4), von den verbleibenden zwei Silberatomen überkapt eines eine Fläche eines äußeren Tetraeders (Ag5) und eines ist auf der Fläche des anderen äußeren Tetraeders lokalisiert (Ag6). Verglichen mit der Ausgangsverbindung **19** hat das Entfernen eines Triphenylphosphanliganden zu erheblichen strukturellen Veränderungen des Schweratomgerüsts geführt. In Abbildung 37 sind die Clusterkerne mit den entsprechenden Schwefelpolyedern der beiden Verbindungen **19** und **20** einander gegenüber gestellt. Es fällt auf, dass die Umsetzung von **19** mit $\text{SbF}_5/\text{Graphit}$ nicht nur zur Erniedrigung der Symmetrie geführt hat, sondern auch zur Erniedrigung der Koordinationszahl von drei der sechs Silberatome.

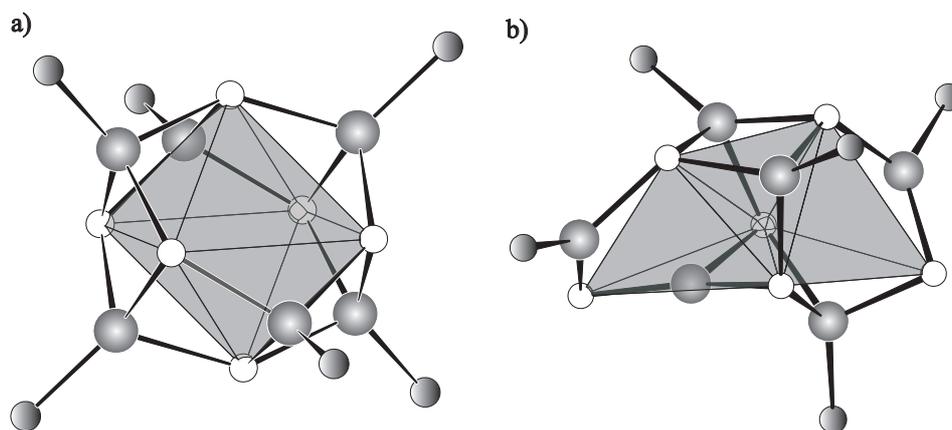


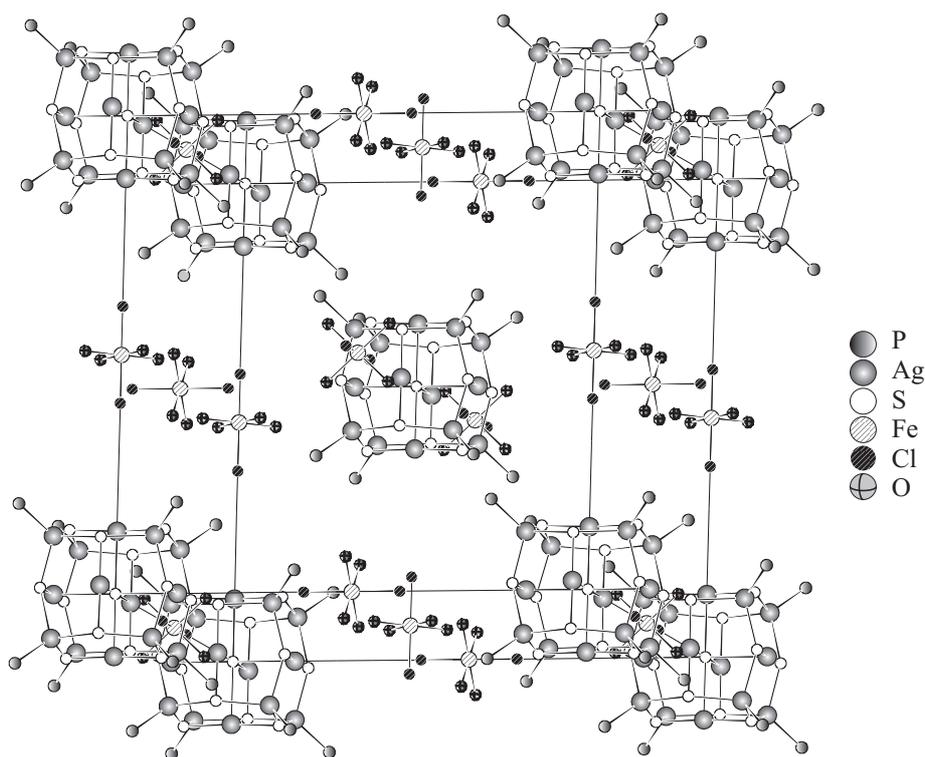
Abbildung 37: Vergleich der Clusterkerne von **19** (a) und **20** (b).

Die Silber-Schwefel-Bindungsabstände für die verzerrt trigonal planar koordinierten Silberatome sind mit 2,387 bis 2,665 Å etwas kürzer als die der verzerrt tetraedrisch koordinierten Silberatome mit 2,554 bis 2,754 Å.

Die Schwefelatome von zwei der Thiolatoliganden (S4 und S6) in **20** koordinieren nur noch μ_2 -verbrückend an die Silberatome. Die verbleibenden Thiolatoliganden (S1, S2, S4 und S5) koordinieren hingegen weiterhin μ_3 -verbrückend die Silberatome.

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **20** im Kristall.

Abstände [Å]					
Ag1–P5	2,412(3)	Ag1–S3	2,554(3)	Ag1–S2	2,630(3)
Ag1–S5	2,720(3)	Ag2–P2	2,412(3)	Ag2–S5	2,555(3)
Ag2–S1	2,677(3)	Ag2–S3	2,754(3)	Ag3–P4	2,423(3)
Ag3–S6	2,526(3)	Ag3–S3	2,549(3)	Ag4–P3	2,426(3)
Ag4–S4	2,468(3)	Ag4–S5	2,544(3)	Ag5–P1	2,411(3)
Ag5–S4	2,555(3)	Ag5–S1	2,615(3)	Ag5–S2	2,716(3)
Ag6–S6	2,387(3)	Ag6–S2	2,434(3)	Ag6–S1	2,665(3)
Winkel [°]					
S–Ag _{trig} –S	88.60(10)-151.84(11)		S–Ag _{trig} –P	111.38(11)-137.45(12)	
S–Ag _{tet} –S	83.84(10)-107.81(9)		S–Ag _{tet} –P	105.65(10)-141.83(10)	

3.8.5 Kristallstruktur von $[Ag_{14}S(p-S-C_6H_4-CN)_{12}(PPh_3)_8][FeCl_2(thf)_4]_3$ (**21**)Abbildung 38: Die Packung von **21** im Kristall.

Verbindung **21** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Im\bar{3}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die $[Ag_{14}S(p-S-C_6H_4-CN)_{12}(PPh_3)_8]$ -Moleküle bilden dabei ein kubisch-innenzentriertes Gitter, in dem die Eisenatome der $[FeCl_2(thf)_4]$ -Moleküle auf den Flächen und Kanten der Elementarzelle lokalisiert sind (Abbildung 38). Die Topologie ist vergleichbar mit zwei ineinander gesetzten Rhenium(III)oxid-Strukturen, bei denen die Gitter um die halbe Raumdiagonale gegeneinander verschoben sind.

Es ist ungewöhnlich, dass zwei neutrale Moleküle sich auf diese Weise in einem Kristall anordnen. Eine denkbare ionische Struktur wäre aber nur möglich wenn das Sulfidion in **21** ein Chloridion ist. Dies hat zur Folge, dass die positive Ladung des Clusters durch drei Moleküle des Eisen-Komplexes kompensiert werden muss, was nur möglich wäre, wenn ein Teil der Chloro-Liganden Sulfido-Liganden sind, so dass drei Moleküle des Eisen-Komplexes genau eine negative Ladung erzeugen. Dies erscheint nicht sinnvoll.

Acht der 14 Silberatome in Verbindung **21** sitzen auf den Ecken eines Würfels (Ag1 und Symmetrieäquivalente), während die verbleibenden sechs Silberatome (Ag2 und Symmetrieäquivalente) über den Flächen des Würfels lokalisiert sind und damit ihrerseits einen Oktaeder um das zentrale Schwefelatom S2 bilden (Abbildung 39 rechts oben). Die 12 Schwefelatome der S-C₆H₄-CN-Liganden (S1 und Symmetrieäquivalente) sind über den 12 Kanten des Würfels zu finden und binden alle μ_3 -verbrückend an die Silberatome. Diese Schwefelatome bilden damit einen verzerrten Ikosaeder, wobei acht Silberatome (Ag1 und Symmetrieäquivalente) jeweils eine der zwanzig Dreiecksflächen überbrücken und die sechs weiteren Silberatome im Inneren des Ikosaeders liegen (Abbildung 39 rechts unten).

Die Silberatome des Ag₈-Würfels sind verzerrt tetraedrisch von drei Thiolato- und einem Triphenylphosphanliganden koordiniert (Ag1-S1: 2,623 Å; Ag1-P1: 2,451 Å). Dagegen sind die Silberatome des Ag₆-Oktaeders verzerrt linear von zwei Schwefelatomen der S-C₆H₄-CN-Gruppen umgeben (Ag2-S1: 2,383 Å). Der S1-Ag2-S1*-Bindungswinkel von 175,5° und der verhältnismäßig lange Abstand

von Ag2 zu S2 (3,099 Å) sprechen für eine nicht kovalente Wechselwirkung zwischen Ag2 und S2, die vermutlich rein elektrostatischer Natur ist (* = Symmetrieäquivalent in *trans*-Stellung). Zudem lassen Richtung und Größe der anisotropen Auslenkungsparameter von Ag2 nicht auf eine Fehlordnung von Ag2 und dessen Symmetrieäquivalenten schließen, bei der diese Silberatome zum Teil in verzerrt trigonal planarer Koordination vorliegen könnten. Demzufolge liegt die Interpretation als isoliertes Sulfidion, das sich in einem $\text{Ag}_{14}(\text{SR})_{12}$ -Käfig bzw. in der Oktaederlücke des flächenzentrierten Würfels befindet, nahe.

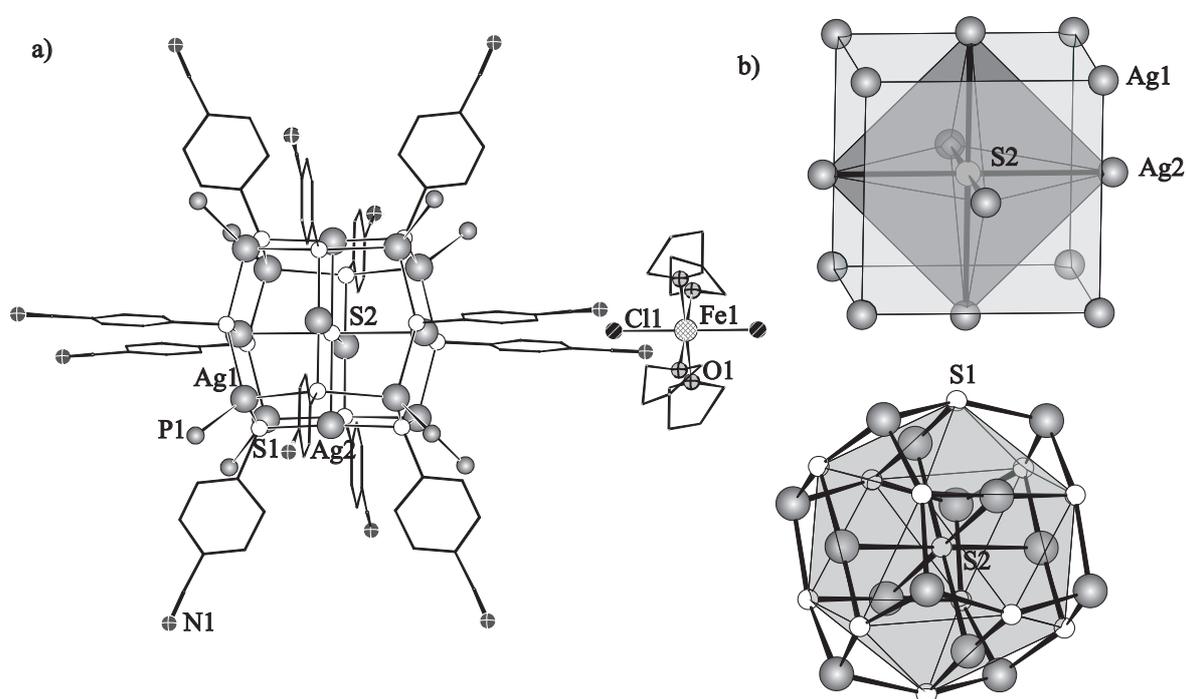


Abbildung 39: Die Molekülstruktur von **21** im Kristall a) Cluster mit S-C₆H₄-CN-Gruppen (die H-Atome wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen) b) zwei Polyederdarstellungen des Schweratomgerüsts (nur die Atome der asymmetrischen Einheit sind nummeriert).

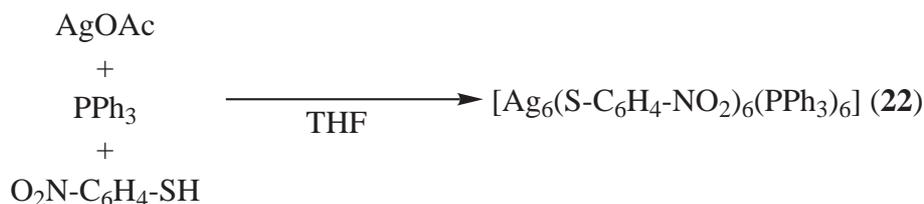
Die Eisenatome der [FeCl₂(thf)₄]-Moleküle sind oktaedrisch von vier Tetrahydrofuran-Liganden in den äquatorialen Positionen und von zwei Chloridionen in den axialen Positionen koordiniert. Jedes THF ist dabei über zwei Lagen

fehlgeordnet. Erstaunlicher Weise sind $[\text{FeCl}_2(\text{thf})_4]$ selbst und analoge Komplexe mit anderen Ethern bisher nicht literaturbekannt. Einzig mehrkernige und heterobimetallische Komplexe von FeCl_2 und Tetrahydrofuran sind bisher bekannt. So kann man durch Reduktion von FeCl_3 in THF mit Eisenpulver^[155] oder mit Cp_2ReH ^[156] $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu_2\text{-Cl})_4(\mu_1\text{-Cl})_2(\text{thf})_6]$ darstellen. Durch Reaktion von CoCl_2 mit FeCl_2 in THF wurde $[\text{Cl}_2\text{Co}(\mu_2\text{-Cl})_2\text{Fe}(\text{thf})_4]$ als Reaktionsprodukt charakterisiert, in dem die beiden verbrückenden Chloridliganden allerdings *cis* zueinander stehen.^[157]

Die Bindungslänge der Eisen-Schwefel-Bindung in **21** steht allerdings im Einklang mit anderen oktaedrischen Dichloro-Eisen(II)-Komplexen mit Sauerstoffliganden in den axialen Positionen. Diese liegt für Komplexe wie z. B. $[\text{FeCl}_2(\text{HO}^i\text{Pr})_4]$ oder $[\text{Fe}(\text{O-OC}(\text{NH}_2)\text{CH}=\text{CH}_2)_4\text{Cl}_2]$ zwischen 2,4 und 2,5 Å.

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **21** im Kristall.

Abstände [Å]			
Ag–P	2,451(3)	Ag1–S	2,623(9)
Ag2–S1	2,383(4)	Ag2–S1	3,090(1)
Fe–O	2,123(10)	Fe–Cl	2,402(10)
Winkel [°]			
S1–Ag1–S1*	101,36(9)	P1–Ag1–S1	116,71(8)
Ag1–S1–Ag1*	150,47(12)	Ag(2)–S(1)–Ag(1)	92,84(9)
<i>cis</i> -O–Fe–O*	86,6(6)-93,4(6)	O–Fe–Cl	89,6(10)-90,4(10)

3.9 NO₂-funktionalisierte Cluster

Schema 23: Reaktion, die zu Verbindung **22** führt.

In vorangegangenen Arbeiten von *Fernandez-Recio et al.* wurde bereits über eine Serie von Nitro-funktionalisierten Kupferchalkogenid-Clustern berichtet. Die darin beschriebenen Verbindungen $[\text{Cu}_4(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_4(\text{PPh}_3)_4]$ und $[\text{Cu}_4(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_4]$ wurden durch die Umsetzung von CuOAc mit 4-Nitrothiophenol in Anwesenheit von tertiären Phosphanen dargestellt. Auffällig an diesen Verbindungen ist deren Farbe, da verglichen mit ähnlichen Verbindungen wie $[\text{Cu}_4(\text{SPh})_4(\text{PPh}_3)_4]$ und $[\text{Cu}_4(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_4(\text{PPh}_3)_4]$ (**4**), welche farblos sind, die Nitro-funktionalisierten Verbindungen orange bzw. rot sind. Dagegen ist die durch die Reaktion von $[\text{Cu}_4(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_2(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_4]$ mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ erhaltene Verbindung $[\text{Cu}_{22}\text{Se}_6(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_{10}(\text{PPh}_3)_8]$ dunkelrot. Verbindungen mit einem strukturell sehr ähnlichen Kern sind ebenfalls rot. Im UV-VIS-Spektrum der drei Verbindungen stechen deutlich die durch die Absorption der S-C₆H₄-NO₂-Gruppen hervorgerufenen Banden hervor. Nur bei $[\text{Cu}_{22}\text{Se}_6(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_{10}(\text{PPh}_3)_8]$ wird diese teilweise von der Absorption des Clusterkerns überlagert.

An diesem Beispiel erkennt man gut, dass die funktionellen Gruppen in der Ligandenhülle erwartungsgemäß einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Cluster haben. Aus diesem Grund sollten Silberchalkogenid-Cluster mit Nitrogruppen in der Ligandenhülle synthetisiert werden. Verbindung **22** erhält man durch die Reaktion von AgOAc mit 4-Nitrothiophenol in Anwesenheit von einem Äquivalent Triphenylphosphan (Schema 23).

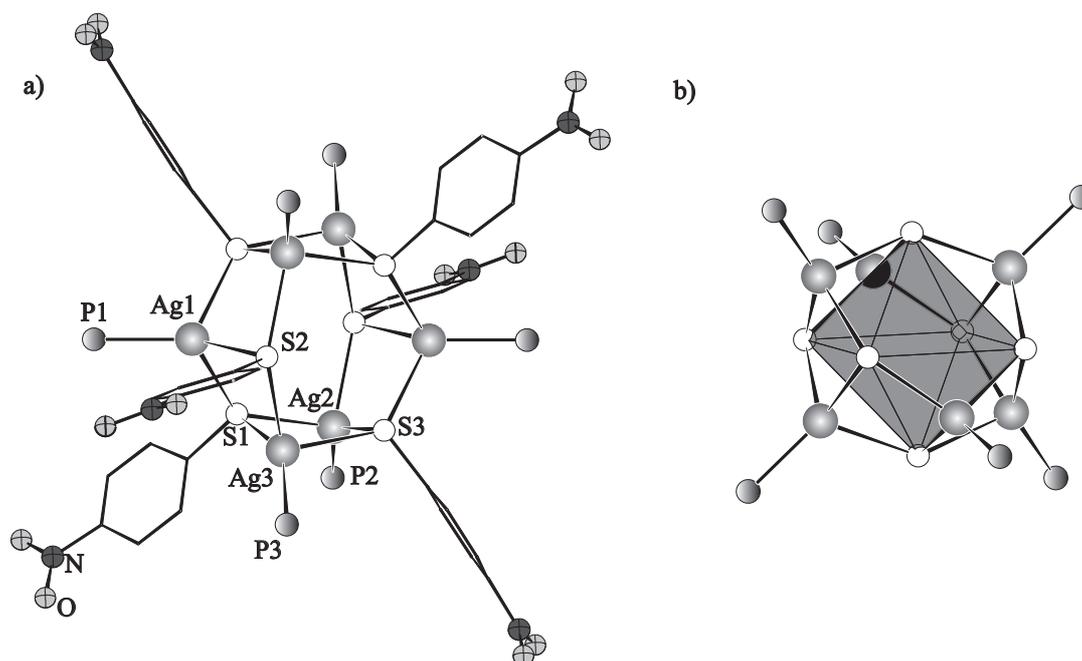
3.9.1 Molekülstruktur von $[Ag_6(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_6(\text{PPh}_3)_6]$ (**22**)

Abbildung 40: Molekülstruktur von **22** im Kristall. a) Cluster mit S-C₆H₄-NO₂-Gruppen (Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen) b) Polyederdarstellung des Schweratomgerüsts.

Verbindung **22** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pccn* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zusätzlich wurden noch zwei nicht koordinierte THF-Moleküle pro Formeleinheit gefunden. Eine zu **22** sehr ähnliche Verbindung wurde bereits in einem vorangegangenen Kapitel diskutiert ($[Ag_6(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_6(\text{PPh}_3)_6]$ **19**). Im Vergleich zu **19** sind in **22** die S-C₆H₄-CN-Gruppen durch S-C₆H₄-NO₂-Gruppen ersetzt. Bezüglich des Schweratomgerüsts besitzen beide Verbindungen im Rahmen der Standardabweichung das gleiche Strukturmotiv. So kann man den Aufbau des Kerns als S₆-Oktaeder interpretieren, wobei die Silberatome sechs der acht Flächen so überkappen, das die beiden „freien“ Flächen sich gegenüberliegen.

Die Silberatome sind dabei alle verzerrt tetraedrisch von drei S-C₆H₄-NO₂- und einem Triphenylphosphanliganden koordiniert. Die Schwefelatome der Thioalotoliganden koordinieren alle μ_3 -verbrückend an die Silberatome. Die Silber-

Schwefel-Bindungsabstände liegen mit 2,535 bis 2,733 Å im erwarteten Bereich einer Silber-Schwefel-Bindung. Die Silber-Phosphor-Abstände variieren zwischen 2,406 und 2,423 Å. In Tabelle 21 sind die Bindungslängen und -Winkel der Schweratome aufgeführt.

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **22** im Kristall .

Abstände [Å]					
Ag1–P1	2,423(1)	Ag1–S2	2,603(1)	Ag1–S3	2,629(1)
Ag1–S1	2,695(1)	Ag2–P2	2,420(1)	Ag2–S3'	2,573(1)
Ag2–S1	2,670(1)	Ag2–S2'	2,676(1)	Ag3–P3	2,406(1)
Ag3–S1	2,535(1)	Ag3–S2	2,691(1)	Ag3–S3'	2,733(1)
Winkel [°]					
P1–Ag1–S2	136,49(3)	P1–Ag1–S3	114,52(4)	S2–Ag1–S3	93,31(3)
P1–Ag1–S1	113,09(3)	S2–Ag1–S1	89,87(3)	S3–Ag1–S1	103,77(3)
P2–Ag2–S3'	137,28(4)	P2–Ag2–S1	114,53(3)	S3'–Ag2–S1	93,82(3)
P2–Ag2–S2'	113,72(3)	S3'–Ag2–S2'	92,89(3)	S1–Ag2–S2'	96,08(3)
P3–Ag3–S1	144,86(4)	P3–Ag3–S2	111,10(4)	S1–Ag3–S2	91,41(3)
P3–Ag3–S3'	108,98(4)	S1–Ag3–S3'	93,18(3)	S2–Ag3–S3'	98,41(3)

3.9.2 Optische Eigenschaften von **19** und **22** im Vergleich

Da $[\text{Ag}_6(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_6(\text{PPh}_3)_6]$ (**22**) dasselbe Strukturmotiv wie $[\text{Ag}_6(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_6(\text{PPh}_3)_6]$ (**19**) besitzt und beide unterschiedliche Farben haben, wurden die optischen Eigenschaften beider Verbindungen sowie der zur Synthese eingesetzten Thiole mittels UV-VIS-Spektroskopie untersucht. Alle Substanzen wurden dazu in THF gelöst, so dass alle Lösungen in etwa die gleiche Konzentration an funktionellen Gruppen hatten.

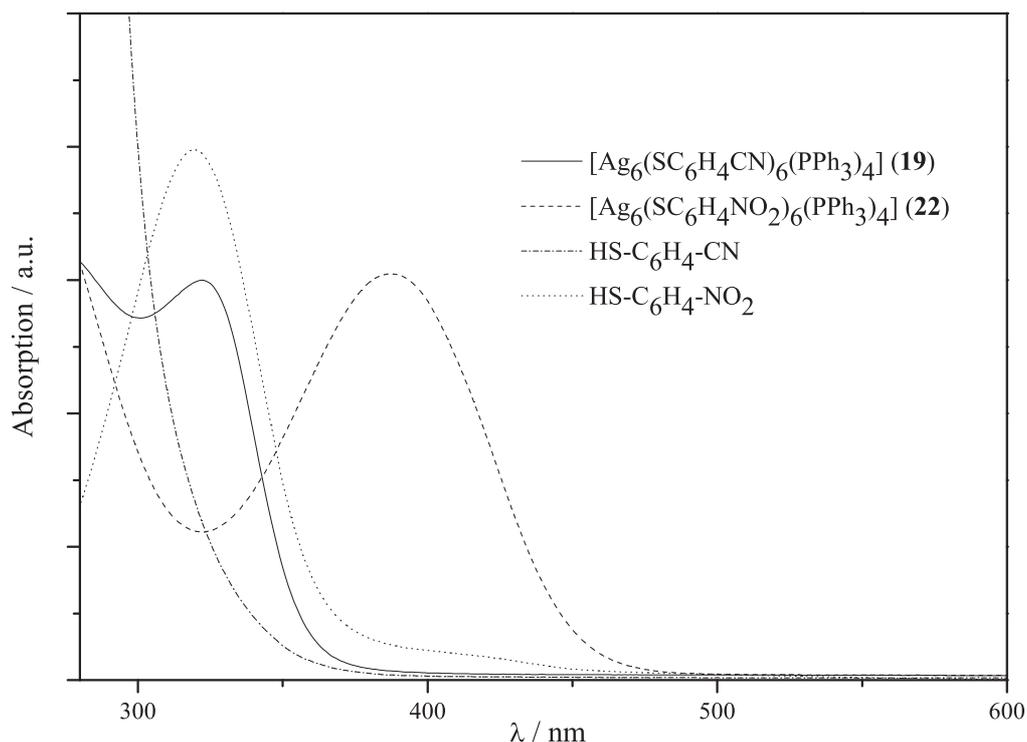


Abbildung 41: UV-VIS-Spektrum von $\text{HS-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$, $\text{HS-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$, **19** und **22** in THF.

Das UV-VIS-Spektrum von **22** in THF zeigt eine breite Bande bei 387 nm, die hauptsächlich der Absorption der $\text{S-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$ -Gruppen zuzuordnen ist. Bei 323 nm durchläuft die Absorption ein lokales Minimum und steigt bei tieferen Wellenlängen wieder steil an. Verglichen mit dem von $\text{HS-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$, dessen Bande bei 317 nm liegt, sind die beiden Banden um 70 nm zueinander verschoben. Grund für diese Verschiebung kann einerseits sein, dass 4-Nitrothiophenol und 4-Nitrobenzenthioat bei unterschiedlichen Wellenlängen absorbieren. Andererseits kann der Kern von **22** eine ursächliche Rolle bei dieser Verschiebung spielen. Dies steht auch im Einklang mit den Farben der Substanzen, da Verbindung **22** orange und 4-Nitrothiophenol blass gelb ist.

Im Spektrum von **19** in THF steigt die Absorption bei ca. 380 nm an und durchläuft bei 322 nm ein Maximum. Die Absorption des entsprechenden Thiols beginnt bei kürzeren Wellenlängen zwischen 360-370 nm und steigt mit abnehmender Wellenlänge sehr steil an. Die beiden Kurven schneiden sich in etwa im lokalen Minimum

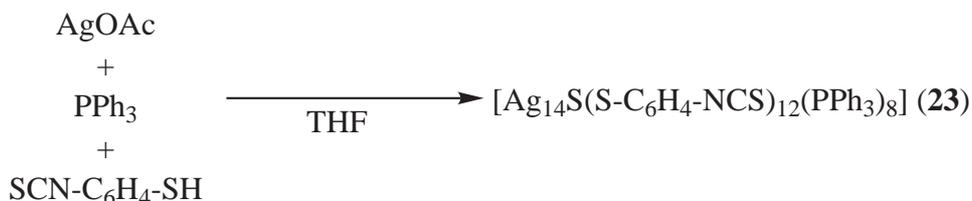
von **19**, was den Schluss zulässt, dass die Schulter im UV-VIS-Spektrum von **19** auf die Absorption des Kerns zurückzuführen ist.

Die Banden der beiden Cluster **19** und **22** liegen um 65 nm zueinander verschoben. Dies verdeutlicht den Einfluss, den die funktionellen Gruppen auf die optischen und elektronischen Eigenschaften der Verbindungen haben.

3.10 NCS-funktionalisierte Cluster

Nach wie vor ist es eine Herausforderung, Cluster mit Schwefel-funktionalisierter Ligandenhülle zu synthetisieren, um diese z. B. auf Oberflächen zu immobilisieren. Die in der Vergangenheit dargestellten Münzmetallchalkogenidcluster mit Methylthioethergruppen haben sich dafür leider nicht als geeignet erwiesen.^[158] Aus diesem Grund wurde versucht, Cluster mit anderen Schwefel-enthaltenden Gruppen in der Ligandenhüllen zu synthetisieren. Ein Problem dabei ist in der Regel, dass reaktivere Gruppen als MeS-Gruppen dazu neigen, als verbrückender Ligand zu koordinieren und somit polymere Strukturen aufgebaut werden, die aufgrund ihrer Unlöslichkeit nur schwer zu charakterisieren sind.

Vielversprechend wären zum Beispiel Cluster mit Isothiocyanatgruppen in der Ligandenhülle. In der Literatur sind bisher nur wenige Beispiele von Komplexen mit Derivaten des Phenylisothiocyanat bekannt. Dabei lässt sich unterscheiden zwischen Komplexen in denen das Metallzentrum *side on* von der Schwefel-Kohlenstoff-Doppelbindung der Isothiocyanatgruppe koordiniert wird^[159–161] und Komplexen in denen das Metallzentrum über andere funktionelle Gruppen am Phenylring koordiniert wird, während die Isothiocyanatgruppe nicht koordiniert.^[162–164]



Schema 24: Reaktion, die zu Verbindung **23** führt.

Um solche Cluster zu erhalten, wurden zunächst Kupfer(I)- und Silber(I)-Carboxylate mit 4-Isothiocyanatothiophenol in Anwesenheit von tertiären Phosphanen umgesetzt. Die Kupferverbindungen reagierten dabei stets unter Bildung von gelben, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindungen. Es ist anzunehmen, dass es sich dabei um polymere Strukturen handelt. Die Reaktionen mit Silber(I)-

Carboxylaten zeigten anfangs die gleichen Ergebnisse. Erst bei Verwendung von zwei Äquivalenten Phosphan konnte eine stabile Lösung erhalten werden. Durch Übersichten dieser Lösung mit Et₂O konnten Einkristalle von **23** erhalten werden. Der dabei entstandene Cluster **23** enthält zwölf dieser Thiolatoliganden und ein Sulfidion im Inneren des Clusters. Dass ohne Zugabe von S(SiMe₃)₂ bei der Reaktion ein Sulfidion entsteht, ist in sofern nicht verwunderlich, da aus der Literatur bekannt ist, dass Isothiocyanate mit tertiären Phosphanen unter Desulfurierung zu Phosphansulfiden reagieren können.^[159] Von diesen wiederum ist bekannt, dass sie als Intermediate bei der Bildung von Phosphan-stabilisierten Metallchalkogenidclustern entstehen.^[165]

3.10.1 Molekülstruktur von [Ag₁₄S(p-S-C₆H₄-NCS)₁₂(PPh₃)₈] (**23**)

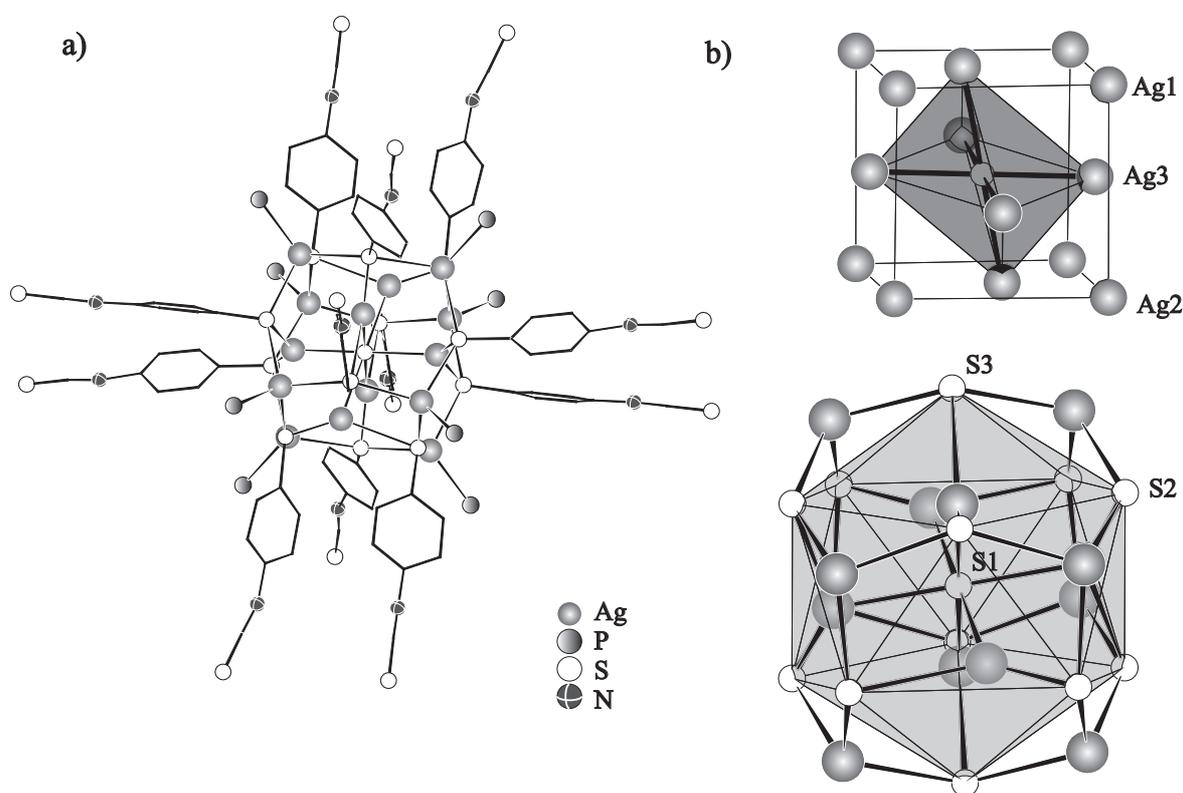


Abbildung 42: Molekülstruktur von **23** im Kristall. a) Cluster mit S-C₆H₄-NCS-Gruppen (Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen) b) zwei Polyederdarstellungen des Schweratomgerüsts (nur die Atome der asymmetrischen Einheit sind nummeriert).

Verbindung **23** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Pa\bar{3}$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zudem konnten pro Clustermolekül vier nicht koordinierende THF-Moleküle verfeinert werden. Der Cluster in Verbindung **23** besteht aus 14 Silberatomen, von denen acht die Ecken eines Würfels besetzen, während die restlichen sechs auf den Flächen des Würfels lokalisiert sind (Abbildung 42 rechts oben). Die acht Silberatome auf den Ecken des Würfels sind verzerrt tetraedrisch von drei S-C₆H₄-NCS-Liganden und einem Triphenylphosphanliganden koordiniert (Ag1, Ag2 und Symmetrieäquivalente; Ag-S: 2,584-2,672 Å, Ag-P: 2,464-2,490 Å). Die sechs auf den Flächen des Würfels lokalisierten Silberatome sind verzerrt trigonal planar von drei Schwefelatomen der S-C₆H₄-NCS-Gruppen umgeben. Bei der Strukturlösung war die Verfeinerung dieser Silberatome jedoch nur auf zwei verschiedenen Lagen möglich, so dass beide Positionen etwas aus der Flächenmitte heraus verschoben liegen (Ag3–Ag3a: 0,983 Å). Dies führt dazu, dass für jede Lage ein Silber-Schwefel-Abstand verhältnismäßig kurz und einer verhältnismäßig lang ist (Ag-S: 1,999-2,955 Å). Die Abstände zwischen dem Mittelpunkt der beiden Silberpositionen und den Schwefelatomen der S-C₆H₄-NCS-Gruppen liegen allerdings mit 2,438 bis 2,481 Å im erwarteten Bindungslängenbereich. In Abbildung 42 ist aus Gründen der Übersicht jeweils nur eine der zwei möglichen Lagen dargestellt.

In diesem flächenzentrierten Würfel aus Silberatomen besetzt ein Schwefelatom die Oktaederlücke in der Mitte des Würfels und bindet somit μ_6 -verbrückend an die Silberatome. Von den S-C₆H₄-NCS-Liganden werden die Silberatome nur durch die direkt an den Phenylring gebundenen Schwefelatome koordiniert. Diese 12 Schwefelatome befinden sich auf den Kanten des Würfels und koordinieren alle μ_3 -verbrückend. Weiterhin bilden diese 12 Schwefelatome einen Ikosaeder (Abbildung 42 rechts unten), wobei die Silberatome acht der 20 Dreiecksflächen überbrücken.

Die Schwefelatome der Isothiocyanatgruppen befinden sich in der äußeren organischen Hülle des Clusters und koordinieren an kein Metallatom. Eine der zwei NCS-Gruppen in der asymmetrischen Einheit ist dabei leicht gewinkelt, was durch

Schwingungen oder erfahrungsgemäß etwas höhere Auslenkungsparameter der Schweratome in der Ligandenhülle verursacht werden kann ($\angle = 173,95^\circ$). In Abbildung 43 ist das Raumerfüllungsmodell des Clusters **23** dargestellt, aus dem man erkennt, dass die Schwefelatome der Isothiocyanatgruppen aus der Ligandenhülle herausragen.

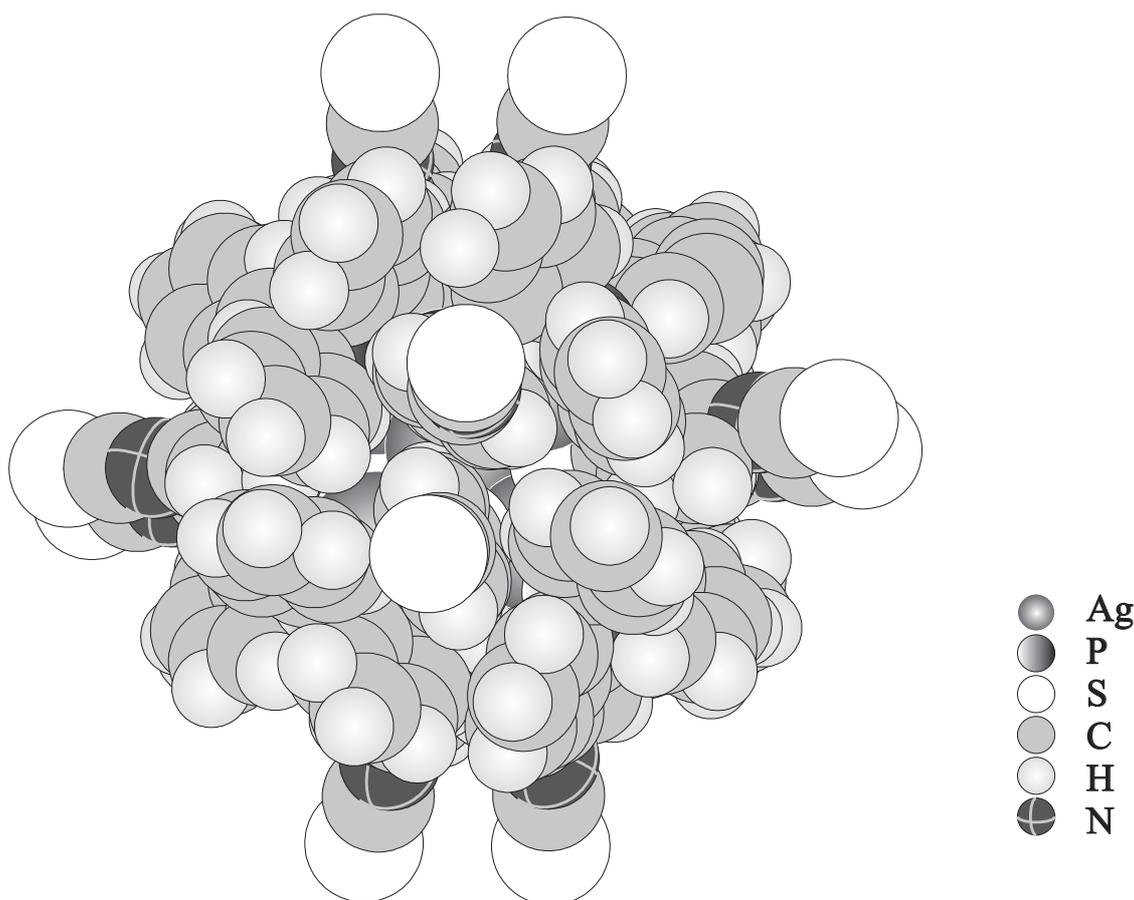


Abbildung 43: Raumerfüllungsmodell von $[\text{Ag}_{14}\text{S}(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NCS})_{12}(\text{PPh}_3)_8]$ **23**.

Das Strukturmotiv von Verbindung **23** konnte im $[\text{Ag}_{14}(\mu_6\text{-Cl})(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_3)_{12}(\text{PPh}_3)_8]^{13+}$ -Kation^[166] sowie in den neutralen Verbindungen $[\text{Cu}_{14}(\mu_2\text{-S})(\text{SPh})_{12}(\text{PPh}_3)_8]^{[167]}$ und $[\text{Ag}_{14}(\mu_6\text{-S})(\text{SPh})_{12}(\text{PPh}_3)_8]^{[168]}$ bereits beobachtet werden.

Tabelle 22: Ausgewählte Längen und Winkel von $[\text{Ag}_{14}\text{S}(\textit{p}\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NCS})_{12}(\text{PPh}_3)_8]$ im Kristall (Ag_E =Silberatome auf den Ecken, Ag_I =Silberatome auf den Flächen des Würfels).

Abstände [Å]			
Ag-P	2,464(2)-2,490(5)	Ag _E -S	2,584(3)-2,672(3)
Ag _I -μ ₃ -S	1,999(6)-2,955(7)	Ag _I -μ ₆ -S	2,497(2)-2,578(1)
Winkel [°]			
S-Ag _E -S	105,21(16)-107,04(16)	P-Ag-S	110,58(12)-114,61(13)
Ag _E -S-Ag _E	138,87(13)-142,29(13)	<i>cis</i> -Ag _I -S-Ag _I	78,63(5)-101,37(5)

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

4.1.1 Arbeitstechnik

Aufgrund der Oxidations - und Hydrolyseempfindlichkeit der eingesetzten und dargestellten Verbindungen wurden alle Arbeitsvorgänge unter Luftausschluss durchgeführt. Hierzu wurden sämtliche Reaktions- und Vorratsgefäße über Schlauchverbindungen an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen, bis zu einem Druck von 10^{-3} mbar evakuiert und unter Stickstoffatmosphäre gesetzt. Der verwendete Stickstoff wurde durch Überleiten über Blaugel und Diphosphorpentoxid auf Bimsstein sowie durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Restsauerstoff wurde mittels eines Kupferkatalysators (BASF) entfernt. Die Einwaage der Feststoffe erfolgte unter Argonatmosphäre in einer Glovebox der Firma BRAUN.

4.1.2 Startmaterialien und Lösungsmittel

Alle Startmaterialien wurden von der Firma ABCR oder von der Firma ALDRICH bezogen und wurden, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigungsschritte verwendet. Alle verwendeten organischen Lösungsmittel wurden getrocknet und frisch destilliert. THF, Et₂O, DME und Toluol wurden über Natrium und Benzophenon getrocknet (Ketyl-trocknung). ⁿHexan und ⁿPentan wurden über Lithiumaluminiumhydrid, Dichlormethan, Chloroform und DMF über Calciumhydrid getrocknet.

4.1.3 Analytische Methoden

Elementaranalysen (C, H, N) wurden durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät ELEMENTAR VarioEL V2.10 bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent. Vor der Analyse wurden die Verbindungen im Vakuum mehrere Stunden getrocknet. Die berechneten Angaben beziehen sich dabei immer auf die lösungsmittelfreien Verbindungen.

Die GC-MS-Untersuchungen wurden an einem AGILENT TECHNOLOGIES 6890N Network GC System durchgeführt. Es wurde eine Silica-Kapillarsäule von HEWLETT PACKARD, HP-5MS mit 30 m Länge, einem Innendurchmesser von 0,25 mm und einer Filmdicke von 0,25 μm verwendet. Als Trägergas diente Helium mit einer Durchflussrate von 50 mL/min. Die Starttemperatur von 120 °C wurde drei Minuten gehalten, anschließend wurde mit einer Heizrate von 15 K/min auf 280 °C erhitzt und 20 Minuten gehalten.

4.1.4 Spektroskopische Untersuchungen

Die Aufnahme der EI-MS-Spektren wurden an einem VARIAN MAT 3830 (70 eV, Quelltemperatur variabel) aufgenommen. Die Probenvorbereitung für die Elektronenstoßionisation (EI) erfolgte durch Einschmelzen der festen Probensubstanz unter Argon in eine Kapillare.

Die Aufnahme der ESI-TOF-Massenspektren erfolgte an einem micrOTOFTM II der Firma BRUKER. Für die Simulation von hochaufgelösten Massenspektren wurde die frei zugängliche Software MOLECULAR WEIGHT CALCULATOR verwendet.^[169]

Die MALDI-TOF-Spektren wurden an einem VOYAGER-DE PRO aufgenommen.

Die Infrarotspektren wurden mit dem Gerät BRUKER IFS 28 oder an einem PERKIN ELMER Spectrum GX FT-IR-System als KBr-Pressling gemessen. Bei den Angaben werden folgende Zuordnungen getroffen: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw), breit (br).

UV-VIS-Spektren wurden an einem VARIAN Cary 500Scan und die Fluoreszenzspektren an einem VARIAN Cary Eclipse. Die Kernresonanzspektren wurden mit dem Gerät AC 400 der Firma BRUKER aufgenommen. Die Messfrequenz betrug 400,13 MHz für ¹H-, 101,25 MHz für ³¹P-, 100,61 MHz für ¹³C-, 79,49 MHz für ²⁹Si- und 76,31 MHz für ⁷⁷Se-Spektren. Die chemische Verschiebung wird in ppm angegeben und bezieht sich auf Tetramethylsilan (¹H, ¹³C und ²⁹Si), auf 85 %ige H₃PO₄ (³¹P) und auf Me₂Se (⁷⁷Se) als externen Standard.

4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

4.2.1 Darstellung von CuOAc

16,0 g (0,08 mol) $[\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, 8,0 g (0,13 mol) Kupferspäne, 16 mL Essigsäureanhydrid, 64 mL Eisessig und 80 mL Acetonitril werden in einem 250 mL Rundkolben solange zum Sieden erhitzt, bis sich die blaue Reaktionslösung entfärbt hat. Im Anschluss wird die Reaktionsmischung über eine G3-Sinterfritte filtriert und in 500 mL Diethylether gegeben. Der blassgelbe Niederschlag wird erneut über eine G3-Sinterfritte filtriert, dreimal mit je 100 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.^[170]

Ausbeute: 12,7 g (104 mmol, 65 %).

Elementaranalyse: gefunden (berechnet): C = 19,59 % (19,59 %); H = 2,46 % (2,47 %).

4.2.2 Darstellung von AgOAc

Zu einer auf 80 °C erhitzten Lösung von 8,51 g (50,0 mmol) AgNO_3 in 40 mL H_2O wird eine Lösung von 4,91 g (50,0 mmol) KOAc in 50 mL H_2O getropft. Der entstandene weiße Niederschlag wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur über eine G3-Sinterfritte filtriert und anschließend dreimal mit je 25 mL H_2O und viermal mit je 25 mL Et_2O gewaschen. Der Rückstand wird darauf im Vakuum getrocknet.^[171,172]

Ausbeute: 4,82 g (29 mmol, 58 %).

Elementaranalyse: gefunden (berechnet): C = 14,35 % (14,39 %); H = 1,87 % (1,81 %).

4.2.3 Darstellung von AgO_2CPh

In einem 250 mL Zweihalskolben werden 6,11 g (50,0 mmol) Benzoesäure in 50 mL H_2O vorgelegt. Nach dem Erwärmen der Suspension auf 70 °C wird eine Lösung von 2,64 g (47 mmol) KOH in 30 mL H_2O zugetropft. Die entstandene Lösung wird nach

dem Abkühlen auf Raumtemperatur über eine G3-Sinterfritte mit Teflonhahn (um unumgesetzte Benzoesäure zurück zuhalten) zu einer auf 80 °C erhitzten Lösung von 8,51 g (50,0 mmol) AgNO₃ in 40 mL H₂O getropft. Der entstandene weiße Niederschlag wird nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur über eine G3-Sinterfritte filtriert und anschließend dreimal mit je 25 mL H₂O und viermal mit je 25 mL Et₂O gewaschen. Der Rückstand wird anschließend im Vakuum getrocknet.^[171,172]

Ausbeute: 8,78 g (38 mmol, 77 %).

Elementaranalyse: gefunden (berechnet): C = 36,72 % (36,54 %); H = 2,18 % (2,20 %).

4.2.4 Darstellung von Ph₂P-CH₂-PPh₂

43,7 g (0,17 mol) Triphenylphosphan, gelöst in 200 mL THF, setzt man mit 2,5 g (0,36 mol) Lithium-Granulat um und lässt für ca. 16 Stunden bei Raumtemperatur rühren, bis das Lithium-Granulat vollständig umgesetzt ist. Zu der tief roten Lösung tropft man darauf zum Abfangen des entstandenen Phenyllithiums 16,1 mL (0,15 mol) ^tBuCl, gelöst in 35 mL THF. Anschließend tropft man langsam 5,4 mL (0,08 mol) CH₂Cl₂, gelöst in 35 mL THF, hinzu und erhitzt für 30 Minuten zum Sieden. Die flüchtigen Bestandteile werden darauf im Vakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird mit Methanol und Wasser gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wird aus siedendem Ethanol umkristallisiert.^[173]

Ausbeute: 16,0 g (42,0 mmol, 52 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ_H = 2,86 (t, 2H, ²J_{HP} = 1,5 Hz, P-CH₂-P), 7,35 (m, 12H, Aryl-H), 7,49 (m, 12H, Aryl-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ_C = 28,1 (t, ¹J_{CP} = 22,8 Hz, P-CH₂-P), 128,4 (t, J_{CP} = 3,5 Hz, Aryl-C), 128,7 (s, Aryl-C), 132,9 (t, J_{CP} = 10,3 Hz, Aryl-C), 138,9 (t, J_{CP} = 3,5 Hz, Aryl-C) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ_P = -22,3 (s) ppm.

4.2.5 Darstellung von PEt_3

2,20 g (0,50 mol) Magnesiumspäne und 42,0 mL (0,55 mol) Ethylbromid werden in 150 mL Et_2O zur entsprechenden Grignard-Verbindung umgesetzt. Zu der auf 0 °C gekühlten Grignard-Lösung tropft man langsam innerhalb von zwei Stunden 13,5 mL (0,16 mol) frisch destilliertes Phosphortrichlorid und erhitzt im Anschluss die entstandene Suspension für vier Stunden zum Sieden. Nach der Hydrolyse mit entgaster gesättigter NH_4Cl -Lösung wird die etherische Phase abgetrennt, die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Et_2O extrahiert und die vereinigten etherischen Phasen über NaSO_4 getrocknet. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man durch fraktionierte Destillation das Phosphan als farblose Flüssigkeit (Sdp. 122°C).^[174]

Ausbeute: 10,5 mL (0,07 mol, 46 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta_{\text{H}} = 1,04$ (dt, 9H, $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 15,3$ Hz, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1,38 (q, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7,4$ Hz, P- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$)ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta_{\text{P}} = -18,5$ (s) ppm.

4.2.6 Darstellung von $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$

In einer 2L-Reaktionsflasche mit Gaseinleitungsrohr und Öldruckausgleich werden 24,5 g (1,06 mol) klein geschnittenes und von Krusten befreites Natrium vorgelegt. Man kondensiert ca. 1 L Ammoniak ein und gibt bei -45 °C zu der violetten Lösung portionsweise 15,3 g (0,47 mol) Schwefel. Anschließend lässt man den Ammoniak langsam abdampfen und trocknet den erhaltenen weißen Feststoff (Na_2S) noch eine Stunde im Vakuum.

Das Na_2S wird darauf in 300 mL THF aufgenommen, und es werden 136 mL (1,08 mol) frisch destilliertes Me_3SiCl zugetropft. Man erhitzt noch vier Stunden zu Sieden und filtriert nach dem Erkalten der Reaktionsmischung über eine G3-Sinterfritte. Der Rückstand wird noch zweimal mit 50 mL THF gewaschen. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels wird das Produkt als farblose Flüssigkeit durch fraktionierte

Destillation im Vakuum erhalten (Sdp. 70 °C/ 30 Torr).^[175,176]

Ausbeute: 46,6 g (0,25 mol, 46 %)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta_H = 0,28$ (s, 18H, -CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta_C = 5,0$ (s, mit Satelliten $^1J_{CSi} = 54,0$ Hz, -CH₃) ppm.

²⁹Si{¹H}-NMR (79 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta_{Si} = 14,2$ (s, mit Satelliten $^1J_{SiC} = 54,0$ Hz,) ppm.

²⁹Si-NMR (79 MHz, C₆D₆, 25 °C): $\delta_{Si} = 14,2$ (dz, $^2J_{SiH} = 6,8$ Hz) ppm.

4.2.7 Darstellung von Se(SiMe₃)₂

In einer 2L-Reaktionsflasche mit Gaseinleitungsrohr und Öldruckausgleich werden 11,7 g (0,50 mol) klein geschnittenes und von Krusten befreites Natrium vorgelegt. Man kondensiert ca. 500 mL Ammoniak ein und gibt bei -45 °C zu der violetten Lösung portionsweise 19,7 g (0,25 mol) graues Selenpulver. Danach lässt man den Ammoniak langsam abdampfen und trocknet den erhaltenen weißen Feststoff (Na₂Se) noch eine Stunde im Vakuum.

Das Na₂Se wird darauf in 250 mL THF aufgenommen, und es werden 65 mL (0,51 mol) Me₃SiCl zugetropft. Man erhitzt noch drei Stunden zum Sieden und filtriert nach dem Erkalten der Reaktionsmischung über eine G3-Sinterfritte. Der Rückstand wird noch zweimal mit 50 mL THF gewaschen. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels wird das Produkt als farblose Flüssigkeit durch fraktionierte Destillation im Vakuum erhalten (Sdp. 60 °C/ 11 Torr).^[175,177]

Ausbeute: 36,60 g (0,16 mol, 65 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta_H = 0,48$ (s, 18H, -CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta_C = 4,6$ (s, mit Satelliten $^1J_{CSi} = 52,6$ Hz, -CH₃) ppm.

²⁹Si{¹H}-NMR (79 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta_{Si} = 11,9$ (s, mit Satelliten $^1J_{SiC} = 52,6$ Hz, $^1J_{SiSe} = 106,7$ Hz) ppm.

²⁹Si-NMR (79 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta_{Si} = 11,9$ (dz, $^2J_{SiH} = 6,9$ Hz) ppm.

4.2.8 Darstellung von *p*-Me₃SiO-C₆H₄-SSiMe₃

In einem 500 mL Dreihalskolben mit Hahn werden 20,0 g (0,16 mol) 4-Hydroxythiophenol in 300 mL Et₂O vorgelegt. Hierzu werden 45 mL (0,32 mol) NEt₃ gegeben, und im Anschluss werden 42 mL (0,33 mol) Me₃SiCl langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin sechs Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmischung über eine G3-Sinterfritte filtriert und der Rückstand noch dreimal mit je 50 mL Et₂O gewaschen. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im Vakuum entfernt, und man erhält das Produkt als farblose Flüssigkeit durch fraktionierte Destillation im Vakuum (Sdp. 81 °C/ 10⁻² Torr)

Ausbeute: 36,4 g (0,13 mol, 84 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta_H = 0,24$ (s, 9H, -OSiCH₃), 0,25 (s, 9H, -SSiCH₃), 6,74 (d, 2H, Aryl-H, $J_{HH} = 8,7$ Hz), 7,27 (d, 2H, Aryl-H, $J_{HH} = 8,7$ Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta_C = 0,3$ (s, OSiCH₃), 0,9 (s, SSiCH₃), 120,5 (s, Aryl-C), 122,8 (s, Aryl-C), 136,4 (s, Aryl-C), 154,6 (s, Aryl-C) ppm.

²⁹Si{¹H}-NMR (79 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta_{Si} = 16,3$ (s,), 18,9 (s,) ppm.

4.2.9 Darstellung von *p*-Br-C₆H₄-OSiMe₃

In einem 250 mL Dreihalskolben mit Hahn werden 50,9 g (0,30 mol) 4-Bromphenol in 300 mL Et₂O vorgelegt. Hierzu werden 41 mL (0,30 mol) NEt₃ gegeben und im Anschluss werden 45 mL (0,36 mol) Me₃SiCl langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin zwei Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmischung über eine G3-Sinterfritte filtriert und der Rückstand noch zweimal mit je 50 mL Et₂O gewaschen. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im Vakuum entfernt, und man erhält das Produkt

durch fraktionierte Destillation im Vakuum als farblose Flüssigkeit (Sdp. 40 °C/ 10⁻¹ Torr)

Ausbeute: 51,7 g (0,21 mol, 71 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ_H = 0,33 (s, 9H, -OSiCH₃), 6,79 (d, 2H, Aryl-H, J_{HH} = 8,6 Hz), 7,39 (d, 2H, Aryl-H, J_{HH} = 8,6 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ_C = 0,2 (s, OSiCH₃), 113,9 (s, Aryl-C), 121,9 (s, Aryl-C), 132,4 (s, Aryl-C), 154,4 (s, Aryl-C) ppm.

²⁹Si-NMR (79 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ_{Si} = 20,5 (dz, ²J_{SiH} = 6,7 Hz) ppm.

4.2.10 Darstellung von *p*-Me₃SiO-C₆H₄-SeSiMe₃ (2)

p-Me₃SiO-C₆H₄-SeSiMe₃ wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von *Piller et al.* synthetisiert.^[82] Die dazu benötigte 0,5-molare LiCl-Lösung in THF wurde wie folgt hergestellt: LiCl wird für vier Stunden bei 10⁻³ mbar und 140 °C getrocknet und anschließend in der entsprechenden Menge THF aufgenommen. Innerhalb von 24 Stunden bildet sich eine klare Lösung.^[178]

1,26 g (51,8 mmol) Magnesiumspäne und 53,75 mL der LiCl-Lösung (0,5 M in THF; 53,75 mL ≙ 26,9 mmol LiCl) werden vorgelegt. Zum Aktivieren der Magnesiumspäne gibt man 0,2 ml einer Di-*iso*-Butylaluminiumhydrid-Lösung (DIBAL-H, 1M in Toluol, ≙ 0,2 mmol) hinzu. Nach weiteren 10 Minuten gibt man 4,00 mL (20,7 mmol) *p*-Br-C₆H₄-OSiMe₃ zu der Reaktionsmischung und lässt für 16 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Zu der trüben Grignard-Lösung gibt man innerhalb von einer Stunde portionsweise 1,47 g (18,6 mmol) graues Selenpulver und lässt für drei Stunden rühren. Um die überschüssigen Magnesiumspäne abzutrennen, filtriert man die entstandene braune Lösung über eine G3-Sinterfritte ab. Darauf tropft man 3,94 mL (31,2 mmol) frisch destilliertes Me₃SiCl hinzu, erhitzt anschließend für fünf Stunden zum Sieden, engt danach fast bis zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in 50 mL *n*-Pentan auf. Die Suspension filtriert man und wäscht den Niederschlag zweimal mit 15 mL *n*-Pentan. Man entfernt die flüchtigen Bestandteile des Filtrats im

Vakuum. Das Produkt erhält man durch fraktionierte Destillation im Vakuum (Sdp. 70 °C/ $5 \cdot 10^{-2}$ Torr).

Ausbeute: 4,1 g (12,9 mmol, 62 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta_{\text{H}} = 0,18$ (s, 9H, -OSiCH₃), 0,22 (s, 9H, -SeSiCH₃), 6,92 (d, 2H, Aryl-H, $J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz), 7,38 (d, 2H, Aryl-H, $J_{\text{HH}} = 8,4$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta_{\text{C}} = -0,1$ (s, OSiCH₃), 1,0 (s, SSiCH₃), 120,8 (s, Aryl-C), 132,9 (s, Aryl-C), 135,9 (s, Aryl-C), 157,3 (s, Aryl-C) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta_{\text{Si}} = -4,4$ (dz, $^2J_{\text{SiH}} = 5,8$ Hz), 18,8 (dz, $^2J_{\text{SiH}} = 6,7$ Hz) ppm.

4.2.11 Darstellung von *p*-Me₃SiS-C₆H₄-SeSiMe₃ (3)

In einem 500 mL Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler werden 3,88 g (0,16 mol) Magnesiumspäne vorgelegt und in 150 mL DME suspendiert. Man tropft langsam eine Lösung aus 30,0 g (0,15 mol) *p*-Bromthioanisol in 50 mL DME hinzu. Die Reaktionsmischung erwärmt sich dabei. Nach dem Abklingen der Reaktion lässt man für weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur rühren, filtriert anschließend die überschüssigen Magnesiumspäne ab und gibt zu der Grignardlösung portionsweise 12,6 g (0,16 mol) graues Selenpulver. Nach weiteren zwei Stunden Rühren bei Raumtemperatur tropft man die entstandene gelbe Suspension langsam zu einer Lösung von 7,36 g (0,32 mol) Natrium in einem Liter flüssigem Ammoniak bei -32 °C. Man lässt den Ammoniak über Nacht abdampfen und gibt zu der Suspension weitere 200 mL DME. Anschließend tropft man 40,4 mL (0,32 mol) frisch destilliertes Me₃SiCl zu der Reaktionsmischung und erhitzt für vier Stunden zum Sieden. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wird der entstandene Niederschlag mit einer G3-Sinterfritte abfiltriert. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus siedendem *n*-Pentan umkristallisiert. Durch Einengen der Mutterlauge und erneutem Kristallisieren lässt sich die Ausbeute deutlich erhöhen. Man erhält einen blassgelben, niedrig schmelzenden Feststoff.

Ausbeute: 12,4 g (30,6 mmol, 20 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta_{\text{H}} = 0,14$ (s, 9H, -SSiCH₃), 0,22 (s, 9H, -SeSiCH₃), 7,25 (d, 2H, Aryl-H, $J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz), 7,41 (d, 2H, Aryl-H, $J_{\text{HH}} = 8,3$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta_{\text{C}} = 1,6$ (s, SSiCH₃), 2,2 (s, SeSiCH₃), 127,8 (s, Aryl-C), 134,2 (s, Aryl-C), 136,7 (s, Aryl-C), 138,2 (s, Aryl-C) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta_{\text{Si}} = 15,0$ (dz, $^2J_{\text{SiH}} = 5,8$ Hz), 17,2 (dz, $^2J_{\text{SiH}} = 6,9$ Hz) ppm.

EI/MS m/z (%): 333,9 (98) $[\text{M}]^+$, 331,9 (52) $[\text{M}]^+$, 275,9 (19), 261,9 (32), 230, (17), 189,9 (26), 166,0 (10), 151,0 (17), 110,0 (24), 108 (25), 73,1 (100), 45 (52).

4.2.12 Darstellung von *p*-Br-C₆H₄-SSiMe₃

Synthese A

In einem 100 mL Zwei-Halskolben mit Hahn werden 4,73 g (25,0 mmol) 4-Bromthiophenol in 20 mL THF gelöst. Man tropft bei 0 °C 15,6 mL einer 1,6 M MeLi-Lösung innerhalb einer Stunde hinzu. Im Anschluss tropft man 4,3 mL Me₃SiCl hinzu und erhitzt anschließend noch zwei Stunden zum Sieden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert man das Reaktionsgemisch. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im Vakuum entfernt und man erhält das Produkt als farblose Flüssigkeit durch fraktionierte Destillation im Vakuum (Sdp. 66 °C/ 10⁻¹ Torr).

Ausbeute: 5,80 g (22,2 mmol, 89 %)

Synthese B

2,89 g (0,12 mol) Magnesiumspäne werden in 150 mL THF vorgelegt. Man tropft eine Lösung von 28,0 g (0,12 mol) 1,4-Dibrombenzol in 100 mL THF hinzu. Die entstandene Suspension erhitzt man für eine Stunde zum Sieden und lässt anschließend noch 16 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Darauf gibt man portionsweise 3,81 g (0,12 mol) Schwefel hinzu, lässt weitere drei Stunden bei Raumtemperatur rühren und tropft 16 mL (0,13 mol) frisch destilliertes Me₃SiCl hinzu. Die Reaktionsmischung wird noch vier Stunden unter Rückfluss gekocht. Die weitere Aufarbeitung erfolgt

wie bei Variante A.

Ausbeute: 9,80 g (37,5 mmol, 37 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta_{\text{H}} = 0,09$ (s, 9H, $-\text{SiCH}_3$), 7,08 (s, 4H, Aryl-H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta_{\text{C}} = 1,5$ (s, SiCH_3), 122,3 (s, Aryl-C), 132,1 (s, Aryl-C), 132,9 (s, Aryl-C), 137,8 (s, Aryl-C) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta_{\text{Si}} = 17,5$ (dz, $^2J_{\text{SiH}} = 6,8$ Hz) ppm.

4.2.13 Darstellung von $p\text{-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SSiMe}_3$

5,00 g (25,0 mmol) 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin und 0,67 g (28,0 mmol) Magnesiumspäne werden in 80 mL THF zur entsprechenden Grignard-Verbindung umgesetzt. Anschließend gibt man zu der Lösung portionsweise 0,80 g (25,0 mmol) Schwefel und lässt über Nacht rühren. Darauf tropft man 3,2 mL (25,0 mmol) frisch destilliertes Me_3SiCl zu der Reaktionsmischung, erhitzt für zwei Stunden zum Sieden und entfernt danach alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Das Produkt erhält man durch Feststoffdestillation aus dem Rückstand über ein gewinkeltes Verbindungsstück in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage.^[67]

Ausbeute: 2,80 g (12,5 mmol, 50 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta_{\text{H}} = 0,25$ (s, 9H, $-\text{SiCH}_3$), 2,44 (s, 6H, NCH_3), 6,43 (d, 2H, Aryl-H, $J_{\text{HH}} = 8,9$ Hz), 7,44 (d, 2H, Aryl-H, $J_{\text{HH}} = 8,9$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta_{\text{C}} = 1,7$ (s, SiCH_3), 40,8 (s, NCH_3), 114,1 (s, Aryl-C), 134,2 (s, Aryl-C), 137,3 (s, Aryl-C), 150,7 (s, Aryl-C) ppm.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (79 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta_{\text{Si}} = 16,1$ (dz, $^2J_{\text{SiH}} = 6,8$ Hz) ppm.

4.2.14 Darstellung von $p\text{-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SeSiMe}_3$ (1)

5,00 g (25,0 mmol) 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin und 0,67 g (28,0 mmol) Magnesiumspäne werden in 80 mL THF zur entsprechenden Grignard-Verbindung umgesetzt.

Anschließend gibt man zu der Lösung portionsweise 1,97 g (25,0 mmol) graues Selenpulver und läßt über Nacht rühren. Darauf tropft man 3,0 mL (23,8 mmol) frisch destilliertes Me_3SiCl zu der Reaktionsmischung, erhitzt für zwei Stunden zum Sieden und entfernt danach alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Das Produkt erhält man durch Feststoffdestillation aus dem Rückstand über ein gewinkeltes Verbindungsstück in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage.

Ausbeute: ca. 1,50 g (5,50 mmol, 22 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta_{\text{H}} = 0,31$ (s, 9H, $-\text{SeSiCH}_3$), 2,46 (s, 6H, NCH_3), 6,40 (d, 2H, Aryl-H, $J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz), 7,52 (d, 2H, Aryl-H, $J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz) ppm.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (79 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta_{\text{Si}} = 13,7$ (s, mit Satelliten $^1J_{\text{SiC}} = 52,4$ Hz, $^1J_{\text{SiSe}} = 107,5$ Hz) ppm.

4.2.15 Darstellung von *p*-NC-C₆H₄-OC(S)NMe₂

In einem 500 mL Zweihalskolben werden 11,9 g (0,10 mol) 4-Hydroxybenzonnitril und 28,1 g (0,25 mol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (dabco) vorgelegt und in 120 mL DMF gelöst. Unter starkem Rühren tropft man 15,40 mL (0,12 mol) *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid hinzu. Die Reaktionsmischung wird nun für drei Stunden auf 70 °C erhitzt und anschließend auf Eis gegossen. Nach dem Ansäuern auf pH 3 mit konzentrierter Salzsäure erhält man *O*-4-Cyanophenyl-*N,N*-dimethylthiocarbamat als weißen Niederschlag, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird.^[77]

Ausbeute: 18,2 g (88,3 mmol, 88 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta_{\text{H}} = 3,40$ (s, 3H, NCH_3), 3,50 (s, 3H, NCH_3), 7,24 (d, 2H, Aryl-H, $J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz), 7,73 (d, 2H, Aryl-H, $J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta_{\text{C}} = 39,0$ (s, NCH_3), 43,4 (s, NCH_3), 109,9 (s, Aryl-C), 118,4 (s, Aryl-C), 124,2 (s, Aryl-C), 133,4 (s, Aryl-C), 157,1 (s, CN), 186,5 (s, OC(S)NMe_2) ppm.

4.2.16 Darstellung von *p*-NC-C₆H₄-SC(O)NMe₂

In einem Schlenkrohr werden 18,2 g (88,3 mmol) *O*-4-Cyanophenyl-*N,N*-dimethylthiocarbamat vorgelegt. Man bringt das Schlenkrohr in ein auf 210-220 °C vorgeheiztes Ölbad und lässt die entstandene Schmelze unter starken Rühren für zwei bis drei Stunden bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert das *S*-4-Cyanophenyl-*N,N*-dimethylthiocarbamat in quantitativer Ausbeute.^[77]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ_H = 3,13 (d, 6H, NCH₃), 7,67 (m, 4H, Aryl-H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ_C = 37,0 (s, NCH₃), 38,6 (s, NCH₃), 112,6 (s, Aryl-C), 118,4 (s, Aryl-C), 132,2 (s, Aryl-C), 135,5 (s, -CN), 135,7 (s, Aryl-C), 164,9 (s, SC(O)NMe₂) ppm.

4.2.17 Darstellung von *p*-NC-C₆H₄-SH

Zu 18,2 g (88,3 mmol) *S*-4-Cyanophenyl-*N,N*-dimethylthiocarbamat gelöst in 120 mL THF gibt man eine Lösung von 10,9 g (0,19 mol) KOH in 45 mL MeOH. Die Reaktionsmischung wird für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf Eis gegossen. Man säuert mit konzentrierter Salzsäure auf pH 2 an und rührt die Mischung stark bis das zuvor ölige Produkt fest wird. Den erhaltenen Feststoff filtriert man ab, wäscht mehrmals mit kaltem Wasser und trocknet das Produkt darauf im Vakuum.^[77]

Ausbeute: 7,51 g (55,6 mmol, 63 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ_H = 3,71 (s, 1H, -SH), 7,36 (d, 2H, Aryl-H, J_{HH} = 8,7 Hz), 7,54 (d, 2H, Aryl-H, J_{HH} = 8,7 Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ_C = 108,9 (s, Aryl-C), 118,6 (s, Aryl-C), 128,7 (s, Aryl-C), 132,6 (s, Aryl-C), 139,2 (s, -CN) ppm.

IR (KBr) ν_{max}/cm⁻¹: 3407 (br), 3053 (w), 2924 (w), 2536 (s), 2223 (s), 1906 (w), 1652 (w), 1592 (s), 1485 (s), 1407 (s), 1261 (m), 1177 (m), 1120 (w), 1095 (s), 1019 (m), 941

(m), 877 (w), 818 (s), 704 (w), 585 (m), 541 (s), 438 (w).

4.2.18 Darstellung von *p*-SCN-C₆H₄-SH

Eine Lösung von 2,45 g (20,0 mmol) 4-Aminothiophenol in 25 mL CHCl₃ wird tropfenweise zu einer auf 0 °C gekühlten Mischung aus 15 mL Wasser, 5 mL CHCl₃, 2,31 g (23,0 mmol) CaCO₃ und 1,62 mL (21,0 mmol) Thiophosgen gegeben. Die Mischung wird für eine Stunde auf 35 °C erhitzt und anschließend auf Wasser gegeben. Die organische Phase wird mit 35 mL verdünnter Salzsäure gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das Produkt als einen orangenen gelartigen Feststoff.^[80]

Ausbeute: 3,06 g (18,2 mmol, 91 %)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta_H = 3,57$ (s, 1H, -SH), 7,13 (d, 2H, Aryl-H, $J_{HH} = 8,7$ Hz), 7,27 (d, 2H, Aryl-H, $J_{HH} = 8,7$ Hz) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta_C = 126,3$ (s, Aryl-C), 128,9 (s, Aryl-C), 130,2 (s, Aryl-C), 130,5 (s, -NCS), 130,7 (s, Aryl-C) ppm.

4.3 Darstellung der Clusterverbindungen

4.3.1 Darstellung von $[\text{Cu}_4(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br)}_4(\text{PPh}_3)_4]$ (4)

Zu einer Lösung von 123 mg (1,00 mmol) CuOAc und 262 mg (1,00 mmol) PPh₃ in 10 mL DME werden 0,260 mL (1,00 mmol) *p*-Me₃SiS-C₆H₄-Br gegeben. Die entstandene gelbe Lösung lässt man für weitere 16 Stunden rühren und überschichtet anschließend mit ⁿHexan. Nach wenigen Tagen erhält man farblose Kristalle.

Ausbeute: 176 mg (0,16 mmol, 66 % bezogen auf CuOAc).

Elementaranalyse: gefunden (berechnet): C = 55,10 % (55,98 %); H = 3,78 % (4,04 %).

IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3056 (m), 2737 (w), 1955 (w), 1884 (w), 1811 (w), 1770 (w), 1661 (w), 1585 (w), 1572 (w), 1557 (w), 1479 (m), 1467 (s), 1434 (s), 1380 (m), 1327 (w), 1308 (w), 1285 (w), 1262 (w), 1181 (w), 1157 (w), 1082 (s), 1068 (m), 1026 (w), 1006 (s), 917 (w), 847 (w), 807 (s), 741 (s), 693 (s), 618 (w), 521 (s), 483 (s), 442 (w).

4.3.2 Darstellung von $[\text{Cu}_{28}\text{Se}_6(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br)}_{16}(\text{PPh}_3)_8]$ (5)

Zu einer Suspension von 184 mg (1,50 mmol) CuOAc und 131 mg (0,50 mmol) PPh₃ in 25 mL DME werden 0,195 mL (0,75 mmol) *p*-Me₃SiS-C₆H₄-Br und 0,065 mL (0,26 mmol) Se(SiMe₃)₂ gegeben. Die entstandene dunkelbraune Suspension lässt man sechs Stunden rühren und filtriert anschließend ab. Nach ein bis zwei Wochen bilden sich im Filtrat rote Kristalle.

Ausbeute: 35 mg ($4,8 \cdot 10^{-3}$ mmol, 9 % bezogen auf CuOAc).

Elementaranalyse: gefunden (berechnet): C = 38,69 % (39,16 %); H = 2,818 % (2,52 %).

IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3052 (m), 3003 (w), 2961 (w), 2925 (w), 1957 (w), 1884 (w), 1812 (w), 1585 (w), 1560 (m), 1479 (m), 1467 (s), 1435 (s), 1381 (m), 1328 (w), 1309 (w), 1288 (w), 1261 (m), 1181 (w), 1157 (w), 1095 (s), 1081 (s), 1069 (s), 1027 (m), 1006 (s), 873 (w), 846 (w), 808 (s), 743 (s), 722 (w), 693 (s), 665 (w), 618 (w), 522 (s), 485 (s).

4.3.3 Darstellung von $[\text{Cu}_{47}\text{Se}_{10}(\textit{p}\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_{21}(\text{OAc})_6(\text{PPh}_3)_8]$ (6)

Zu einer Suspension von 184 mg (1,50 mmol) CuOAc und 98 mg (0,38 mmol) PPh₃ in 25 mL DME werden 0,195 mL (0,75 mmol) *p*-Me₃SiS-C₆H₄-Br und 0,030 mL (0,124 mmol) Se(SiMe₃)₂ gegeben. Die entstandene rote Suspension lässt man für weitere 6 Stunden rühren und filtriert diese anschließend. Nach wenigen Tagen bilden sich im Filtrat dunkelrote Kristalle.

Ausbeute: 13 mg ($1,3 \cdot 10^{-3}$ mmol, 4 % bezogen auf CuOAc).

Elementaranalyse: gefunden (berechnet): C = 33,31 % (33,28 %); H = 2,24 % (2,20 %);

IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3423 (w), 3052 (w), 2963 (w), 2369 (w), 2346 (w), 1885 (w), 1625 (m), 1560 (m), 1468 (s), 1435 (m), 1381 (m), 1289 (w), 1261 (m), 1177 (w), 1095 (m), 1081 (s), 1069 (m), 1026(m), 1006 (s), 806 (s), 743 (m), 722 (w), 693 (m), 623 (w), 541 (w), 523 (m), 484 (m).

4.3.4 Darstellung von $[\text{Cu}_8(\textit{p}\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_6(\text{S}_2\text{C-NMe}_2)_2(\text{PPh}_3)_4]$ (7)

Zu einer Lösung von 50 mg (0,025 mmol) $[\text{Cu}_4(\textit{p}\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_4(\text{PPh}_3)_4]$ in 10 mL DME gibt man bei -70 °C 0,025 mL (0,05 mmol) einer 2 M Lösung von ⁱPrMgCl in THF und lässt innerhalb von vier Stunden auf 10 °C erwärmen. Zu der entstandenen bräunlichen Suspension gibt man 12 mg (0,050 mmol) Me₂N-C(S)-S-S-C(S)-NMe₂. Die entstandene gelbe Lösung überschichtet man anschließend mit ⁿHexan. Nach wenigen Tagen erhält man gelbe Kristalle.

Ausbeute: 26 mg ($8,9 \cdot 10^{-3}$ mmol, 73 %).

Elementaranalyse: gefunden (berechnet): C = 45,19 % (46,79 %); H = 3,69 % (3,31 %); N = 1,60 % (0,96 %).

IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3048 (m), 2921 (m), 1884 (w), 1633 (w), 1585 (w), 1571 (w), 1497 (s), 1480 (s), 1465 (s), 1434 (s), 1399 (w), 1372 (s), 1244 (m), 1182 (w), 1139 (m), 1094 (m), 1082 (s), 1026 (w), 1006 (m), 962 (s), 874 (w), 810 (m), 743 (s), 693 (s), 563 (w), 520 (s), 505 (m), 494 (m), 441 (w).

4.3.5 Darstellung von $[\text{Cu}_{22}\text{Se}_6(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OSiMe}_3)_{10}(\text{PPh}_3)_8]$ (8)

Zu einer Suspension von 62 mg (0,50 mmol) CuOAc und 131 mg (0,50 mmol) PPh₃ in 20 mL Et₂O werden 0,150 mL (0,56 mmol) *p*-Me₃SiS-C₆H₄-OSiMe₃ und 0,050 mL (0,20 mmol) Se(SiMe₃)₂ gegeben. Die entstandene rote Suspension lässt man für weitere 16 Stunden rühren und filtriert anschließend den gelben Niederschlag ab. Nach wenigen Tagen Lagerung bei Raumtemperatur bilden sich rote Kristalle.

Ausbeute: 22 mg ($3,7 \cdot 10^{-3}$ mmol, 16 % bezogen auf CuOAc)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet): C = 48,18 % (47,29 %); H = 4,33 (4,24 %).

IR (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3402 (w), 3142 (w), 3068 (s), 3051 (s), 3032 (m), 3018 (m), 3004 (m), 2920 (m), 2678 (w), 2346 (w), 2190 (w), 1971 (w), 1900 (w), 1884 (w), 1818 (w), 1774 (w), 1671 (w), 1585 (m), 1574 (s), 1556 (s), 1480 (s), 1435 (s), 1338 (m), 1311 (m), 1262 (s), 1183 (s), 1158 (s), 1096 (s), 1027 (s), 997 (s), 926 (m), 844 (s), 801 (s), 716 (s), 747 (s), 693 (s), 666(s), 618 (m), 528 (m), 509 (s), 493 (s), 439 (m), 422 (w).

4.3.6 Darstellung von $[\text{Cu}_{36}\text{Se}_8(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OSiMe}_3)_{20}(\text{PPh}_3)_8]$ (9)

Zu einer Suspension von 62 mg (0,50 mmol) CuOAc und 131 mg (0,50 mmol) PPh₃ in 15 mL Et₂O werden 0,100 mL (0,37 mmol) *p*-Me₃SiS-C₆H₄-OSiMe₃ und 0,016 mL (0,07 mmol) Se(SiMe₃)₂ gegeben. Die entstandene rote Suspension lässt man für weitere 16 Stunden rühren und filtriert anschließend den gelben Niederschlag ab. Nach wenigen Tagen Lagerung bei Raumtemperatur bilden sich im Filtrat rote Kristalle.

Ausbeute: ca. 10 mg ($1,1 \cdot 10^{-3}$ mmol, 8 % bezogen auf CuOAc)

Da bei der Reaktion nicht charakterisierte Nebenprodukte mitkristallisieren, stimmt die Elementaranalyse mit den theoretisch berechneten Werten nicht überein.

4.3.7 Darstellung von $[\text{Cu}_{52}\text{Se}_{20}(\textit{p}\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OSiMe}_3)_{12}(\text{PPh}_3)_{11}]$ (10)

Zu einer Suspension von 123 mg (1,00 mmol) CuOAc und 262 mg (1,00 mmol) PPh₃ in 20 mL Et₂O werden bei -40°C 0,135 mL (0,50 mmol) *p*-Me₃SiS-C₆H₄-OSiMe₃ und 0,105 mL (0,42 mmol) Se(SiMe₃)₂ gegeben. Die entstandene rote Suspension lässt man für weitere 16 Stunden rühren und filtriert anschließend den gelben Niederschlag ab. Nach wenigen Tagen Lagerung bei Raumtemperatur erhält man rote Kristalle.

Ausbeute: 36 mg ($3,6 \cdot 10^{-3}$ mmol, 19 % bezogen auf CuOAc)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet): C = 34,85 % (36,25 %); H = 2,93 % (3,19 %).

4.3.8 Darstellung von $[\text{Cu}_7(\text{S-Ph})_6(\textit{p}\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OSiMe}_3)(\text{PPh}_3)_4]$ (11)

Zu einer Suspension von 246 mg (2,00 mmol) CuOAc und 314 mg (1,20 mmol) PPh₃ in 30 mL DME werden innerhalb von zwei Minuten 0,200 mL (0,74 mmol) *p*-Me₃SiS-C₆H₄-OSiMe₃ und 0,172 mL (1,32 mmol) PhSH gegeben. Die entstandene gelbe Lösung lässt man für 30 min rühren und engt anschließend auf die Hälfte des Volumens ein. Nach Überschichten mit ⁿHexan erhält man innerhalb von zwei Wochen gelbe Kristalle.

Ausbeute: 594 mg (0,25 mmol, 88 % bezogen auf CuOAc)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet): C = 59,51 (59,89); H = 4,62 (4,42);

UV-VIS: ansteigende Absorption ab 480 nm.

Fluoreszenz (Verreibung, $\lambda_{exc} = 360$ nm): $\lambda_{em} = 531$ nm.

IR-Spektrum (KBr) ν_{max}/cm^{-1} : 3141 (w), 3051 (s), 2956 (m), 1955(w), 1883 (w), 1813 (w), 1654 (w), 1574 (s), 1481 (s), 1434 (s), 1328 (w), 1309 (w), 1248 (s), 1181 (w), 1164 (m), 1095 (s), 1082 (s), 1022 (s), 998 (m), 912 (s), 843 (s), 738 (s), 843 (s), 738 (s), 693 (s), 618 (w), 521 (s), 502 (s), 479 (m), 439 (w).

4.3.9 Darstellung von $[\text{Cu}_{22}\text{Se}_6(p\text{-Se-C}_6\text{H}_4\text{-OSiMe}_3)_{10}(\text{PPh}_3)_8]$ (12)

Zu einer Lösung von 123 mg (1,00 mmol) CuOAc und 262 mg (1,00 mmol) PPh₃ in 15 mL DME werden 0,100 mL (0,37 mmol) *p*-Me₃SiS-C₆H₄-OSiMe₃ und 0,05 mL (0,20 mmol) Se(SiMe₃)₂ gegeben. Die entstandene braune Lösung lässt man für weitere 16 Stunden rühren. Nach einigen Wochen bilden sich schwarze Kristalle.

Ausbeute: 20 mg ($3,1 \cdot 10^{-3}$ mmol, 7 % bezogen auf CuOAc).

4.3.10 Darstellung von

$[\text{Ag}_{23}\text{S}_2(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OSiMe}_3)_{16}(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2(\text{PPh}_3)_8]$ (13)

167 mg (1,00 mmol) AgOAc und 262 mg (1,00 mmol) PPh₃ werden in 10 mL THF suspendiert. Nach der Zugabe 0,20 mL (0,74 mmol) *p*-Me₃SiS-C₆H₄-OSiMe₃ erhält man eine gelbe klare Lösung. Man gibt 0,02 mL (0,09 mmol) S(SiMe₃)₂ hinzu, lässt für 16 Stunden bei Raumtemperatur rühren und überschichtet anschließend mit ⁿHexan. Nach wenigen Wochen erhält man gelbe Kristalle.

Ausbeute: 51 mg ($6,33 \cdot 10^{-3}$ mmol, 15 % bezogen auf AgOAc)

Da bei der Reaktion nicht charakterisierte Nebenprodukte mitkristallisieren, stimmt die Elementaranalyse mit den theoretisch berechneten Werten nicht überein. Für das IR-Spektrum wurden einzelne Kristalle unter dem Mikroskop separiert.

IR-Spektrum (KBr) ν_{max}/cm^{-1} : 3052 (m), 2963 (s), 2905 (m), 2347 (w), 1956 (w), 1883 (w), 1814 (w), 1763 (w), 1719 (w), 1655 (w), 1648 (w), 1589 (m), 1560 (m), 1483 (s), 1435 (s), 1328 (m), 1309 (m), 1261 (s), 1182 (m), 1165 (m), 1095 (s), 1026 (s), 916 (s), 843 (s), 801 (s), 742 (s), 692 (s), 633 (m), 618 (m), 573 (w), 515 (s), 439 (w).

4.3.11 Darstellung von $[\text{Ag}_{40}\text{Se}_4(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OSiMe}_3)_{32}(\text{PPh}_3)_8]$ (14)

Zu einer Lösung von 270 mg (1,18 mmol) AgO₂C-Ph und 260 mg (0,99 mmol) PPh₃ in 20 mL DME werden bei -20°C 0,276 mL (1,02 mmol) *p*-Me₃SiO-C₆H₄-SSiMe₃

und 0,036 mL (0,14 mmol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ gegeben. Die Reaktionsmischung lässt man innerhalb von 16 Stunden auf Raumtemperatur auftauen. Die entstandene rote Lösung engt man im Vakuum auf ein Drittel des Volumens ein und überschichtet anschließend mit n -Pentan. Nach ein bis zwei Wochen erhält man rote Kristalle.

Ausbeute: 107 mg ($8,21 \cdot 10^{-3}$ mmol, 28 % bezogen auf $\text{AgO}_2\text{C-Ph}$)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet): C = 39,86 % (39,80 %); H = 4,07 % (4,43 %);

IR-Spektrum (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3142 (w), 3053 (m), 3020 (m), 2957 (s), 2900 (m), 2488 (w), 2092 (w), 1953 (w), 1879 (m), 1815 (m), 1656 (w), 1590 (s), 1478 (s), 1435 (s), 1395 (m), 1308 (m), 1247 (br), 1166 (s), 1094 (s), 1027 (m), 1009 (m), 916 (br), 836 (br), 738 (s), 692 (s), 636 (m), 571 (m), 511 (s), 437 (w).

4.3.12 Darstellung von $[\text{Ag}_8(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_6(\text{PEt}_3)_8](\text{OAc})_2$ (15)

Zu einer Lösung von 314 mg (2,00 mmol) AgOAc und 0,54 mL (4,00 mmol) PEt_3 in 20 mL THF werden 252 mg (2,00 mmol) 4-Hydroxythiophenol gelöst in 5 mL THF gegeben. Die Reaktionslösung lässt man für weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur rühren und überschichtet im Anschluss mit Et_2O . Nach ein bis zwei Tagen erhält man farblose Plättchen.

Ausbeute: 260 mg ($9,71 \cdot 10^{-2}$ mmol, 78 % bezogen auf AgOAc)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet): C = 39,45 % (39,48 %); H = 5,86 % (5,87 %);

IR-Spektrum (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3047 (m), 2963 (s), 2933 (s), 2904 (s), 2877 (s), 2773 (m), 2646 (m), 2579 (m), 1870 (w), 1719 (w), 1685 (w), 1654 (w), 1601 (s), 1579 (s), 1555 (s), 1488 (s), 1459 (s), 1427 (s), 1380 (s), 1335 (m), 1260 (s), 1226 (s), 1165 (m), 1087 (m), 1036 (s), 1010 (m), 948 (w), 924 (w), 826 (s), 805 (m), 769 (s), 731 (m), 706 (w), 690 (w), 653 (m), 635 (s), 513 (s), 453 (w), 421 (w).

4.3.13 Darstellung von $[\text{Cu}_5(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)_4(\text{dppm})_4]\text{OAc}$ (16)

Zu einer Lösung von 62 mg (0,5 mmol) CuOAc und 155 mg (0,4 mmol) dppm in 20 mL DME gibt man 101 mg (0,4 mmol) *p*-Me₂N-C₆H₄-SSiMe₃ gelöst in 1,5 mL DME. Die entstandene gelbe Lösung lässt man für drei Tage rühren und überschichtet anschließend mit 30 mL Et₂O. Nach wenigen Tagen erhält man farblose Kristalle.

Ausbeute: 40 mg ($1,5 \cdot 10^{-2}$ mmol, 15 %)

Da bei der Reaktion nicht charakterisierte Nebenprodukte mitkristallisieren, stimmt die Elementaranalyse mit den theoretisch berechneten Werten nicht überein. Für das IR-Spektrum wurden einzelne Kristalle unter dem Mikroskop separiert.

IR-Spektrum (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3426 (w), 3049 (m), 2964 (m), 1957 (w), 1891 (w), 1813 (w), 1561 (m), 1498 (m), 1483 (m), 1459 (w), 1435 (s), 1405 (w), 1262 (s), 1189 (m), 1098 (s), 1026 (s), 801 (s), 737 (s), 721 (m), 692 (s), 617 (w), 592 (w), 517 (m), 503 (m), 474 (m).

4.3.14 Darstellung von $[\text{Cu}_7(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)_7(\text{PPh}_3)_4]$ (17)

Zu einer Suspension von 123 mg (1,0 mmol) CuOAc, 262 mg (1,0 mmol) PPh₃ und 38 mg (0,1 mmol) Ph₄PCl in 20 mL DME gibt man 225 mg (1,0 mmol) *p*-Me₂N-C₆H₄-SSiMe₃. Es entsteht eine gelbe Lösung mit wenig Niederschlag. Diesen filtriert man ab und lässt das Filtrat bei Raumtemperatur stehen. Nach wenigen Tagen erhält man gelbe Kristalle.

Ausbeute: 110 mg ($4,3 \cdot 10^{-2}$ mmol, 30 %)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet): C = 58,53 % (58,44 %); H = 4,84 % (4,98 %); N = 3,93 % (3,73 %); S = 8,38 % (8,53 %).

UV-VIS: ansteigende Absorption ab 520 nm.

Fluoreszenz: (Verreibung, $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm): $\lambda_{\text{em}} = 559$ nm.

4.3.15 Darstellung von $[\text{Cu}_{40}\text{Se}_{16}(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_8(\text{dppm})_8]$ (18)

Zu einer Suspension von 123 mg (1,00 mmol) CuOAc und 94 mg (0,24 mmol) 1,1-Bis(diphenylphosphino)methan in 20 mL THF gibt man bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 46 mg (0,34 mmol) 4-Cyanothiophenol und 0,081 mL (0,33 mmol) $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ und lässt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Die erhaltene braune Suspension wird daraufhin filtriert. Nach wenigen Wochen erhält man braune Kristalle.

Ausbeute: 23 mg ($2,3 \cdot 10^{-3}$ mmol, 12 %)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet): C = 38,33 % (38,66 %); H = 2,58 % (2,64 %); N = 1,05 % (1,41 %).

IR-Spektrum (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3047 (m), 2925 (m), 2853 (m), 2536 (w), 2352 (w), 2218 (s), 1955 (w), 1893 (w), 1809 (w), 1648 (w), 1582 (s), 1477 (s), 1435 (s), 1397 (m), 1362 (m), 1307 (m), 1246 (m), 1186 (w), 1174 (m), 1158 (m), 1098 (s), 1079 (s), 1026 (m), 1015 (m), 999 (m), 916 (w), 822 (w), 777 (m), 736 (s), 713 (m), 692 (s), 617 (w), 584 (w), 544 (m), 516 (s), 473 (m), 445 (w).

4.3.16 Darstellung von $[\text{Ag}_6(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_6(\text{PPh}_3)_6]$ (19)

Zu einer Lösung von 331 mg (2,00 mmol) AgOAc und 524 mg (2,00 mmol) PPh_3 in THF werden 270 mg (2 mmol) $\text{p-HS-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$ gegeben. Die entstandene Lösung lässt man für zwei Stunden rühren und überschichtet anschließend mit "Hexan. Innerhalb weniger Tage erhält man farblose Kristalle von (19).

Ausbeute: 890 mg (0,29 mmol, 88 %)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet): C = 59,50 % (59,86 %); H = 4,14 % (4,13 %); N = 2,37 % (2,65 %)

UV-VIS: ansteigende Absorption ab 380 nm, mit einem lokalen Maximum bei 322 nm.

IR-Spektrum (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3052 (w), 2970 (w), 2527 (w), 2359 (w), 2216 (m), 1964 (w), 1896 (w), 1665 (m), 1583 (s), 1474 (s), 1434 (s), 1398 (m), 1328 (w), 1310 (w), 1201 (w), 1173 (m), 1157 (w), 1094 (s), 1081 (s), 1026 (m), 1014 (m), 997 (m), 903 (m),

826 (s), 777 (m), 743 (s), 692 (s), 618 (w), 588 (s), 545 (s), 515 (s), 503 (s), 448 (m), 428 (m).

4.3.17 Darstellung von $[\text{Ag}_6(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_6(\text{PPh}_3)_5]$ (20)

100 mg ($3,30 \cdot 10^{-2}$ mmol) $[\text{Ag}_6(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_6(\text{PPh}_3)_6]$ werden in 10 mL Toluol gelöst. Man gibt 87 mg (0,20 mmol) SbF_5 auf Graphit zu der Lösung und lässt vier Stunden rühren. Das Graphit wird daraufhin abfiltriert und das Filtrat mit *n*-Pentan überschichtet. Nach wenigen Tagen erhält man farblose Kristalle.

Ausbeute: 15 mg ($5,4 \cdot 10^{-3}$ mmol, 16 %)

Da bei der Reaktion nicht charakterisierte Nebenprodukte mitkristallisieren, stimmt die Elementaranalyse mit den theoretisch berechneten Werten nicht überein.

4.3.18 Darstellung von $[\text{Ag}_{14}\text{S}(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_{12}(\text{PPh}_3)_8][\text{FeCl}_2(\text{thf})_4]_3$ (21)

100 mg ($3,30 \cdot 10^{-2}$ mmol) $[\text{Ag}_6(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_6(\text{PPh}_3)_6]$ werden in 15 mL THF gelöst. Man gibt 25,4 mg (0,20 mmol) FeCl_2 zu der Lösung. Die entstandene gelbe Lösung lässt man für drei Stunden bei Raumtemperatur rühren und überschichtet anschließend mit *n*-Pentan. Nach wenigen Tagen erhält man blass gelbe Kristalle.

Ausbeute: 35 mg ($5,4 \cdot 10^{-3}$ mmol, 38 %)

Da bei der Reaktion nicht charakterisierte Nebenprodukte mitkristallisieren, stimmt die Elementaranalyse mit den theoretisch berechneten Werten nicht überein. Für das IR-Spektrum wurden einzelne Kristalle unter dem Mikroskop separiert.

IR-Spektrum (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3423 (s), 3051 (m), 2986 (s), 2892 (s), 2246 (m), 2223 (s), 1891 (w), 1655 (w), 1584 (s), 1478 (s), 1459 (m), 1435 (s), 1397 (m), 1342 (w), 1297 (w), 1261 (m), 1178 (m), 1096 (s), 1081 (s), 1030 (s), 918 (m), 877 (s), 824 (s), 778 (w), 747 (s), 694 (s), 584 (m), 545 (s), 518 (s), 502 (m), 444 (w).

4.3.19 Darstellung von $[\text{Ag}_6(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_6(\text{PPh}_3)_6]$ (22)

Zu einer Lösung von 157 mg (1,00 mmol) AgOAc und 262 mg (1,00 mmol) PPh₃ in 10 mL THF werden 1,75 mL (1 mmol) einer 0,57 M THF-Lösung von 4-Nitrothiophenol gegeben. Die entstandene orange Lösung lässt man für eine Stunde rühren und überschichtet anschließend mit Diethylether. Innerhalb weniger Tage erhält man orange Kristalle von **22**.

Ausbeute: 430 mg (0,13 mmol, 79 % bezogen auf AgOAc)

Elementaranalyse: gefunden (berechnet): C = 56,08 % (55,49 %); H = 4,02 % (3,98 %); N = 2,51 % (2,55 %)

UV-VIS: ansteigende Absorption ab 480 nm, mit Maximum bei 387 nm.

IR-Spektrum (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3140 (w), 3054 (m), 3003 (w), 2956 (m), 2869 (m), 2676 (w), 2615 (w), 2583 (w), 2547 (w), 2433 (w), 2346 (w), 2291 (w), 2219 (w), 2170 (w), 1961 (w), 1889 (w), 1812 (w), 1648 (w), 1584 (m), 1568 (s), 1497 (s), 1479 (s), 1468 (s), 1435 (s), 1387 (m), 1318 (br), 1175 (m), 1158 (m), 1110 (m), 1085 (s), 1067 (s), 1027 (m), 997 (m), 916 (m), 850 (s), 742 (s), 725 (m), 693 (s), 534 (m), 516 (s), 503 (s), 472 (m), 437 (w).

4.3.20 Darstellung von $[\text{Ag}_{14}\text{S}(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NCS})_{12}(\text{PPh}_3)_8]$ (23)

157 mg (1,00 mmol) AgOAc und 524 mg (2,00 mmol) PPh₃ werden in 15 mL THF gelöst. Man tropft zu der Lösung 0,08 mL (1,00 mmol) SCN-C₆H₄-SH. Die entstandene gelbe Lösung wird mit Et₂O überschichtet. Dabei entstehen neben gelb-braunem Niederschlag gelbe Kristalle von **23**.

Ausbeute: 52 mg ($9,2 \cdot 10^{-3}$ mmol, 13 %)

Da der bei der Reaktion gelb braunem Niederschlag nicht abgetrennt werden konnte, stimmt die Elementaranalyse mit den theoretisch berechneten Werten nicht überein. Für das IR-Spektrum wurden einzelne Kristalle unter dem Mikroskop separiert.

IR-Spektrum (KBr) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3298 (m), 3167 (m), 3052 (m), 2964 (m), 2364 (w), 2258 (w), 2077 (br), 1664 (s), 1590 (s), 1526 (s), 1478 (s), 1392 (s), 1369 (s), 1308 (s), 1284

(s), 1260 (s), 1179 (m), 1083 (s), 1013 (s), 926 (m), 819 (s), 742 (s), 692 (s), 637 (w), 618 (w), 583 (w), 523 (w), 501 (s), 449 (m).

5 Kristallstrukturuntersuchungen

5.1 Allgemeines

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten röntgenographischen Kristallstrukturanalysen wurden auf Flächendetektordiffraktometern vom Typ STOE IPDS und STOE CCD durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre bzw. eine Drehanode mit Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, 2θ -Bereich: $3,2-64,0^{\circ}$) und nachgeschaltetem Graphitmonochromator. Die Kristalle wurden mit wenig Perfluoretheröl an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf befestigt.

Die Kristallstrukturanalysen lassen sich in folgende Punkte unterteilen:

1. Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter
 - a) von 25-30 Reflexen mit $10^{\circ} < 2\theta < 25^{\circ}$
 - b) von 500-1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen bei verschiedenen Drehwinkeln ϕ .
2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
3. Datenreduktion: Umrechnung der Reflexintensitäten durch Anwendung einer Lorentz- bzw. Polarisationskorrektur.
4. Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit Hilfe des Programmpakets SHELXTL-97.^[179] Lösung der Kristallstruktur mittels direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthese; Optimierung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_0^2 für die gesamte Matrix.

Die angegebenen Güterwerte R_1 (für die beobachteten Daten) und wR_2 (für alle Daten) lassen sich nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_0| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_0|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{(m - n)}}$$

mit m = Zahl der Reflexe und n = Zahl der Parameter

Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Atomformfaktors f_0 wurde durch die Arbeiten von Debye^[180] und Waller^[181] eingeführt. Mit dem Debye-Waller-Korrekturfaktor B ergibt sich für den temperaturabhängigen Atomformfaktor f :

$$f = f_0 \cdot \exp\left(-B \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)$$

$$\text{mit } B = 8\pi^2\bar{u}^2 = 8\pi^2U$$

\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 durch die sechs Koeffizienten U_{ij} des Schwingungstensors angegeben wird. Der äquivalente Temperaturfaktor U_{eq} bzw. U_{iso} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten

U_{ij} -Tensors:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

mit a_{ij} = Gitterkonstanten und a_{ij}^* = reziproke Gitterkonstanten

In den folgenden Tabellen sind die Auslenkungsparameter U_{eq} bzw. U_{iso} in 10^4 pm^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 $[\text{Cu}_4(\textit{p}\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br})_4(\text{PPh}_3)_4]\cdot\text{DME}$ (4)

Summenformel	$\text{C}_{100}\text{H}_{86}\text{P}_4\text{S}_4\text{Cu}_4\text{Br}_4$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	1072,80
Temperatur/K	180(0)
Wellenlänge/Å	0,71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten/Å	$a = 13,721(3)$
	$b = 13,826(3)$
	$c = 14,930(3)$
	$\alpha = 102,03(3)$
	$\beta = 107,62(3)$
	$\gamma = 113,87(3)$
Zellvolumen/Å ³	2283,7(8)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte/ g cm^{-3}	1,560
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	2,879
F(000)	1082
Messbereich $\theta/^\circ$	1,55 bis 25,66
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	14450
Zahl der unabhängigen Reflexe	8100; ($R_{int} = 0,0454$)
Anzahl der verfeinerten Parameter/Restaints	684/0
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0325
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,0852
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\text{Å}^{-3}$	0,715/ -0,767
Goof	1,113

Die Lagen der Cu-, S-, P-, Br-, O- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

5.2.2 [Cu₂₈Se₆(*p*-S-C₆H₄-Br)₁₆(PPh₃)₈] (5)

Summenformel	C ₂₄₀ H ₁₈₄ P ₈ S ₁₆ Cu ₂₈ Br ₁₆ Se ₆
Molekulargewicht/gmol ⁻¹	7360,03
Temperatur/K	180(2)
Wellenlänge/Å	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
Zellkonstanten/Å	a = 46,743(9) b = 43,103(9) c = 32,524(7)
	$\beta = 109,24(3)$
Zellvolumen/Å ³	61870(21)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	8
Röntgenographische Dichte/gcm ⁻³	1,580
Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹	4,841
F(000)	28608
Messbereich θ /°	0,92 bis 25,11
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	158854
Zahl der unabhängigen Reflexe	81756; ($R_{int} = 0,0889$)
Anzahl der verfeinerten Parameter/Restaints	5482/2
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0937
wR_2 (alle Daten)	0,2429
Max./min. Restelektronendichte /eÅ ⁻³	2,558/ -1,567
GooF	0,985
Flackparameter	0,261(9)

Die Lagen der Cu-, Se-, S-, P-, Br- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Cu1 und Cu56 wurden isotrop auf Splitlagen verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

5.2.3 [Cu₄₇Se₁₀(*p*-S-C₆H₄-Br)₂₁(OAc)₆(PPh₃)₈] (6)

Summenformel	C ₂₈₂ H ₂₂₂ O ₁₂ P ₈ S ₂₁ Cu ₄₇ Br ₂₁ Se ₁₀
Molekulargewicht/gmol ⁻¹	10177,71
Temperatur/K	150(2)
Wellenlänge/Å	0,71073
Kristallsystem	orthorombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>
Zellkonstanten/Å	a = 37,817(8) b = 33,208(7) c = 28,757(6)
Zellvolumen/Å ³	36115(13)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/gcm ⁻³	1,872
Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹	6,233
F(000)	19616
Messbereich θ /°	1,43 bis 20,82
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	59746
Zahl der unabhängigen Reflexe	18703 ($R_{int} = 0,0966$)
Anzahl der verfeinerten Parameter/Restaints	1792/0
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0586
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,1612
Max./min. Restelektronendichte /eÅ ⁻³	3,491 / -2,059
GooF	1,028

Die Lagen der Cu-, Se-, S-, P-, Br-, O- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Cu1, Cu2 und Cu01 wurden isotrop auf Splitlagen verfeinert. Da außerhalb des eigentlichen Clustermoleküls noch hohe Elektronendichten gefunden wurden, diese aber nicht befriedigend als Lösungsmittelmoleküle verfeinert werden konnten, wurde mit dem SQUEEZE-Algorithmus (PLATON) das freie Volumen zu 7185,1 Å³ berechnet. Mit Hilfe dieses Algorithmus wurde die hkl-Datei dahingehend modifiziert, dass Elektronendichte außerhalb des Clustermoleküls unterdrückt wird.^[84,85] Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

5.2.4 $[\text{Cu}_8(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-Br)}_6(\text{S}_2\text{C-NMe}_2)_2(\text{PPh}_3)_4]$ (7)

Summenformel	$\text{C}_{114}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{P}_4\text{S}_{10}\text{Cu}_8\text{Br}_6$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	2936,19
Temperatur/K	120(2)
Wellenlänge/Å	0,71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten/Å	$a = 12,881(3)$ $b = 15,216(3)$ $c = 17,143(3)$
	$\alpha = 109,13(3)$ $\beta = 93,68(3)$ $\gamma = 99,08(3)$
	$^{\circ}$
Zellvolumen/Å ³	3110,4(11)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	1
Röntgenographische Dichte/ g cm^{-3}	1,562
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	3,530
F(000)	1456
Messbereich $\theta/^{\circ}$	1,56 bis 26,03
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	14507
Zahl der unabhängigen Reflexe	10204; ($R_{int} = 0,0410$)
Anzahl der verfeinerten Parameter/Restaints	649/0
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0646
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,1784
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\text{Å}^{-3}$	0,838 / -0,992
Goof	1,016

Die Lagen der Cu-, S-, P-, Br-, N- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung eines mitkristallisierten Lösungsmittelmoleküls (DME) war nur unzureichend möglich. Daher wurde nach der Verfeinerung aller C-Atome der Ligandenhülle mit dem Programm PLATON das freie Volumen innerhalb der Elementarzelle zu $462,1 \text{ Å}^3$ berechnet und mit der SQUEEZE-Funktion die hkl-Datei dahingehend modifiziert, dass Elektronendichte außerhalb des Clustermoleküls unterdrückt wird.^[84,85] Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

5.2.5 $[\text{Cu}_{22}\text{Se}_6(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-OSiMe}_3)_{10}(\text{PPh}_3)_8] \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (8)

Summenformel	$\text{C}_{242}\text{H}_{270}\text{P}_8\text{S}_{10}\text{Cu}_{22}\text{Se}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{12}$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	6091,48
Temperatur/K	150(0)
Wellenlänge/Å	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellkonstanten/Å	$a = 17,670(4)$ $b = 19,337(4)$ $c = 37,798(8)$
	$\beta = 97,73(3)^\circ$
Zellvolumen/Å ³	12797(4)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte/ g cm^{-3}	1,581
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	2,870
F(000)	6160
Messbereich $\theta/^\circ$	1,57 bis 26,04
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	32959
Zahl der unabhängigen Reflexe	16449; ($R_{int} = 0,0400$)
Anzahl der verfeinerten Parameter/Restaints	1396/7
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0451
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,1143
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\text{Å}^{-3}$	1,697/−0,755
Goof	1,048

Die Lagen der Cu-, S-, P-, Si-, O- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

5.2.6 $[\text{Cu}_{36}\text{Se}_8(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-OSiMe}_3)_{20}(\text{PPh}_3)_8]\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (9)

Summenformel	$\text{C}_{328}\text{H}_{392}\text{P}_8\text{S}_{20}\text{Cu}_{36}\text{Se}_8\text{Si}_{20}\text{O}_{21}$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	9040,30
Temperatur/K	120(0)
Wellenlänge/Å	0,71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten/Å	$a = 26,025(5)$ $b = 26,046(5)$ $c = 32,844(7)$
	$\alpha = 84,60(3)$ $\beta = 83,56(3)$ $\gamma = 70,07(3)$
	/°
Zellvolumen/Å ³	20761(7)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte/ g cm^{-3}	1,446
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	2,738
F(000)	9128
Messbereich θ /°	1,21 bis 20,82
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	58418
Zahl der unabhängigen Reflexe	38013; ($R_{int} = 0,0691$)
Anzahl der verfeinerten Parameter/Restaints	3991/413
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0889
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,2707
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\text{Å}^{-3}$	2,931/−1,043
Goof	1,051

Die Lagen der Cu-, Se-, S-, P-, Si-, O- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Das Lösungsmittelmoleküle (Et_2O) pro Formeleinheit wurde mit halber Besetzung verfeinert. Da die Verfeinerung weiterer mitkristallisierter Lösungsmittelmoleküle nicht möglich war, wurde nach der Verfeinerung aller C-Atome mit dem Programm PLATON das freie Volumen innerhalb der Elementarzelle zu $3842,4 \text{ Å}^3$ berechnet und mit der SQUEEZE-Funktion die hkl-Datei dahingehend modifiziert, dass Elektronendichte außerhalb des Clustermoleküls unterdrückt wird.^[84,85] Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

5.2.7 [Cu₅₂Se₂₀(*p*-S-C₆H₄-OSiMe₃)₁₂(PPh₃)₁₁] (10)

Summenformel	C ₃₀₆ H ₃₂₁ P ₁₁ S ₁₂ Cu ₅₂ Se ₂₀ Si ₁₂ O ₁₂
Molekulargewicht/gmol ⁻¹	10136,38
Temperatur/K	150(2)
Wellenlänge/Å	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Zellkonstanten/Å	a = 41,200(8) b = 22,612(5) c = 42,639(9)
	$\beta = 111,74(3)^\circ$
Zellvolumen/Å ³	36899(13)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/gcm ⁻³	1,825
Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹	5,098
F(000)	19864
Messbereich $\theta/^\circ$	1,88 bis 20,82
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	133574
Zahl der unabhängigen Reflexe	38591; ($R_{int} = 0,0889$)
Anzahl der verfeinerten Parameter/Restaints	3248/167
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0905
wR_2 (alle Daten)	0,2714
Max./min. Restelektronendichte /eÅ ⁻³	4,501/-1,814
GooF	1,029

Die Lagen der Cu-, Se-, S-, P-, Si-, O- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Cu₄, Cu₂₁ und Cu₄₅ wurden auf Splitlagen verfeinert. Da außerhalb des eigentlichen Clustermoleküls noch hohe Elektronendichten gefunden wurden, diese aber nicht befriedigend als Lösungsmittelmoleküle verfeinert werden konnten, wurde mit dem SQUEEZE-Algorithmus (PLATON) das freie Volumen zu 5839,8 Å³ berechnet. Mit Hilfe dieses Algorithmus wurde die hkl-Datei dahingehend modifiziert, dass Elektronendichte außerhalb des Clustermoleküls unterdrückt wird.^[84,85] Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

5.2.8 [Cu₇(SPh)₆(*p*-S-C₆H₄-OSiMe₃)(PPh₃)₄] (11)

Summenformel	C ₁₁₇ H ₁₀₃ P ₄ S ₇ Cu ₇ Si ₁ O ₁
Molekulargewicht/gmol ⁻¹	2346,16
Temperatur/K	180(2)
Wellenlänge/Å	0,71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R3c
Zellkonstanten/Å	a = 21,501(3) b = 21,501(3) c = 44,569(9)
Zellvolumen/Å ³	17844(5)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	6
Röntgenographische Dichte/gcm ⁻³	1,310
Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹	2,458
F(000)	7212
Messbereich θ /°	2,13 bis 26,74
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	30258
Zahl der unabhängigen Reflexe	8251; ($R_{int} = 0,0250$)
Anzahl der verfeinerten Parameter/Restaints	424/6
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0484
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,1358
Max./min. Restelektronendichte /eÅ ⁻³	1,753/-0,480
Goof	1,048
Flackparameter	0,013(12)

Die Lagen der Cu-, S-, P-, Si-, O- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die an S3 gebundene Me₃SiO-C₆H₄-Gruppe war der dreizähligen Symmetrieachse entsprechend über drei Positionen fehlgeordnet. Diese wurde deshalb mit dem Befehl PART -1 auf einer Lage mit einem Drittel Besetzung verfeinert. Der Phenylring wurde mit dem FLAT-Befehl annähernd planar gerechnet. Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

5.2.9 $[\text{Cu}_{22}\text{Se}_6(\text{p-Se-C}_6\text{H}_4\text{-OSiMe}_3)_{10}(\text{PPh}_3)_8]\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (12)

Summenformel	$\text{C}_{238}\text{H}_{260}\text{P}_8\text{Se}_{16}\text{Cu}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{11}$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	6486,36
Temperatur/K	180(2)
Wellenlänge/Å	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellkonstanten/Å	$a = 21,066(4)$ $b = 19,365(4)$ $c = 33,150(7)$
	$\beta = 92,44(3)^\circ$
Zellvolumen/Å ³	13511(5)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte/ g cm^{-3}	1,594
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	3,987
F(000)	6436
Messbereich $\theta/^\circ$	1,17 bis 25,70
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	73885
Zahl der unabhängigen Reflexe	25356; ($R_{int} = 0,1088$)
Anzahl der verfeinerten Paramete/Restaintsr	1367/528
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0770
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,2503
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\text{Å}^{-3}$	1,586/−3,188
Goof	1,115

Die Lagen der Cu-, Se-, P-, Si-, O- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Da außerhalb des eigentlichen Clustermoleküls noch hohe Elektronendichten gefunden wurden, diese aber nicht befriedigend als Lösungsmittelmoleküle verfeinert werden konnten, wurde mit dem SQUEEZE-Algorithmus (PLATON) das freie Volumen zu $1006,8 \text{ \AA}^3$ berechnet. Mit Hilfe dieses Algorithmus wurde die hkl-Datei dahingehend modifiziert, dass Elektronendichte außerhalb des Clustermoleküls unterdrückt wird.^[84,85] Cu1, P2 und Symmetrieäquivalente mussten bei der Strukturlösung auf Splitlagen verfeinert werden. Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

5.2.10 $[\text{Ag}_{23}\text{S}_2(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-OSiMe}_3)_{16}(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2(\text{PPh}_3)_8]\cdot 2\text{THF}$ (13)

Summenformel	$\text{C}_{309}\text{H}_{353}\text{P}_8\text{S}_{20}\text{Ag}_{23}\text{Si}_{16}\text{O}_{20}$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	8206,32
Temperatur/K	180(2)
Wellenlänge/Å	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{4}2_1/c$
Zellkonstanten/Å	a = 21,530(4) b = 32,418(7) c = 26,216(5)
	$\beta = 95,76(3)^\circ$
Zellvolumen/Å ³	18206(6)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte/ g cm^{-3}	1,497
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	1,459
F(000)	8224
Messbereich $\theta/^\circ$	1,26 bis 21,97
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	67656
Zahl der unabhängigen Reflexe	22190; ($R_{int} = 0,0605$)
Anzahl der verfeinerten Parameter/Restaints	1448/41
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,1093
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,3355
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\text{Å}^{-3}$	4,545/−1,561
Goof	1,265

Die meisten Schwefelatome sowie einige Silberatome waren fehlgeordnet. Deshalb wurden diese auf Splitlagen verfeinert. Die an die Schwefelatome gebundenen S-C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen waren zum Teil ebenfalls fehlgeordnet und wurden dem entsprechend isotrop verfeinert. Die Lagen der verbleibenden Ag-, S-, P-, Si-, C- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Lösungsmittelmoleküle (THF) wurden jeweils mit halber Besetzung auf zwei Lagen verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

5.2.11 [Ag₄₀Se₄(*p*-S-C₆H₄-OSiMe₃)₃₂(PPh₃)₈] \cdot 3DME (14)

Summenformel	C ₄₄₄ H ₅₆₆ P ₈ S ₃₂ Se ₄ Ag ₄₀ Si ₃₂ O ₃₈
Molekulargewicht/gmol ⁻¹	13314,17
Temperatur/K	180(2)
Wellenlänge/Å	0,71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P\bar{4}2_1/c$
Zellkonstanten/Å	a = 31,764(5) c = 27,779(6)
Zellvolumen/Å ³	28029(8)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte/gcm ⁻³	1,578
Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹	1,882
F(000)	13260
Messbereich θ /°	1,28 bis 25,66
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	81344
Zahl der unabhängigen Reflexe	25831; ($R_{int} = 0,0355$)
Anzahl der verfeinerten Parameter/Restaints	1367/18
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0345
wR_2 (alle Daten)	0,0927
Max./min. Restelektronendichte /eÅ ⁻³	0,652/−0,616
Goof	1,034

Die Lagen der Ag-, Se-, S-, P-, Si-, O- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die drei Lösungsmittelmoleküle (DME) pro Formeleinheit wurden mit halber Besetzung auf sechs Lagen verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

5.2.12 $[\text{Ag}_8(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OH)}_6(\text{PEt}_3)_8](\text{OAc})_2 \cdot 4\text{THF}$ (15)

Summenformel	$\text{C}_{104}\text{H}_{188}\text{P}_8\text{S}_6\text{Ag}_8\text{O}_{14}$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	2966,03
Temperatur/K	100(2)
Wellenlänge/ Å	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellkonstanten/ Å	$a = 15,670(3)$
	$b = 28,466(6)$
	$c = 69,797(14)$
	$\beta = 92,97(3)$
Zellvolumen/ Å^3	31093(11)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	10
Röntgenographische Dichte/ g cm^{-3}	1,584
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	1,490
F(000)	15164
Messbereich $\theta/^\circ$	1,93 bis 18,50
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	60076
Zahl der unabhängigen Reflexe	22525; ($R_{int} = 0,1037$)
Anzahl der verfeinerten Parameter/Restraints	3182/701
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,1092
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,3058
Max./min. Restelektronendichte / eÅ^{-3}	5,481 / -1,580
Goof	1,257

Die Lagen der S-, P-, O- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Bei der Strukturlösung erhielt man ungewöhnlich hohe Restelektronendichten, die eine Verfeinerung mit akzeptablen Gütefaktoren nicht zuließen. Diese sind alle in räumlicher Nähe von Schweratomen des Clusterkerns lokalisiert. Die meisten Silberatome wurden deshalb trotz geringer anisotroper Auslenkungsparameter isotrop auf Splitlagen verfeinert. Trotz mehrerer Messungen mit verschiedenen Kristallen blieb dieses Problem bestehen. Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

5.2.13 $[\text{Cu}_5(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)_4(\text{dppm})_4]\text{OAc}\cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ (16)

Summenformel	$\text{C}_{142}\text{H}_{151}\text{P}_8\text{S}_4\text{Cu}_5\text{O}_4\text{N}_4$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	2671,37
Temperatur/K	200(2)
Wellenlänge/Å	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Zellkonstanten/Å	$a = 23,357(5)$ $b = 20,537(4)$ $c = 31,034(6)$
	$\beta = 106,16(3)^\circ$
Zellvolumen/Å ³	14298(5)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/ g cm^{-3}	1,241
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	0,930
F(000)	5568
Messbereich $\theta/^\circ$	1,34 bis 25,67
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	29566
Zahl der unabhängigen Reflexe	13261; ($R_{int} = 0,0419$)
Anzahl der verfeinerten Parameter/Restaints	762/36
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0635
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,2068
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\text{Å}^{-3}$	1,462/−0,673
Goof	1,049

Die Lagen der Cu-, S-, P-, O-, N- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Da ein C-Atom eines Lösungsmittelmolekül (Et_2O) auf der zweizähligen Achse lokalisiert war, wurde dieses Molekül mit dem Befehl PART -1 auf einer Lage mit halben Besetzungsfaktoren verfeinert. Das zweite Lösungsmittelmolekül wurde mit halben Besetzungsfaktoren auf zwei Lagen verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

5.2.14 [Cu₇(*p*-S-C₆H₄-NMe₂)₇(PPh₃)₄] (17)

Summenformel	C ₁₂₈ H ₁₃₀ P ₄ S ₇ Cu ₇ N ₇
Molekulargewicht/gmol ⁻¹	2559,47
Temperatur/K	150(2)
Wellenlänge/Å	0,71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R3c
Zellkonstanten/Å	a = 20,740(3) b = 20,740(3) c = 51,109(10)
Zellvolumen/Å ³	19039(5)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	6
Röntgenographische Dichte/gcm ⁻³	1,339
Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹	0,365
F(000)	7932
Messbereich θ /°	2,30 bis 26,55
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	17818
Zahl der unabhängigen Reflexe	7387; ($R_{int} = 0,0439$)
Anzahl der verfeinerten Parameter/Restrains	454/74
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0502
wR_2 (alle Daten)	0,1480
Max./min. Restelektronendichte /eÅ ⁻³	0,950/−0,615
Goof	1,058
Flackparameter	0,015(14)

Die Lagen der Cu-, S-, P-, N- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die an S3 gebundene Me₂N-C₆H₄-Gruppe war der dreizähligen Symmetrieachse entsprechend über drei Position fehlgeordnet. Diese wurde deshalb mit dem Befehl PART -1 auf einer Lage mit einem Drittel Besetzung verfeinert. Der Phenylring wurde mit dem FLAT-Befehl annähernd planar gerechnet. Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

5.2.15 $[\text{Cu}_{40}\text{Se}_{16}(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_8(\text{dppm})_8]\cdot 6\text{THF}$ (18)

Summenformel	$\text{C}_{280}\text{H}_{256}\text{N}_8\text{O}_6\text{P}_{16}\text{S}_8\text{Se}_{16}\text{Cu}_{40}$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	8385,89
Temperatur/K	180(2)
Wellenlänge/ Å	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellkonstanten/ Å	$a = 18,337(4)$ $b = 32,653(7)$ $c = 34,811(7)$
	$\beta = 101,92(3)$
Zellvolumen/ Å^3	20394(7)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte/ g cm^{-3}	1,366
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	3,604
F(000)	8224
Messbereich $\theta/^\circ$	1,20 bis 20,82
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	55645
Zahl der unabhängigen Reflexe	19905; ($R_{int} = 0,1451$)
Anzahl der verfeinerten Parameter/Restraints	1675/144
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0890
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,2399
Max./min. Restelektronendichte / eÅ^{-3}	1,443/−1,332
Goof	1,041

Die Lagen der Cu-, Se-, S-, P-, O-, N- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die sechs Lösungsmittelmoleküle (THF) pro Formeleinheit wurden mit halber Besetzung auf zwölf Lagen verfeinert. Die Verfeinerung weiterer mitkristallisierter Lösungsmittelmoleküle war nur unzureichend möglich. Aus diesem Grund wurde nach der Verfeinerung der Kohlenstoff- und aller Stickstoffatome der Ligandenhülle sowie der gefundenen THF-Moleküle mit dem Programm PLATON das freie Volumen innerhalb der Elementarzelle zu $5611,8 \text{ Å}^3$ berechnet und mit der SQUEEZE-Funktion die hkl-Datei dahingehend modifiziert, dass Elektronendichte außerhalb des Clustermoleküls und der verfeinerten Lösungsmittelmoleküle unterdrückt wird.^[84,85] Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

5.2.16 $[\text{Ag}_6(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_6(\text{PPh}_3)_6]\cdot 4\text{THF}$ (19)

Summenformel	$\text{C}_{166}\text{H}_{146}\text{N}_6\text{O}_4\text{P}_6\text{S}_6\text{Ag}_6$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	3314,29
Temperatur/K	150(2)
Wellenlänge/Å	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellkonstanten/Å	a = 15,690(3)
	b = 26,446(5)
	c = 18,275(3)
	$\beta = 99,49(3)^\circ$
Zellvolumen/Å ³	7479(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte/ g cm^{-3}	1,472
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	0,975
F(000)	3368
Messbereich $\theta/^\circ$	3,81 bis 32,04
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	30821
Zahl der unabhängigen Reflexe	16543; ($R_{int} = 0,0770$)
Anzahl der verfeinerten Parameter/Restaints	826/21
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0632
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,2077
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\text{Å}^{-3}$	1,039 / -1,796
Goof	1,050

Die Lagen der Ag-, S-, P-, O-, N- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

5.2.17 $[\text{Ag}_6(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_6(\text{PPh}_3)_5]$ (20)

Summenformel	$\text{C}_{132}\text{H}_{99}\text{N}_6\text{P}_5\text{S}_6\text{Ag}_6$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	2763,60
Temperatur/K	200(2)
Wellenlänge/Å	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellkonstanten/Å	$a = 17,219(3)$
	$b = 26,017(5)$
	$c = 26,898(5)$
	$\beta = 99,32(3)$
Zellvolumen/Å ³	11891(4)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/ g cm^{-3}	1,544
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	1,194
F(000)	5544
Messbereich $\theta/^\circ$	3,53 bis 20,82
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	51249
Zahl der unabhängigen Reflexe	12355; ($R_{int} = 0,2279$)
Anzahl der verfeinerten Parameter/Restaints	1396/0
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0854
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,2642
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\text{Å}^{-3}$	1,942/−1,535
Goof	1,092

Die Lagen der Ag-, S-, P-, O-, N- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

5.2.18 $[\text{Ag}_{14}\text{S}(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_{12}(\text{PPh}_3)_8][\text{FeCl}_2(\text{thf})_4]_3$ (21)

Summenformel	$\text{C}_{276}\text{H}_{264}\text{P}_8\text{S}_{13}\text{Ag}_{14}\text{Cl}_6\text{Fe}_3\text{N}_{12}\text{O}_{12}$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	6495,96
Temperatur/K	100(2)
Wellenlänge/Å	0,71073
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$I\bar{m}\bar{3}$
Zellkonstanten/Å	$a = 23,684(3)$
Zellvolumen/Å ³	13284(3)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	2
Röntgenographische Dichte/ g cm^{-3}	1,624
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	1,435
F(000)	6532
Messbereich $\theta/^\circ$	1,72 bis 24,71
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	24092
Zahl der unabhängigen Reflexe	2053; ($R_{\text{int}} = 0,0542$)
Anzahl der verfeinerten Parameter/Restrains	124/13
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0694
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,1814
Max./min. Restelextronendichte / $\text{e}\text{Å}^{-3}$	1,256/−1,288
Goof	1,172

Die Lagen der Cu-, S-, P-, O-, N- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die an die Eisenatome koordinierten THF-Moleküle waren den Symmetrioperationen entsprechend über zwei Positionen fehlgeordnet. Deswegen wurde jeweils ein THF-Ligand mit dem Befehl PART -1 auf einer Lage mit halber Besetzung verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

5.2.19 $[\text{Ag}_6(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_6(\text{PPh}_3)_6] \cdot 2\text{THF}$ (22)

Summenformel	$\text{C}_{152}\text{H}_{130}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{P}_6\text{S}_6\text{Ag}_6$
Molekulargewicht/ g mol^{-1}	3290,02
Temperatur/K	180(2)
Wellenlänge/Å	0,71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pccn</i>
Zellkonstanten/Å	a = 27,551(6) b = 30,716(6) c = 17,711(4)
Zellvolumen/Å ³	14988(5)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/ g cm^{-3}	1,458
Absorptionskoeffizient/ mm^{-1}	0,977
F(000)	6656
Messbereich $\theta/^\circ$	1,33 bis 26,76
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	113993
Zahl der unabhängigen Reflexe	15467; ($R_{int} = 0,1562$)
Anzahl der verfeinerten Parameter/Restaints	838/0
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0498
$wR_2(\text{alle Daten})$	0,1640
Max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\text{Å}^{-3}$	1,363/−2,609
Goof	1,127

Die Lagen der Ag-, S-, P-, O-, N- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die zwei Lösungsmittelmoleküle (THF) pro Formeleinheit wurden mit halber Besetzung auf vier Lagen verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

5.2.20 [Ag₁₄S(p-S-C₆H₄-NCS)₁₂(PPh₃)₈] \cdot 4THF (23)

Summenformel	C ₂₄₄ H ₂₀₀ P ₈ S ₂₅ Ag ₁₄ N ₁₂ O ₄
Molekulargewicht/gmol ⁻¹	5923,60
Temperatur/K	150(2)
Wellenlänge/Å	0,71073
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	<i>Pa</i> $\bar{3}$
Zellkonstanten/Å	a = 28,978(3)
Zellvolumen/Å ³	24333(5)
Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle	4
Röntgenographische Dichte/gcm ⁻³	1,617
Absorptionskoeffizient/mm ⁻¹	1,422
F(000)	11832
Messbereich θ /°	1,57 bis 23,14
Zahl der gemessenen Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$	54182
Zahl der unabhängigen Reflexe	5720; ($R_{int} = 0,0727$)
Anzahl der verfeinerten Parameter/Restaints	521/87
$R_1(I > 2\sigma(I))$	0,0670
wR_2 (alle Daten)	0,1863
Max./min. Restelektronendichte /eÅ ⁻³	0,904/−0,877
Goof	1,049

Die Lagen der Ag-, S-, P-, O-, N- und C-Atome wurden anisotrop verfeinert. Ag₃ wurde mit halben Besetzungsfaktoren isotrop auf Splitlagen verfeinert. Die vier Lösungsmittelmoleküle (THF) waren durch die dreizählige Inversionsachse über drei Positionen fehlgeordnet. Da mit diesem Modell die THF-Moleküle nur unzureichend verfeinert werden konnten, wurde jeweils ein vollständiges THF-Molekül mit Hilfe des PART -1-Befehls auf einer Lage mit einem Drittel Besetzung verfeinert. Die Wasserstofflagen wurden berechnet.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von Chalkogen-verbrückten Clusterverbindungen der Münzmetalle Silber und Kupfer, die funktionelle Gruppen in der Ligandenhülle tragen. Durch die Umsetzung von Metallsalzen des Typs MX (M = Cu, Ag; X = OAc, O₂CPh) mit *para*-substituierten Phenylchalkogenanen und E(SiMe₃)₂ (E = S, Se) in Anwesenheit tertiärer Phosphane ist es gelungen, Cluster mit verschiedenen funktionellen Gruppen in der Ligandenhülle darzustellen.

Das Reaktionsverhalten von [Cu₄(*p*-S-C₆H₄-Br)₄(PPh₃)₄] (**4**) gegenüber metallorganischen Reagenzien wurde untersucht. Am Beispiel von [Cu₈(*p*-S-C₆H₄-Br)₆(S₂C-NMe₂)₂(PPh₃)₄] (**7**) konnte gezeigt werden, dass die Reaktionen von **4** mit Metallalkylen bevorzugt zu einer Veränderung des Clusterkerns führen.

Durch Modifikation der Ligandenhülle, die teilweise zu einer stark erhöhten Löslichkeit der Cluster führt, konnte eine Reihe von *Core-Shell*-Clustern mit einem Münzmetallselenid-Kern und einer -sulfid-Hülle dargestellt werden. Bisher sind nur wenige Vertreter dieser Substanzklasse bekannt. Im Falle der Kupfer-Verbindungen finden sich mit [Cu₂₂Se₆(*p*-S-C₆H₄-OSiMe₃)₁₀(PPh₃)₈] (**8**), [Cu₃₆Se₈(*p*-S-C₆H₄-OSiMe₃)₂₀(PPh₃)₈] (**9**), [Cu₅₂Se₂₀(*p*-S-C₆H₄-OSiMe₃)₁₂(PPh₃)₁₁] (**10**) und [Cu₄₀Se₁₆(*p*-S-C₆H₄-CN)₈(dppm)₈] (**18**) Beispiele, deren Chalkogen-Teilstrukturen Ausschnitte aus hexagonal dichtesten Packungen bilden, während in [Cu₂₈Se₆(*p*-S-C₆H₄-Br)₁₆(PPh₃)₈] (**5**) und [Cu₄₇Se₁₀(*p*-S-C₆H₄-Br)₂₁(OAc)₆(PPh₃)₈] (**6**) ein solcher struktureller Zusammenhang nicht erkennbar ist. Darüber hinaus wurde bei [Ag₄₀Se₄(*p*-S-C₆H₄-OSiMe₃)₃₂(PPh₃)₈] (**14**) sogar eine ungewöhnlich gebogene Struktur des Clusterkerns beobachtet.

Neben der Charakterisierung von Thiolat-stabilisierten Clustern gelang mit [Cu₂₂Se₆(*p*-Se-C₆H₄-OSiMe₃)₁₀(PPh₃)₈] (**12**) auch die Synthese eines Selenolat-stabilisierten Clusters. Da über die Darstellung von substituierten Phenylselenanen bisher vergleichsweise wenig bekannt ist, wurden Synthesen für

p-Me₃SiO-C₆H₄-SeSiMe₃ (**2**), *p*-Me₂N-C₆H₄-SeSiMe₃ (**1**) und *p*-Me₃SiS-C₆H₄-SeSiMe₃ (**3**) entwickelt.

Weiterhin ist es mit [Cu₇(SPh)₆(*p*-S-C₆H₄-OSiMe₃)(PPh₃)₄] (**11**) gelungen, einen Cluster darzustellen, der sowohl SPh- als auch S-C₆H₄-OSiMe₃-Gruppen als Liganden enthält. Dies ist bemerkenswert, da solche Cluster mit verschiedenen Arylthiolatoliganden bisher nicht bekannt waren.

Eine zu **11** sehr ähnliche Verbindung konnte mit [Cu₇(*p*-S-C₆H₄-NMe₂)₇(PPh₃)₄] (**17**) erhalten werden. Diese besitzt einen im Rahmen der Standardabweichungen gleichen Aufbau des Schweratomgerüsts. Da beide Verbindungen bei Anregung mit ultraviolettem Licht fluoreszieren, wurden die optischen Eigenschaften von **11** und **17** miteinander verglichen. Sowohl die Absorptions- als auch die Emmissions-Spektren der beiden Verbindungen zeigen einen um 30 bis 40 nm zueinander verschobenen Kurvenverlauf, der ausschließlich durch die Unterschiede in der Ligandenhülle zu erklären ist.

Mit [Ag₈(*p*-S-C₆H₄-OH)₆(PEt₃)₈](OAc)₂ (**15**) konnte ein Cluster charakterisiert werden, der „freie“ Hydroxy-Gruppen in der äußeren Ligandenhülle enthält. Durch diese und die Acetat-Gegenionen kommt es über Wasserstoffbrückenbindungen zum Aufbau eines dreidimensionalen Netzwerks aus Clustermolekülen. Derartige Netzwerke waren für Chalkogen-verbrückte Münzmetall-Cluster bisher unbekannt. Zudem wurde das Verhalten von **15** in Lösung mittels ESI- und MALDI-Massenspektrometrie untersucht. Es stellte sich heraus, dass Verbindung **15** in Lösung zu einkernigen Silber-Phosphan-Ionen und höheren Aggregaten mit der formalen Zusammensetzung [Ag_{*n*}(S-C₆H₄-OH)_{*n*-1}(PEt₃)₂]⁺ dissoziiert.

Ausgehend von [Ag₆(*p*-S-C₆H₄-CN)₆(PPh₃)₆] (**19**) wurde die Reaktivität gegenüber lewissauren Verbindungen, Metallcarbonylen und einfachen Metallsalzen untersucht. Anhand von [Ag₆(*p*-S-C₆H₄-CN)₆(PPh₃)₅] (**20**) und [Ag₁₄S(*p*-S-C₆H₄-CN)₁₂(PPh₃)₈][FeCl₂(thf)₄]₃ (**21**) konnte gezeigt werden, dass dabei die Dephosphanierung und Koordination des Lösungsmittels die bevorzugten Reaktionswege von **19** sind. Besonders interessant erscheint dabei Verbindung **21**,

die als Co-Kristallisat aus $[\text{Ag}_{14}\text{S}(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-CN})_{12}(\text{PPh}_3)_8]$ und bisher unbekanntem $[\text{FeCl}_2(\text{thf})_4]$ -Molekülen verstanden werden kann.

Zudem wurden die optischen Eigenschaften von **19** mit denen von $[\text{Ag}_6(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2)_6(\text{PPh}_3)_6]$ (**22**) verglichen. Die Unterschiede in den Absorptionsspektren der beiden sehr ähnlich aufgebauten Verbindungen lassen sich ebenfalls nur durch den Einfluss der verschiedenen Gruppen in der Ligandenhülle erklären.

Mit $[\text{Ag}_{14}\text{S}(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-NCS})_{12}(\text{PPh}_3)_8]$ (**23**) konnte eine Verbindung charakterisiert werden, die freie Isothiocyanat-Gruppen in der äußeren Ligandenhülle trägt. Verbindung **23** ist ein Cluster mit einer neuen Art von Schwefel-Funktionalisierung, der Perspektiven für Folgereaktionen und Immobilisierung aufweist, was mit anderen Schwefel-funktionalisierten Clustern bisher nicht gelungen ist.

Sowohl Verbindung **21** als auch **23** enthalten Clustermoleküle, die aus flächenzentrierten Würfeln aus Silber-Atomen aufgebaut sind. Mit $[\text{Ag}_{23}\text{S}_2(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OSiMe}_3)_{16}(p\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-OH})_2(\text{PPh}_3)_8]$ (**13**) konnte eine Verbindung dargestellt werden, die man als Dimer von **21** und **23** auffassen kann. Durch die Verknüpfung zweier Ag_{14} -Würfeln über eine gemeinsame Fläche gelangt man zu dem Quader-förmigen Schweratomgerüst von **13**.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde über Darstellung, Reaktivität und Eigenschaften einer Reihe von Kupfer- und Silberchalkogenid-Cluster mit funktionellen Gruppen in der äußeren Ligandenhülle berichtet. Mit den beschriebenen Verbindungen gelang sowohl der Aufbau von Netzwerken aus Clustermolekülen, die Synthese von Core-Shell-Cluster als auch die Darstellung von neuen Schwefel-funktionalisierten Clustern. Zudem konnte der maßgebliche Einfluss der funktionellen Gruppen auf die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen aufgezeigt werden.

7 Anhang

7.1 Verwendete Abkürzungen

Me	Methyl	-CH ₃
Et	Ethyl	-CH ₂ -CH ₃
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl	-CH(CH ₃) ₂
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl	-C(CH ₃) ₃
Ph	Phenyl	-C ₆ H ₅
Ac	Acetyl	-C(O)-CH ₃
THF	Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O
DME	1,2-Dimethoxyethan	H ₃ CO-(CH ₂) ₂ -OCH ₃
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	HC(O)N(CH ₃) ₂
R, R'	Organische Gruppe	
M	Metall	
NMR	Kernmagnetische Resonanz	
IR	Infrarot	
UV-VIS	ultraviolett-visible light	
MALDI	Matrix-Assisted-Laser-Desorption-Ionisation	
ESI	Elektrospray-Ionisation	
EI	Elektronenstoß-Ionisation	
TOF	Time of flight	
MS	Massenspektrometrie	
GC	Gaschromatographie	
δ	chemische Verschiebung	
s	Singulett	
d	Dublett	
t	Triplett	
m	Multiplett	

<i>lin</i>	linear koordiniert
<i>trig</i>	trigonal planar koordiniert
<i>tet</i>	tetraedrisch koordiniert
<i>vw</i>	sehr schwach
<i>w</i>	schwach
<i>m</i>	mittel
<i>s</i>	stark
<i>vs</i>	sehr stark
<i>br</i>	breit

7.2 Liste der dargestellten neuen Verbindungen

- p -Me₂N-C₆H₄-SeSiMe₃ (1)
- p -Me₃SiO-C₆H₄-SeSiMe₃ (2)
- p -Me₃SiS-C₆H₄-SeSiMe₃ (3)
- [Cu₄(p -S-C₆H₄-Br)₄(PPh₃)₄] (4)
- [Cu₂₈Se₆(p -S-C₆H₄-Br)₁₆(PPh₃)₈] (5)
- [Cu₄₇Se₁₀(p -S-C₆H₄-Br)₂₁(OAc)₆(PPh₃)₈] (6)
- [Cu₈(p -S-C₆H₄-Br)₆(S₂C-NMe₂)₂(PPh₃)₄] (7)
- [Cu₂₂Se₆(p -S-C₆H₄-OSiMe₃)₁₀(PPh₃)₈] (8)
- [Cu₃₆Se₈(p -S-C₆H₄-OSiMe₃)₂₀(PPh₃)₈] (9)
- [Cu₅₂Se₂₀(p -S-C₆H₄-OSiMe₃)₁₂(PPh₃)₁₁] (10)
- [Cu₇(S-Ph)₆(p -S-C₆H₄-OSiMe₃)(PPh₃)₄] (11)
- [Cu₂₂Se₆(p -Se-C₆H₄-OSiMe₃)₁₀(PPh₃)₈] (12)
- [Ag₂₃S₂(p -S-C₆H₄-OSiMe₃)₁₆(p -S-C₆H₄-OH)₂(PPh₃)₈] (13)
- [Ag₄₀Se₄(p -S-C₆H₄-OSiMe₃)₃₂(PPh₃)₈] (14)
- [Ag₈(p -S-C₆H₄-OH)₆(PEt₃)₈](OAc)₂ (15)
- [Cu₅(p -S-C₆H₄-NMe₂)₄(dppm)₄]OAc (16)
- [Cu₇(p -S-C₆H₄-NMe₂)₇(PPh₃)₄] (17)
- [Cu₄₀Se₁₆(p -S-C₆H₄-CN)₈(dppm)₈] (18)
- [Ag₆(p -S-C₆H₄-CN)₆(PPh₃)₆] (19)
- [Ag₆(p -S-C₆H₄-CN)₆(PPh₃)₅] (20)
- [Ag₁₄S(p -S-C₆H₄-CN)₁₂(PPh₃)₈][FeCl₂(thf)₄]₃ (21)
- [Ag₆(p -S-C₆H₄-NO₂)₆(PPh₃)₆] (22)
- [Ag₁₄S(p -S-C₆H₄-NCS)₁₂(PPh₃)₈] (23)

8 Literaturverzeichnis

1. Schmid, G. *Clusters and Colloids - From Theory to Application*; Wiley-VCH, Weinheim, 1994.
2. Ozin, G. A.; Arsenault, A. C. *Nanochemistry*; RSC Publishing, 2005.
3. Feynman, R. P. *Eng. Sci.* **1960**, *23*, 22.
4. Smaglik, P. *Nature* **2000**, *408*, 621–622.
5. Ball, P. *Nature* **2001**, *409*, 413–416.
6. Li, M.; Schnablegger, H.; Mann, S. *Nature* **1999**, *402*, 393–395.
7. Service, R. F. *Science* **2001**, *294*, 2442–2443.
8. Bhushan, B. *Handbook of Nanotechnology*; Springer, 2004.
9. Schmid, G. *Nanoparticles - From Theory to Application*; Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
10. Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. *Chem. Rev.* **2004**, *105*, 3893–3946.
11. Lu, A.-H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222–1244.
12. Roco, M. C. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2003**, *14*, 337–346.
13. Orive, G.; Hernandez, R. M.; Rodriguez Gascon, A.; Dominguez-Gil, A.; Pedraz, J. L. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2003**, *14*, 659–664.
14. Guetens, G.; Van Cauwenberghe, K.; De Boeck, G.; Maes, R.; Tjaden, U. R.; van der Greef, J.; Highley, M.; van Oosterom, A. T.; de Bruijn, E. A. *J. Chromatogr., B: Biomed. Sci. Appl.* **2000**, *739*, 139–150.
15. Hochella, M. F. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2002**, *203*, 593–605.

16. Presting, H.; König, U. *Mater. Sci. Eng., C: Biomim. Supramol. Syst.* **2003**, *C23*, 737–.
17. Jin, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6750–6753.
18. Sokolova, V.; Epple, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1382–1395.
19. Lieber, C. M. *MRS Bull.* **2003**, *28*, 486–491.
20. Buchachenko, A. L. *Russ. Chem. Rev.* **2003**, *72*, 375–391.
21. Klabunde, K. J. *Nanoscale Materials in Chemistry*; Wiley-Interscience, New York, 2001.
22. Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226–13239.
23. Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El Sayed, M. A. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102.
24. Berry, C. C.; Curtis, A. S. G. *J. Phys. D* **2003**, *36*, R198–.
25. Frankamp, B. L.; Fischer, N. O.; Hong, R.; Srivastava, S.; Rotello, V. M. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 956–959.
26. Krüger, C.; Seema, A.; Greiner, A. J. *Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2710–2711.
27. Schnepf, A.; Schnöckel, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 711–715.
28. Tran, N. T.; Powell, D. R.; Dahl, L. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4121–4125.
29. Müller, A.; Beckmann, E.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Dress, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1161–1167.
30. Anson, C. E.; Eichhöfer, A.; Issac, I.; Fenske, D.; Fuhr, O.; Sevillano, P.; Persau, C.; Stalke, D.; Zhang, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1326–1331.
31. Schmid, G.; Morun, B.; Malm, J.-O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 778–780.
32. Schmid, G. *Mater. Chem. Phys.* **1991**, *29*, 133–142.

33. Schmid, G.; Harms, M.; Malm, J.-O.; Bovin, J.-O.; van Ruitenbeck, J.; Zandbergen, H. W.; Fu, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2046–2048.
34. Fenske, D.; Anson, C. E.; Eichhöfer, A.; Fuhr, O.; Ingendoh, A.; Persau, C.; Richter, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5242–5246.
35. Errington, R. J. *Comprehensive Coordination Chemistry* **2004**, *2*, 759–773.
36. Coucouvanis, D. *Adv. Inorg. Biochem.* **1994**, *9*, 75–122.
37. Malinak, S. M.; Coucouvanis, D. *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, *49*, 599–662.
38. Corrigan, J. F.; Fuhr, O.; Fenske, D. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1867–1871.
39. Dehnen, S.; Eichhöfer, A.; Fenske, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 269–275.
40. Cao, Y.; Banin, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9692–9702.
41. Mews, A.; Eychmüller, A.; Giersig, M.; Schoos, D.; Weller, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 934–941.
42. Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468–471.
43. Peng, X.; Schlamp, M. C.; Kadavanich, A. V.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7019–7029.
44. Cao, Y.; Banin, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3692–3694.
45. Fuhr, O.; Fernandez-Recio, L.; Fenske, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2306–2314.
46. Eichhöfer, A.; Aharoni, A.; Banin, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2415–2421.
47. Aharoni, A.; Eichhöfer, A.; Fenske, D.; Banin, U. *Opt. Mater.* **2003**, *24*, 43–49.
48. Nitschke, C.; Fenske, D.; Corrigan, J. F. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9394–9401.
49. Naitabdi, A.; Toulemonde, O.; Bucher, J. P.; Rose, J.; Braunstein, P.; Welter, R.; Drillon, M. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2355–2362.

50. Schmid, G.; Klein, N.; Korste, L.; Kreibig, U.; Schoenauer, D. *Polyhedron* **1988**, *7*, 605–608.
51. Femoni, C.; Iapalucci, M. C.; Kaswalder, F.; Longoni, G.; Zacchini, S. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1580–1604.
52. Fumagalli, A.; Malatesta, M. C.; Tentori, A.; Monti, D.; Macchi, P.; Sironi, A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 76–85.
53. Koshevoy, I. O.; Haukka, M.; Pakkanen, T. A.; Tunik, S. P.; Vainiotalo, P. *Organometallics* **2005**, *24*, 3516–3526.
54. Nitschke, C.; Walbank, A. I.; Fenske, D.; Corrigan, J. F. *Cluster Science* **2007**, *18*, 131–140.
55. Perkinson, J. L.; Baik, M.-H.; E., T. G.; Schauer, C. K.; White, P. S. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *294*, 140–152.
56. Lebold, T. B.; Stringle, D. L. B.; Workentin, M. S.; Corrigan, J. F. *Chem. Commun.* **2003**, 1398–1399.
57. Calvo-Perez, V.; Vega, A. C.; Cortes, P.; Spodine, E. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *333*, 15–24.
58. Khan, M. I.; Tabussum, S.; Doedens, R. J.; Golub, V. O.; O'Connor, C. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5850–5859.
59. Perruchas, S.; Flores, S.; Joussetme, B.; Lobkovsky, E.; Abrua, H.; DiSalvo, F. J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8976–8987.
60. Fernandez-Recio, L.; Fenske, D.; Fuhr, O. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2853–2857.
61. Lei, X.; Wolf, E. E.; Fehlner, T. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1835–1846.

62. Mery, D.; Ornelas, C.; Daniel, M.-C.; Ruiz, J.; Rodrigues, J.; Astruc, D.; Cordier, S.; Kirakci, K.; Perrin, C. C. R. *Chimie* **2005**, *8*, 1789–1797.
63. Baudron, S. A.; Batail, P.; Coulon, C.; Clerac, R.; Canadell, E.; Laukhin, v.; Melzi, R.; Wzietek, P.; Jrome, D.; Auban-Senzier, P.; Ravy, S. J. *Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11785–11797.
64. Choualeb, A.; Baunstein, P.; Rose, J.; Welter, R. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 57–71.
65. Fuhr, O.; Meredith, A.; Fenske, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, *22*, 4091–4094.
66. Wallbank, A. I.; Brown, M. J.; Nitschke, C.; Corrigan, J. F. *Organometallics* **2004**, *23*, 5648–5651.
67. Chitsaz, S.; Fenske, D.; Fuhr, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8055–8059.
68. Fuhr, O.; Fenske, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1607–1612.
69. Fuhr, O.; Fernandez-Recio, L.; Castineiras, A.; Fenske, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 700–704.
70. Fuhr, O.; Fernandez-Recio, L.; Fenske, D. *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 251–256.
71. Brandenburg, K.; Putz, H. *DIAMOND - Crystal and Molecular Structure Visualization Version 3.1 Update 2004-2005*, Bonn.
72. Corporation, O. **1991-2003**, Bonn.
73. Bordwell, F. G.; Hughes, D. L. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3224–3232.
74. Fillon, H.; Gosmini, C.; Prochon, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3867–3870.
75. Amatore, M.; Gosmini, C. *Chem. Commun.* **2008**, 5019–5021.
76. Korn, T. J. *Synlett* **2005**, 1185–1187.
77. Krishnamurthy, S.; Aimino, D. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4458–4462.

78. Kaji, A.; Araki, Y.; Miyazaki, K. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1971**, *44*, 1393–1399.
79. Lloyd-Jones, G. C.; Moseley, J. D.; Renny, J. S. *Synthesis* **2008**, 661–689.
80. Seed, A. J.; Toyne, K. J.; W., G. J.; McDonnell, D. G. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1–11.
81. Schmidt, M.; Kiewert, E.; Lux, H.; Sametschek, C. *Phosphorus and Sulfur* **1986**, *26*, 163–167.
82. Piller, F. M.; Appukkuttan, P.; Gavryushin, A.; Helm, M.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6802–6806.
83. Dance, I. G.; Scudder, M.; Fitzpatrick, L. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2547–2550.
84. Spek, A. L. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 7–13.
85. van der Sluis, P.; Spek, A. L. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194–201.
86. Wang, R.; Xu, Q.; Souma, Y.; Song, L.-C.; Sun, J.; Chen, J. *Organometallics* **2001**, *20*, 2226–2233.
87. Song, L.-C.; Lu, G.-L.; Hu, Q.-M.; Fan, H.-T.; Chen, J.; Sun, J.; Huang, X.-Y. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 255–262.
88. Song, L.-C.; Sun, Y.; Hu, Q.-M.; Liu, Y. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *676*, 80–84.
89. Song, L.-C.; Yang, J.; Hu, Q.-M.; Wu, Q.-J. *Organometallics* **2001**, *20*, 3293–3298.
90. Song, L.-C.; Lu, G.-L.; Hu, Q.-M.; Sun, J. *Organometallics* **1999**, *18*, 2700–2706.
91. Song, L.-C.; Lu, G.-L.; Hu, Q.-M.; Yang, J.; Sun, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *623*, 56–64.
92. SONG, L.-C.; Hu, Q.-M.; YAN, C.-G.; WANG, R.-J.; MAK, T. C. W. *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 1357–1359.
93. Matsuzaka, H.; Ogino, T.; Nishio, M.; Hidai, M.; Nishibayashi, Y.; Uemura, S. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 223–224.

-
94. Tang, K.; Jin, X.; Yan, H.; Xie, X.; Liu, C.; Gong, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1374–1377.
95. Ohlmann, D.; Marchand, C. M.; Schönberg, H.; Grützmacher, J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1011–1012.
96. Ohlmann, D.; Pritzkow, H.; Grützmacher, H.; Anthamattenc, M.; Glaser, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1349–1357.
97. Bochmann, M.; Powell, A. K.; Song, X. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 400–401.
98. Ruhlandt-Senge, K.; Englich, U. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4063–4070.
99. Bettenhausen, M.; Eichhöfer, A.; Fenske, D.; Semmelmann, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 593–601.
100. Taher, D.; Pritzkow, H.; Walfort, B.; Lang, H. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 793–798.
101. Ellison, J. J.; Ruhlandt-Senge, K.; Hope, H. H.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 49–54.
102. Goldman, C. M.; Olmstead, M. M.; Mascharak, P. K. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2752–2757.
103. Bochmann, M.; Webb, K. J.; Hursthouse, M. B.; Mazidb, M. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2317–2323.
104. Bochmann, M.; Webb, K. J.; Hursthouse, M. B.; Mazidb, M. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1735–1737.
105. Ruhlandt-Senge, K.; Power, P. P. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4505–4508.
106. Labahn, D.; Ruhnen, F. M.; Herbsl-Irmer, R.; Pohl, E.; Stalke, D.; Roesky, H. W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 41–47.
107. Hauptmann, R.; Kließ, R.; Henkel, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 377–379.

108. Yam, v. W.-W.; Cheng, E. C.-C.; Zhu, N. *New J. Chem.* **2002**, 26, 279–284.
109. Darkwa, J.; Moutloali, R. M.; Nyokong, T. J. *Organomet. Chem.* **1998**, 564, 37–45.
110. Chen, C.-H.; Lee, G.-H.; Liaw, W.-F. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2307–2316.
111. Canty, A. J.; Denney, M. C.; Patel, J.; Sun, H.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 689, 672–677.
112. Kuniyasu, H.; Kato, T.; Inoue, M.; Terao, J.; Kambe, N. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1873–1878.
113. Song, L.-C.; Han, C.; Hu, Q.-M.; Zhang, Z.-P. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2199–2204.
114. Fischer, H.; Fischer, E. O.; Himmelreich, D.; Cai, R.; Schubert, U.; Ackermann, K. *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3220–3232.
115. Anjali, K. S.; Sampanthar, J. T.; Vittal, J. J. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 295, 9–17.
116. Boerzel, H.; Koeckert, M.; Bu, W.; Spingler, B.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1604–1615.
117. Ashby, M. T. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5429–5436.
118. Cherioux, F.; Thomas, B., C. M. Therrien; Süß-Fink, G. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4377–4382.
119. Tschan, M. J.-L.; Cherioux, F.; Therrien, B.; Karmazin-Brelot, L.; Süß-Fink, G. *Acta Cryst Sect. E* **2006**, E62, m2916–m2918.
120. Li, Z.-H.; Dua, S.-W.; Ng, S. W. *Acta Cryst Sect. E* **2007**, E63, m929–m930.
121. Pearson, A. D.; Buerger, M. J. *Am. Miner.* **1956**, 41, 804–805.
122. Burdett, J. K.; Miller, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4081–4091.

123. Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*; Oxford University Press, Oxford, 1997.
124. Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *40*, 48–76.
125. Libowitzky, E. *Monatsh. Chem.* **1999**, *130*, 1047–1059.
126. Gilli, G.; Gilli, P. *J. Mol. Struct.* **2000**, *552*, 1–15.
127. Eichhöfer, A.; Hampe, O.; Blom, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1307–1314.
128. Eichhöfer, A.; Hampe, O. *J. of Cluster Science* **2007**, *18*, 494–504.
129. Eichhöfer, A.; Hampe, O. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *407*, 186–191.
130. Fenske, D.; Langetepe, T.; Kappes, M. M.; Hampe, O.; Weis, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1857–1860.
131. Sevillano, P.; Fuhr, O.; Hampe, O.; Lebedkin, S.; Neiss, C.; Ahlrichs, R.; Fenske, D.; M., K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5163–5167.
132. Tracy, J. B.; Crowe, M. C.; Parker, J. F.; Hampe, O.; Fields-Zinna, C. A.; Dass, A.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16209–16215.
133. Ahlrichs, R.; Eichhöfer, A.; Fenske, D.; Hampe, O.; Kappes, M. M.; Nava, P.; Olkowska-Oetzel, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3823–3827.
134. Ahlrichs, R.; Crawford, N. R. M.; Eichhöfer, A.; Fenske, D.; Hampe, O.; Kappes, M. M.; Olkowska-Oetzel, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 345–350.
135. Li, H.-X.; Zhang, Y.; Ren, Z.-G.; Cheng, M.-L.; Wang, J.; Lang, J.-P. *Chin. J. chem.* **2005**, *23*, 1499–1502.
136. Ahmeda, L. S.; Clegg, W.; Davies, D. A.; Dilworth, J. R.; Elsegood, M. R. J.; Griffiths, D. V.; Horsburgh, L.; Miller, J. R.; Wheatley, N. *Polyhedron* **1999**, *18*, 593–600.

137. Chen, J.-X.; Xu, Q.-F.; Xu, Y.; Zhang, Y.; Chen, Z.-N.; Lang, J.-P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *45*, 4247–4252.
138. Chen, J.-X.; Zhang, W.-H.; Tang, X.-Y.; Ren, Z.-G.; Li, H.-X.; Zhang, Y.; Lang, J.-P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7671–7680.
139. Chen, J.-X.; Zhang, W.-H.; Tang, X.-Y.; Ren, Z.-G.; Zhang, Y.; Chen, Z.-N.; Lang, J.-P. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1071–1077.
140. Ren, Z.-G.; Tang, X.-Y.; Li, L.; Liu, G.-F.; Li, H.-X.; Chen, J.; Zhang, Y.; Lang, J.-P. *Inorg. Chem. Commun* **2007**, *10*, 1253–1256.
141. Chen, J.-X.; Zhang, W.-H.; Tang, X.-Y.; Ren, Z.-G.; Zhang, Y.; Lang, J.-P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2568–2580.
142. Tang, X.-Y.; Chen, J.-X.; Liu, G.-F.; Ren, Z.-G.; Zhang, Y.; Lang, J.-P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2593–2600.
143. Storhoff, B. N.; Lewis, H. C. *Coord. Chem. Rev.* **1977**, *23*, 1–29.
144. Kukushkin, V. Y.; Pombeiro, A. J. L. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1771–1802.
145. Pombeiro, A. J. L.; Kukushkin, V. Y. *Comprehensive Coordinating Chemistry II*; Elsevier, 2003.
146. Pereira, L. C. J.; Galumhussen, A. M.; Dias, J. C.; Santos, I. C.; Almeida, M. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 3887–3895.
147. Alves, H.; Simao, D.; Santos, I. C.; Gama, V.; Henriques, R. T.; Novais, H.; Almeida, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1318–1329.
148. Caro, D.; Alves, H.; Almeida, M.; Caillieux, S.; Elgaddari, M.; Faulmann, c.; Malfant, I.; Senocq, F.; Fraxedas, A., J. and Zwick; Valade, L. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2801–2805.

149. Simao, D.; Alves, H.; Belo, D.; Rabaca, S.; Lopes, E. B.; Santos, I. C.; Gama, V.;uarte, M. T.; Henriques, R. T.; Novais, H.; Almeida, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3119–3126.
150. Suzuki, T.; Ueda, K.; Kita, R.; Kokado, S.; Harigaya, K. *Polyhedron* **2005**, *24*, 2491–2496.
151. Alves, H.; Simao, D.; Novais, H.; Santos, I. C.; Gimenez-Saiz, C.; Gama, V.; Waerenborgh, J. C.; Henriques, R. T.; Almeida, M. *Polyhedron* **2005**, *22*, 2481–2486.
152. Weinstein, J. A.; Blake, A. J.; Davies, E. S.; Davis, A. L.; George, M. W.; Grills, D. C.; Lileev, I. V.; Maksimov, A. M.; Matousek, P.; Melnikov, A. W., M. Y. Parker; Platonov, V. E.; Towrie, M.; Wilson, C.; Zheligovskaya, N. N. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7077–7085.
153. Noguchi, R.; Hara, A.; Sugie, A.; Nomiya, K. *Inorg. Chem. Comm.* **2006**, *9*, 60–63.
154. Rose, D. J.; Chang, Y. D.; Chen, Q.; Kettler, P. B.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3973–3979.
155. Cotton, F. A.; Luck, R. L.; Son, K.-A. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *179*, 11–15.
156. Belskii, V. M., V. K. and Ishchchenko; Bulychev, B. M.; Protzkii, A. N.; Soloveichik, G. L.; Ellert, O. G.; Seifulina, Z. M.; Rakitin, Y. V.; Novotortsev, V. M. *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *96*, 123–127.
157. Hitchcock, P. B.; Lee, T. H.; Leigh, G. J. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *348*, 199–2004.
158. Fuhr, O. *persönliche Mitteilung*.
159. Ohnishi, T.; Seino, H.; Hidai, M.; Mizobe, Y. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1140–1146.
160. Bianchini, C.; Masi, D.; Mealli, C.; Meli, A. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *247*, C29–C31.

161. Bianchini, C.; Masi, D.; Mealli, C.; Meli, A. *Inorg. Chem.* **1994**, *23*, 2838–2844.
162. Wong, K. M.-C.; Tang, W.-S.; Chu, B. W.-K.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Organometallics* **2004**, *23*, 3459–3465.
163. Rudolf, B.; Makowska, M.; Domagala, A.; Rybarczyk-Pirek, A.; Zakrzewski, J. J. *Organomet. Chem.* **2003**, *668*, 95–100.
164. Vincente, J.; Abad, J.-A.; Lopez-Serrano, J. *Organometallics* **2004**, *23*, 4711–4722.
165. Ohmer, J.; Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1987.
166. Chen, J.-X.; Xu, Q.-F.; Zhang, Y.; Chen, Z.-N.; Lang, J.-P. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1071–1077.
167. Tang, K.; Xia, T.; Jin, X.; Tang, Y. *Polyhedron* **1993**, *12*, 2895–2898.
168. Tang, K.; Jin, X.; Tang, Y.; Liu, W.; Zeng, H.; Zhao, H.; Ouyang, Y. *Polyhedron* **1996**, *15*, 1207–1211.
169. Monroe, M. *Molecular Weight Calculator*; Proteomics National Center for Research Resources, Software and Tools, 2007; <http://ncrr.pnl.gov/software/MWCalculator.stm>.
170. Edwards, D. A.; Richards, R. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2463–2468.
171. Dane, E.; Wille, F. *Kleines chemisches Praktikum*, 8th ed.; Wiley-VCH, Weinheim, 2004; p 114f.
172. Whitcomb, D. R.; Rogers, R. D. *J. Chem. Cryst.* **1996**, *26*, 99–105.
173. Sommer, K. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *376*, 37–43.
174. Kaesz, H. D.; Stone, F. G. A. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 635–637.
175. Klemm, W.; Sodomann, P., H. Langmesser *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *241*, 281–304.

176. So, J. H.; Boudjouk, P. *Synthesis* **1989**, *4*, 306–307.
177. Schmidt, H.; Ruf, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *321*, 270–273.
178. Krasovskiy, A.; Knochel, P. *Synthesis* **2006**, 890–891.
179. Sheldrick, G. M. *ShelXTL-97, Program for Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen* **1997**.
180. Debye, P. *Ann. Phys.* **1913**, *43*, 49.
181. Waller, I. *Ann. Phys.* **1927**, *81*, 154.

9 Danksagung

Besonderer Dank gilt Prof. Dr. Dieter Fenske für die Möglichkeit dieses interessante Thema in seinem Arbeitskreis zu bearbeiten. Die Freiheiten die er einem dabei ließ, seine Unterstützung in jeglicher Hinsicht und die stets vorhandene Gesprächsbereitschaft weiß ich sehr zu schätzen.

Zu sehr großem Dank verpflichtet bin ich in vielerlei Hinsicht Dr. Olaf Fuhr, der immer gut gelaunt stets dazu bereit war, zu helfen und Anregungen zu geben und damit einen großen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Bei Dr. Olaf Fuhr, Dr. Claudia Persau, Dr. Ibrahim Isaac, Dr. Heino Sommer, Sandra Igney, Katharina Langer und Ina Trapp möchte ich mich für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken. Weiterhin danke ich Jens Treptow, Peter Leidinger, Thomas Zell und Dr. Heino Sommer für die technische Hilfe bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Meiner Auszubildenden Linda Wünsche sowie meinen Vertiefungsstudenten Wen Ju und Ben Breitung danke ich für die schöne Zeit, die enorme Arbeitsbereitschaft und die vielen Ergebnisse die sie für mich produziert haben.

Dem Partner und meinen Arbeitskreiskollegen Dr. Christian Nitschke, Dr. Bettina Bechlars, Dr. Stephan Wieber, Dr. Heino Sommer, Dr. Benjamin Reiser, Dr. Claudia Persau, Dr. Ibrahim Isaac, Dr. Lukazs Ponikiewski, Dr. Alexander Rothenberger, Matthias Fühl und Linda Wünsche danke ich für das gute Arbeitsklima und die schöne Zeit. Gleiches gilt für Prof. Dr. Udo Radius und seine ehemaligen und derzeitigen Mitarbeiter Dr. Thomas Schaub, Christian Döring, Dr. Simon Dürr, Thomas Zell, Max Würtemberger und Peter Fischer. Die lustigen Kaffee- und Bierrunden werden mir fehlen und noch lange in Erinnerung bleiben.

Den Mitarbeitern am INT Dr. Carsten von Hähnisch, Dr. Andreas Eichhöfer, Stephan Traut, Michael Feierabend und Andreas Kracke für die ein oder andere Hilfe, die gute Zusammenarbeit und die schöne Zeit.

Bei Anette Baust, Siegrid Maurer, Gabi Leichle, Sibylle Schneider und Klaus Maisch bedanke ich mich für die vielen Hilfen und die Nachsicht die sie oft haben walten

lassen.

Den Kollegen aus anderen Arbeitsgruppen, die regelmäßig mit mir ihre soziale Kompetenz unter Beweis gestellt haben, danke ich für die vielen lustigen Abende und die daraus resultierende Unordnung vor meinem Labor.

Werner Kastner, Frank Rieß und Jenz Schenzielorz danke ich für die nette Erledigung meiner technischen Anliegen. Kalam Munshi, Connie und Jonas danke ich für die Anfertigung und Reparatur meiner Glasgeräte.

Bei Prof. Dr. Dieter Fenske und Dr. Olaf Fuhr bedanke ich für die Messung der Einkristalle. Helga Berberich und Dr. Eberhard Matern danke ich für die Aufnahme von NMR-Spektren. Sabine Lude danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen. Dieter Müller danke ich für die Aufnahme der EI-Massenspektren. Dr. Olaf Fuhr danke ich für die Hilfe bei der Aufnahme der ESI- und MALDI-Massenspektren.

Sehr bedanken muss ich mich auch bei meinen Mitbewohnern Sandra Igney und Ulrich Wedekink für das schöne Zusammenleben, die vielen Hilfen und die Harmonie die ich in dieser WG immer empfunden habe.

Meinen Kumpels aus der Heimat danke ich für die langjährige Freundschaft und das Gefühl das alles beim alten ist, auch wenn man sich längere Zeit nicht sieht. Dabei möchte ich herzlich Michael Schröder, Silvio Szabo und Daniel Spretke danken. Auch meinen Karlsruher Freunden danke ich für die schöne Zeit und die Unterstützung außerhalb des Instituts. Für die vielen Anregungen und Hilfen, für die guten Diskussionen, und für den ganzen Kaffee danke Christian Friedmann.

Zum Schluss gilt noch sehr großer Dank meiner Familie die mich stets unterstützt hat, wo sie konnte. Besonders herzlich danke ich dabei meiner Mutter, meiner Schwester und meinen Großeltern für die immerwährende Hilfe, die Fürsorge, das Verständnis und die große Geduld. Meiner Freundin Ina danke ich zutiefst für die viele Geduld und die liebevolle Unterstützung, die sie für mich in dieser Zeit aufgebracht hat.

10 Lebenslauf

Kontakt

Adresse Gerwigstr. 4
D-76131 Karlsruhe
Deutschland

Email: Robert.Langer@aoc1.uni-karlsruhe.de

Telefon: (0049) 0177-2404912

Persönliche Daten

Geburtsdatum: 22.04.1982

Geburtsort: Halle/S.

Nationalität: Deutsch

Hochschulausbildung

12/2006 bis 07/2009 Universität Karlsruhe (TH)
Promotion (Prof. Dr. D. Fenske)
Thema: Synthese und Charakterisierung von Münzmetall-Chalkogen-Clustern mit funktionalisierter Ligandenhülle

02/2006 bis 08/2006 Universität Karlsruhe (TH)
Diplomarbeit (Prof. Dr. D. Fenske)
Thema: Synthese und Strukturaufklärung von Münzmetall-komplexen mit Arsen-Chalkogen-Liganden

10/2003 bis 08/2006 Universität Karlsruhe (TH)
Studium der Chemie (Diplom)

10/2001 bis 09/2003 MLU Halle-Wittenberg
Studium der Chemie (Vordiplom)

Zivildienst

10/2000 bis 08/2001 Universitätsklinik Halle/S.

Schulbildung

08/1992 bis 07/2000 "Georg-Cantor-Gymnasium", Halle/S.

Allgemeine Hochschulreife

09/1991 bis 07/1992 "Grundschule am Gimritzer Damm", Halle/S.

08/1988 bis 07/1991 "V. I. Lenin-Schule", Halle/S.

Berufliche Tätigkeit

seit 04/2007 Universität Karlsruhe (TH)

Betreuung und Ausbildung von Studenten im Fortgeschrittenen Praktikum der Anorganischen Chemie

03/2008 bis 01/2009 Universität Karlsruhe (TH)

Ausbildung von Laboranten

seit 03/2008 Universität Karlsruhe (TH)

Betreuung und Ausbildung von Studenten im Vertiefungspraktikum Anorganische Chemie

11 Publikationsliste

- 1) *Insertion reactions of organic anhydrides and the Cu(I) alkoxide [CuOtBu]*
C. E. Anson, R. Langer, L. Ponikiewski, A. Rothenberger
Inorg. Chim. Acta, **2005**, 358(13), 3967-3973.

- 2) *Copper-mediated cleavage of disulfides by tertiary phosphines: a new route to As-S anions*
R. Langer, W. Shi, A. Rothenberger
Dalton Trans., **2006**, 37, 4435-4437.

- 3) *Sodium benzenesulfonothioate*
A. Rothenberger, R. Langer
Acta Cryst., Section E, **2007**, E63(12), m3093/1-m3093/9.

- 4) *Reactivity of a heterocyclic As-Se compound with metal salts: syntheses and structures of the first copper complexes and of new alkali metal salts containing As-Se anions*
T. Zell, W. Shi, R. Langer, L. Ponikiewski, A. Rothenberger
Dalton Trans., **2008**, 7, 932-937.

- 5) *Kupferchalkogenid-Clusterverbindungen mit Brom-funktionalisierter Ligandenhülle*
R. Langer, L. Wünsche, O. Fuhr, D. Fenske
Z. Anorg. Allg. Chem., **2009** (eingereicht)