

# **Kupfer(I)-Komplexierungen mit Silyl-substituierten Thioether-Liganden:**

**Über das Verständnis von Komplexstrukturen und Bindungssituationen im  
Hinblick auf die Entwicklung von funktionalisierten Materialien**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie der  
Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

Jonathan Wattenberg, M. Sc.

geb. am 05.11.1994 in Rinteln

**August 2023**

**Dortmund**







---

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie am 15.08.2023

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: Prof. Dr. Carsten Strohmann
2. Gutachter: Prof. Dr. Michael Knorr

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Carsten Strohmann
2. Prüfer: Prof. Dr. Michael Knorr

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. Rasmus Linser

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 20.10.2023



---

**Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht:**

J. F. Wappelhorst, J. Wattenberg, C. Strohmam, *Acta. Cryst.* **2023**, *E79*, 323–327.<sup>[1]</sup>

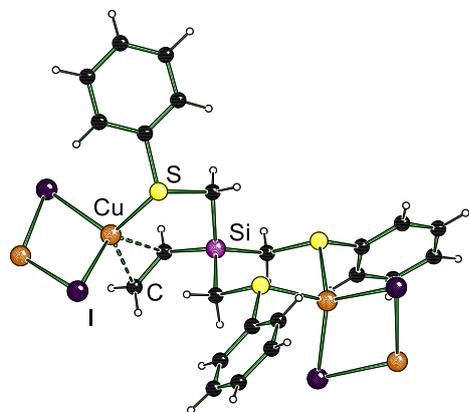
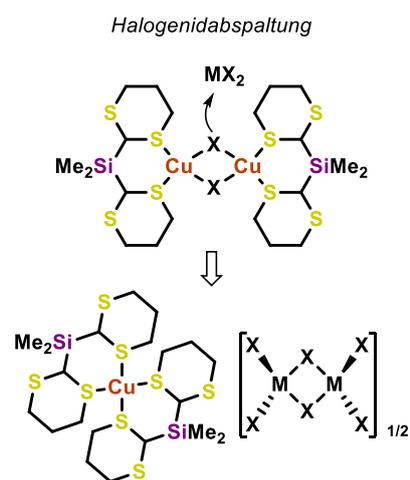
Die Nutzungsrechte des Verlags erlauben die Verwendung des publizierten Bild- und Textmaterials innerhalb dieser Arbeit.



## Kurzzusammenfassung

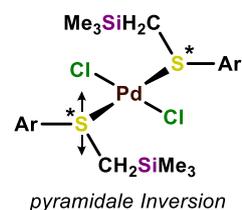
In dieser Arbeit wurden Koordinationsverbindungen aus Kupfer(I)-halogeniden und Silylthioethern untersucht. Die Komplexstrukturen im Festkörper und deren Eigenschaften gaben Anhaltspunkte für Manipulationsstrategien der eingesetzten Liganden, sodass Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abgeleitet werden konnten. Die Arbeit unterteilte sich in vier Themengebiete, in denen die verwendeten Liganden häufig zum ersten Mal synthetisiert wurden.

Es gelang, eine Vielzahl von Kupfer(I)-halogenid-Komplexen zusammen mit 1,3-Dithian-substituierten Silanen als Liganden zu erhalten. Durch die anschließende Kombination mit bivalenten Halogenidsalzen der Gruppe 12 Elemente, konnten Ligandenabsplattungen beobachtet werden. Zink(II)-, Cadmium(II)- und Quecksilber(II)-halogenide abstrahierten die Halogenid-Liganden von dimeren Kupfer(I)-halogenid-Komplexen, die centrosymmetrische  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-X})_2]$ -Einheiten als das zentrale Komplexmotiv aufwiesen. Es entstanden ionenseparierte Koordinationsverbindungen, in denen die Gruppe 12 Elemente schwach-kordinierende Dianionen bildeten.

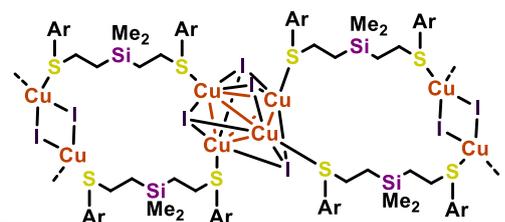


Weiter konnte die Bindungssituation einer  $\pi$ -koordinierenden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung an einer Kupfer(I)-iodid-Einheit analysiert werden. Anhand von drei Element-Vinyl-Liganden mit einem Zentralatom aus der vierten Hauptgruppe, konnte gezeigt werden, dass das selten beobachtete Strukturmotiv auf eine elektronische Anreicherung der Doppelbindung zurückzuführen war. Die erhaltenen Erkenntnisse können im Allgemeinen ein wichtiges Werkzeug bei der Entwicklung von Liganden sein; vor allem dann, wenn anwendungsbedingt Substitutionsmuster oder funktionelle Gruppen vorgegeben sind. Durch geschickte Wahl der benachbarten Atome, können die Donoreigenschaften über elektronische An- oder Abreicherung feinjustiert werden.

Durch die Verwendung von monodentaten  $\alpha$ -Silylthioethern konnten quadratisch planare, diastereomere *trans*-Palladium(II)-chlorid-Komplexe synthetisiert und analysiert werden. In Lösung konnten mittels temperaturabhängigen NMR-Experimenten Racemisierungsprozesse untersucht werden. Aufgrund der geringen Inversionsbarriere am Schwefel-Atom kam es bei Raumtemperatur zu Koaleszenzen der Signale, zugehörig zu den



benachbarten diastereotopen Protonen. Nach Verringerung der Messtemperatur spalteten die Signale für die jeweiligen Diastereomerenpaare auf.



Die Verwendung von  $\beta$ -Silylthioethern in Kupfer(I)-iodid-Komplexierungen führte zur Bildung von zwei lumineszierenden Komplexen. Die zwei Koordinationspolymere zeigten eine vom Substitutionsmuster des Liganden abhängige Emissionsfarbe. In den ein-dimensionalen Koordinationspolymeren waren  $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4]$ -Einheiten des verzerrten Cuban-Motivs enthalten. Aufgrund der tetrameren Cluster kam es bei Raumtemperatur zur Phosphoreszenz. Ausführliche Photolumineszenz-Studien gaben dabei Einblicke in den Emissionsmechanismus.

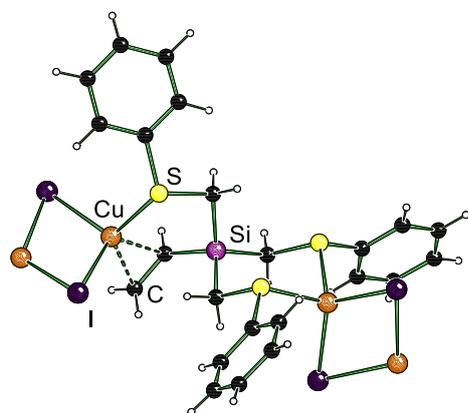
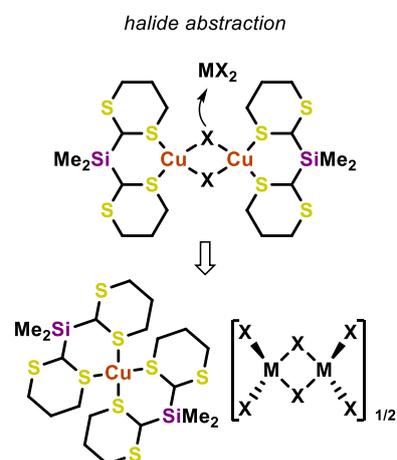
Alle Themengebiete enthielten die Strukturaufklärung im Festkörper mittels Röntgenstrukturanalyse als zentrales Element. Zusätzlich kamen themengebietsspezifische Analysemethoden hinzu, mit denen weitere Informationen über die untersuchten Verbindungen erhalten werden konnten. Es wurden NMR- und IR-spektroskopische, massenspektrometrische, thermogravimetrische und quantenchemische Betrachtungen angewendet. Mit der experimentelle Elektronendichtebestimmungen und den bereits angesprochenen Photolumineszenz-Studien wurden zusätzlich komplexe Methoden durchgeführt. Das dazu notwendige hohe Maß an Expertise wurden in Kooperationsprojekten eingeholt.

Jedes Themengebiet brachte verschiedene Herausforderungen bezüglich der Ligandensynthese mit sich. Es wurden metallorganische Reaktionen unter Schutzgasatmosphäre, klassisch organische Synthesemethoden und photokatalysierte Click-Reaktionen durchgeführt. Mit diesen gelang es, ein breites Spektrum an maßgeschneiderte Ligandsystemen darzustellen.

## Abstract

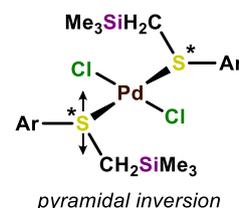
In this work, coordination compounds of copper(I) halides and silyl thioethers were investigated. The complex structures in the solid state and their properties gave rise to manipulation strategies of the used ligands so that structure-property relationships could be derived. The work was divided into four topics, in which the ligands used were often synthesised for the first time.

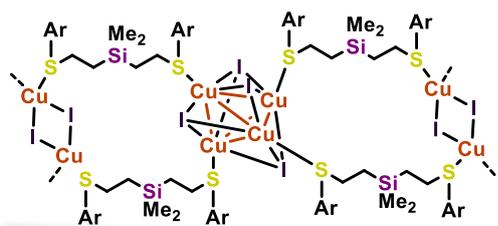
It was possible to obtain many copper(I) halide complexes together with 1,3-dithiane-substituted silanes as ligands. Subsequent combination with bivalent halide salts of the group 12 elements resulted in ligand cleavages. Zinc(II), cadmium(II), and mercury(II) halides abstracted the halide ligands from dimeric copper(I) halide complexes, which had centrosymmetric  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-X})_2]$  units as the central complex motif. Ion-separated coordination compounds were formed in which the group 12 elements acted as weakly coordination dianions.



Furthermore, the bonding situation of a  $\pi$ -coordinating carbon-carbon double bond at a copper(I) iodide could be analysed. Using three element-vinyl ligands with a central atom from the fourth main group, it could be shown that the seldom observed structural motif was due to an electronic enrichment of the double bond. The obtained findings can be an essential tool in ligand design, especially when substitution patterns or functional groups are predetermined due to the application. By cleverly choosing the neighbouring atoms, the donor properties can be fine-tuned via electronic enrichment or depletion.

Using monodentate  $\alpha$ -silyl thioethers, square planar, diastereomeric *trans*-palladium(II) chloride complexes were formed and analysed. Temperature-dependent NMR experiments were used to investigate racemisation processes. At room temperature, the coalescence of signals assigned to the neighbouring diastereotopic protons occurred due to the sulphur atoms' low inversion barrier. After cooling, signal splitting for the respective diastereomer pair was observable since inversion rates slowed down and became slower than the NMR time scale.





Employing  $\beta$ -silyl thioethers in copper(I) iodide complexations led to two luminescent complexes. The two coordination polymers showed an emission colour dependent on the substitution pattern of the ligand. The one-dimensional polymers contained  $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4]$  units of the distorted cubane motif. Due to the tetrameric clusters, phosphorescence occurred at room temperature. Detailed photoluminescence studies provided insights into the emission mechanism.

All topics included structure elucidation in the solid state via X-ray structure analysis as a central element. In addition, topic-specific analytical methods were added to obtain further information about the compounds at hand. NMR and IR spectroscopic, mass spectrometric, thermogravimetric and quantum chemical calculations were applied. With experimental electron density determinations and the mentioned photoluminescence studies, additional complex methods were utilised. The high level of expertise required for this was obtained in cooperation projects.

Each topic brought different challenges regarding ligand synthesis. Organometallic reactions under an inert gas atmosphere, classical organic synthesis, and photocatalysed click reactions were carried out. With these methods, a broad spectrum of ligand systems could be synthesised, which were tailor-made for the respective field of interest.

---

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juli 2019 bis August 2023 am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dortmund unter der Leitung von *Prof. Dr. Carsten Strohmann* angefertigt.

---

Bevor die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt werden, möchte ich einigen Leuten meinen tiefsten Dank aussprechen. Ohne Euch wäre die Anfertigung dieser Arbeit, sowohl was die praktische Phase im Labor als auch das Verfassen dieser, nicht möglich gewesen.

Allen voran möchte ich *Prof. Dr. Carsten Strohmann* danken für die Möglichkeit, in Deinem Arbeitskreis und unter Deiner Obhut nicht nur meine Promotion, sondern mein gesamtes Studium zu durchschreiten. Vielen Dank für Deine Ratschläge, wann immer auch nötig. Vielen Dank für die Möglichkeit, an so vielen Tagungen teilnehmen zu können und ganz besonderen Dank für die Möglichkeiten, uns so gut es geht für das Berufsleben nach der Promotion zu wappnen.

Als nächstes möchte ich meinen Dank an *Prof. Dr. Michael Knorr* richten. Danke für den langjährigen Austausch – auch wenn ich mit Sicherheit einen besseren Job hätte machen können, was die regelmäßigen Updates angeht. Und natürlich vielen Dank, dass Sie das Koreferat meiner Arbeit übernehmen.

*Jessica Wegge*, Dir möchte ich meinen Dank in mehrerlei Sicht ausrichten. Allem voran Deine stetige Hilfsbereitschaft und Deine Fähigkeit unseren chaotischen Arbeitskreis am Laufen zu halten. Im Ernst, ohne Dich wären wir aufgeschmissen! Im Laufe meiner Promotion sind wir beide auch Labor- und Büropartner geworden. An diese Zeit werde ich mich immer mit Freude zurück erinnern, danke! Auch wenn das ständige Telefonklingeln in Deiner Abwesenheit vermutlich nicht dazu gehören wird.

Ganz besonders möchte ich mich bei den Kristallographenden bedanken. Ohne Eure Mühen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Mein Dank geht an *Dr. Lukas Brieger*, *Jan-Lukas Kirchhoff*, *Dr. Lena Knauer*, *Anna Krupp*, *Dr. Felix Otte*, *Dr. Rebecca Scheel*, *Annika Schmidt*, *Tobias Schrimpf* und *Prof. Dr. Carsten Strohmann*. Ich danke Euch nicht nur für die Aufsetzung und Messen meiner Kristalle, sondern vor allem für meine ständigen Rückfragen und das Lösen meiner Problemstrukturen!

Bedanken möchte ich mich bei meinen Kooperationspartnern für das Durchführen verschiedenster Experimente und Analysen: Schon allein wegen des Umfangs allen voran das NMR-Team an der TU Dortmund für das Vermessen meiner Proben und die schnelle Vergabe von Sonderterminen. Dann *Markus Hüffner* für die Durchführung meiner Elementaranalysen und dem angenehmen Trouble Shooting, wenn's mal wieder doch nicht ganz passte. Mein Dank geht an *Prof. Dr. Uli Englert* und *Dr. Ruimin Wang* für die Durchführung der experimentellen Elektronendichte Bestimmungen. Many thanks to you, *Indranil Sen*, for performing the photophysical measurements and catalytic reactions. Danke Dir, *Dr. Benjamin Hupp*, für die Ausarbeitung und Erläuterung der photophysikalischen Analysen. Et pour finir, un grand merci à *Prof. Dr. Lydie Viau*, qui a réalisé les analyses structurelles des poudres par rayons X.

Mein Dank geht an meinen Bachelor-Studenten und späteren Säulenking *Paul Erik Schneider*. Ebenfalls muss ich mich bei meinen Masterpraktikanten *Dieu Cao Tam*, *Tobias Schrimpf*, *Kübra Pinar Celik-Bicici* und *Jan Frederik Wappelhorst* bedanken, mit denen ich zusammen unterschiedliche Teile dieser Arbeit erarbeitet habe. Gleiches trifft auf meine Auszubildende *Andrea Ost* zu. Danke für die viele Arbeit im Labor, die ich dankenswerterweise nicht machen musste!

---

Apropos Labor: Danke Euch, *Dr. Lukas Brieger, Lena Hafner, Anna Krupp, Andrea Ost, Jessica Wegge* und *Dr. Andreas Voß* für die bomben Atmosphäre, die größtenteils reibungslose Zusammenarbeit und unterhaltsame Zeit während der praktischen Arbeit. Gerne erinnere ich mich an unsere zeitweise musikalisch wild hinterlegten Stunden im Büro-Labor!

*Tobias Schrimpf, Dr. Rebecca Scheel, Julia Kuhnt* und *Anna Krupp* vielen Dank für die umfangreichen Korrekturen, die Ihr im Laufe der letzten Wochen durchgeackert habt. Danke für das Ausmerzen kleinerer und auch nicht so kleiner Fehler und ganz besonders für Euer Feedback. Durch Euch ist diese Arbeit in einem lesbaren Zustand!

Als nächstes möchte ich einer Reihe von Personen aus und um den Arbeitskreis danken: *Johannes Kleinheider, Anna Krupp, Dr. Rebecca Scheel* und *Alina Teuber* für die gemeinsame Zeit im Småland, die gemeinsamen Biere und die schöne Zeit auf Partys und im Arbeitskreis. Ganz besonders danke ich der Lissabon Truppe *Jan-Lukas Kirchhoff, Anna Krupp, Dr. Rebecca Scheel, Annika Schmidt* und *Tobias Schrimpf*. Die zwei Wochen waren eines meiner Highlights während meiner Promotion und Ihr seid mit daran schuld! Ich hätte mir keine bessere Gruppe vorstellen können. *Dr. Andreas Voß*, Dir möchte ich für die knapp zwei Wochen in Prag und der Zeit zusammen im Labor und Büro danken. Im positiven Sinn warst Du meine erste Adresse im Arbeitskreis, wenn mal ein Bier getrunken werden musste. *Dr. Lukas Zibula*, Dir möchte ich dafür danken, dass Du mich damals während meiner Bachelorarbeit unter Deine Fittiche genommen hast und damit den Grundstein meiner Laufbahn im Arbeitskreis gelegt hast. Vielen Dank Euch allen!

Allen anderen aktiven und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich natürlich auch meinen Dank aussprechen. Über die Jahre sind es zu viele geworden, um Euch alle namentlich zu erwähnen. Nichtsdestotrotz seid Ihr ein wesentlicher Teil für meine wundervolle Zeit während meiner Promotion und meines Studiums.

In privater Hinsicht möchte ich meinen Freunden danken. Ohne Eure Ablenkung und die gemeinsame Zeit wären die Arbeiten im Labor und am Schreibtisch deutlich trostloser gewesen. Namentlich möchte ich *Marius Bülte* als meinen längsten Kindheitsfreund; meine *attraktiven* Freunde *Marvin Jekel* und *Martin Schröder*; meine Uni-Jungs, *Lars Janiak, Marvin Kloß, Stefan Koop* und *André Platzek*; und meine Kumpels aus Bielefeld *Jonas Trantow* und *Philip Vianden* erwähnen. *Magiliny Manisegaran* und *Kristina Ebbert*, auf Euch trifft genau dasselbe zu! Vor allem denke ich an die zahlreichen geselligen Abende und unsere Urlaube in Cuxhaven oder Basedow. Danke Euch allen!

*Julia Kuhnt*, Dir möchte ich ganz besonders danken. Danke dafür, dass Du mit mir mehr als die Hälfte meiner Promotion durchgestanden hast. Vielen, vielen Dank für die Stütze in unser beider Schreibphasen. Zum Glück, ist das bald bei uns beiden geschafft. Ich wüsste nicht, wo ich ohne Dich an meiner Seite wäre!

Zum Abschluss möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Auch wenn wir uns durch mein Studium im fernen Dortmund nicht mehr so häufig sehen seid Ihr mit verantwortlich dafür, wo und wer ich bin. Allen voran meinen Eltern *Kerstin* und *Reiner* möchte ich danken für die anhaltende Unterstützung in allen Entscheidungen meines Lebens. Als nächstes *Erika* und *Inge*, vielen Dank für die gemeinsame Zeit zu Hause. Und zu guter Letzt danke ich meinen drei Brüdern *Simon, Felix* und *Tomke*.

---

## Publikationsliste

### Zeitschriftenartikel

*The smaller, the better? How the aggregate size affects the reactivity of (trimethylsilyl)methyl-lithium*

L. Knauer, J. Wattenberg, U. Kroesen, C. Strohmann, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 11285.

*Influences of Steric Factors on the Reactivity and Structure of Diorganoalkoxysilylamides*

L. Zibula, M. Achternbosch, J. Wattenberg, F. Otte, C. Strohmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, 646, 978.

*Crystal structure of trimethyl({tris[(phenylsulfanyl)methyl]silyl}methoxy)silane and Hirshfeld surface analysis of 3-bromo-2,2-bis(bromomethyl)propan-1-ol*

J. F. Wappelhorst, J. Wattenberg, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2023**, E79, 323.

### Tagungsbeiträge

*Sukzessiver Aufbau und Funktionalisierung von unsymmetrischen Diaminosilanen*

J. Wattenberg, L. Zibula, C. Strohmann, *GDCh Wissenschaftsforum*, Berlin, **2017**.

*Novel Complexes of Copper(I)-Iodide and Silicon Based Sulfane-Ligands*

J. Wattenberg, P. E. Braun Streb, M. Knorr, C. Strohmann, *13<sup>th</sup> International Conference on Heteroatom Chemistry*, Prag, **2019**.

*Novel Complexes of Copper(I)-Iodide and Silicon Based Sulfane-Ligands*

J. Wattenberg, P. E. Braun Streb, M. Knorr, C. Strohmann, *GDCh Wissenschaftsforum*, Aachen, **2019**.

*Novel Complexes of Copper(I)-Iodide and Silicon Based Sulfane-Ligands*

J. Wattenberg, P. E. Braun Streb, M. Knorr, C. Strohmann, *10<sup>th</sup> Young Chemists' Symposium Ruhr*, Essen, **2019**.

*Unusal Side-on Coordination of a C/C Double Bond at Copper(I) Iodide in Absence of Strong Donating Substituents*

J. Wattenberg, P. E. Braun Streb, M. Knorr, C. Strohmann, *GDCh Wissenschaftsforum*, virtuell, **2021**.

---

*Selective Formation of Mixed Metal Sulphur Complexes of Copper(I) and  $d^{10}$  Transition Metals*  
J. Wattenberg, M. Knorr, C. Strohmann, 8<sup>th</sup> EuChemS Chemistry Congress, Lissabon, 2022,

*Selective Formation of Mixed Metal Sulphur Complexes of Copper(I) and  $d^{10}$  Transition Metals*  
J. Wattenberg, M. Knorr, C. Strohmann, 21<sup>st</sup> GDCh Conference of Inorganic Chemistry, Marburg, 2022.

*Tuning the Ligand Properties by Electronic Enrichment*  
J. Wattenberg, P. E. Braun Streb, R. Wang, M. Knorr, U. Englert, C. Strohmann, 11. JungChemiker Symposium Ruhr, Dortmund, 2023.

## Abkürzungsverzeichnis

{ <sup>1</sup> H}	<sup>1</sup> H-breitbandentkoppelt	cp	Koordinationspolymer, engl. <i>coordination polymer</i>
⟨τ⟩ <sub>amp</sub>	amplitudengewichtete Lebenszeit	CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
+/-I-Effekt	positiver oder negativer induktiver Effekt	CT	Ladungsumverteilung, engl. <i>charge transfert</i>
°C	Grad Celsius	d	im Kontext von NMR: Dublett
μg	Mikrogramm	d	im Kontext der Photophysik: d-Orbital
μs	Mikrosekunden	DCM	Dichlormethan
Å	Angström	DCM-d <sub>2</sub>	deuteriertes Dichlormethan
a. u.	normierte Einheit, engl. <i>arbitrary unit(s)</i>	DFT	Dichte-Funktional-Theorie
AIBN	Azobis(isobutyronitril)	DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
Ar	Aryl oder aromatischer Rest	DoM	<i>ortho</i> -dirigierte Metallierung, engl. <i>directed ortho-metallation</i>
asymm.	asymmetrisch	E	Element
Ausb.	Ausbeute	e	Elementarladung
B <sub>3</sub> LYP	<i>Becke-3-Parameter- Lee-Yang-Parr</i>	eq.	Äquivalent
BASF	<i>Batch Scale Factor</i>	Et	Ethyl
BCP	bindungskritischer Punkt, engl. <i>bond critical point</i>	<i>et al.</i>	<i>lat.</i> et alii/aliae/alia, <i>dt.</i> und andere
bis, tris, tetrakis,	griechische Zahlwörter	eV	Elektronenvolt
...			
BP	Bindungspfad	exp.	experimentell
br.	breites Signal	Fc	Ferrocenyl
Bu	Butyl	g	Gramm
bzw.	beziehungsweise	GC/EI-MS	gaschromatographisch gekoppelte Elektronenstoßionisation-Massenspektrometrie
c	Konzentration	GD <sub>3</sub>	Dispersionskorrektur nach <i>Grimme</i> in der dritten Iteration
calc.	berechneter Wert, engl. <i>calculated</i>	ggf.	gegebenenfalls
CC	Cluster zentrierte Übergänge, engl. <i>charge transfer</i>	h	Stunde(n)
CCP	käfigkritischer Punkt, engl. <i>cage critical point</i>	h	<i>Planck</i> -Konstante
CIP	<i>Cahn-Ingold-Prelog</i>	HE	hochenergetisch, engl. <i>high energetic</i>
CIPE	engl. <i>complex induced proximity effect</i>	HF	<i>Hartee-Fock</i> -Methode
cm <sup>-1</sup>	Wellenzahl	HSQC	engl. <i>high performance bond correlation</i>
COD	1,5-Cyclooctadien	Hz	Hertz

<b>i</b>	<i>ipso</i>	<b>Naph</b>	Naphthyl
<b>IAM</b>	<i>Independent Atoms Model</i>	<b><sup>n</sup>BuLi</b>	<sup>n</sup> Buthyllithium
<b>IC</b>	innere Umwandlung, engl. <i>internal conversion</i>	<b><sup>n</sup>J<sub>XY</sub></b>	Kopplungskonstanten über <i>n</i> - Bindungen zwischen Kern X und Y
<b>in situ</b>	lat. <i>am Ort</i>	<b>nm</b>	Nanometer
<b>IR</b>	Infrarot	<b>NMR</b>	engl. <i>nuclear magnetic ressonance</i>
<b>ISC</b>	Interkombination, engl. <i>intersystem crossing</i>	<b>o</b>	<i>ortho</i>
<b>K</b>	Kelvin	<b>OLED</b>	engl. <i>organic light emitting diode</i>
<b>kat.</b>	katalytisch	<b>p</b>	<i>para</i>
<b>kJ</b>	Kilojoule	<b>p</b>	im Kontext der Photophysik: p- Orbital
<b>k<sub>r</sub></b>	strahlende Ratenkonstante	<b>PBE</b>	Funktional, entwickelt von <i>Perdew, Burke und Ernzerhof</i>
<b>L</b>	je nach Kontext: Liter oder Ligand	<b>PBEo</b>	Funktional basierend auf PBE, entwickelt von <i>Adamo und</i> <i>Barone</i>
<b>LE</b>	niederenergetisch, engl. <i>low</i> <i>energetic</i>	<b>Ph</b>	Phenyl
<b>m</b>	im Kontext der NMR- Spektroskopie: Multiplett	<b>pm</b>	Pikometer
<b>M</b>	Metall	<b>ppm</b>	engl. <i>parts per million</i>
<b>m</b>	<i>meta</i>	<b>Pr</b>	Propyl
<b>m/z</b>	Masse-zu-Ladung-Verhältnis	<b><sup>p</sup>Tol</b>	<i>para</i> -Tolyl
<b>Mo62X</b>	Minnesota o6: Meta GGA Hybrid HF-DFT Funktional	<b>PXRD</b>	Pulverröntgenstrukturanalyse, engl. <i>powder X-ray diffraction</i>
<b>mbar</b>	Millibar	<b>QTAIM</b>	<i>Quantum Theory of Atoms in</i> <i>Molecules</i>
<b>Me</b>	Methyl	<b>R</b>	organischer Rest
<b>mg</b>	Milligramm	<b>RCP</b>	ringkritischer Punkt, engl. <i>ring</i> <i>critical point</i>
<b>MHz</b>	Megahertz	<b>Rt.</b>	Raumtemperatur
<b>min</b>	Minute(n)	<b>s</b>	im Kontext der Photophysik: s- Orbital
<b>mL</b>	Milliliter	<b>s.</b>	siehe
<b>MLCT</b>	engl. <i>metal-to-ligand charge</i> <i>transfer</i>	<b>S<sub>0</sub></b>	elektronischer Grundzustand
<b>MM</b>	<i>Multipole Model</i>	<b>S<sub>1</sub></b>	erster angeregter Singulett- Zustand
<b>mmol</b>	Millimol	<b>SCF</b>	engl. <i>self-consistent field</i>
<b>mol</b>	Mol	<b>SCXRD</b>	Einkristallröntgenstrukturanalyse engl. <i>single crystal X-ray</i> <i>diffraction</i>
<b>ms</b>	Microsekunde(n)	<b>S<sub>n</sub></b>	<i>n</i> -ter angeregter Singulett- Zustand
<b>MXCT</b>	engl. <i>metal-to-halide charge</i> <i>transfer</i>	<b>symm.</b>	symmetrisch

<b>T</b>	Temperatur	<b>X</b>	Halogenid
<b>t</b>	im Kontext von NMR: Triplett	<b>XLCT</b>	engl. <i>halide-to-ligand charge transfer</i>
<b>T<sub>1</sub></b>	erster angeregter Triplett-Zustand	<b>XMCT</b>	engl. <i>halide-to-metal charge transfer</i>
<b><i>t</i>Bu</b>	<i>tert</i> -Butyl	<b>X-Ray</b>	allgemein
<b><i>t</i>BuLi</b>	<i>tert</i> -Butyllithium	<b>α</b>	Röntgenstrukturanalyse α-ständiger Substituent
<b>TGA</b>	thermogravimetrische Analyse	<b>β</b>	β-ständiger Substituent
<b>th.</b>	theoretisch	<b>δ</b>	chemische Verschiebung, bezogen auf die ppm-Skala
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran	<b>Δ</b>	im Kontext von chemischen Reaktionen: bis zum Rückfluss erhitzen
<b>TMEDA</b>	<i>N,N,N',N'</i> - Tetramethylethyldiamin	<b>θ</b>	im Kontext der Einkristallröntgenstrukturanalyse : Beugungswinkel
<b>TMS</b>	Tetramethylsilan	<b>λ</b>	Wellenlänge
<b>T<sub>n</sub></b>	<i>n</i> -ter angeregter Triplett-Zustand	<b>λ<sub>em</sub></b>	Emissionsstrahlung
<b>t<sub>R</sub></b>	Retentionszeit	<b>λ<sub>exc</sub></b>	Anregungsstrahlung
<b>UV- Strahlung</b>	ultraviolette Strahlung	<b>μ<sub>n</sub></b>	<i>n</i> -fach verbrückendes Atom oder Ligand
<b>g</b>			
<b>v</b>	Schwingungszustand	<b>v</b>	Frequenz
<b>vgl.</b>	vergleiche	<b>ρ</b>	Elektronendichte
<b>vib.</b>	vibronisch	<b>τ</b>	Lebenszeit
<b>Vin</b>	Vinyl	<b>τ<sub>int</sub></b>	intrinsische Lebenszeit
<b>vs.</b>	engl. versus	<b>Φ</b>	Quantenausbeute
<b>vdW</b>	<i>van-der-Waals</i>	<b>ψ</b>	elektronischer Zustand
<b>w%</b>	Gewichtsprozent	<b>ψ*</b>	angeregter elektronischer Zustand

Alle Einheiten mit Ausnahme von Ångström (Å) und °C folgen der SI-Konvention. Für die Benennung der in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen wurden die Richtlinien der IUPAC-Nomenklatur herangezogen. Im Falle einer nicht eindeutig nach diesen Regeln anwendbaren Klassifizierung kam eine Fragmentsummenformelschreibweise zum Einsatz. Strukturformeln mit definierten Resten wurden mit fortlaufenden, fettgedruckten Nummern versehen. Strukturformeln mit variablen Resten wurden mit fortlaufenden fettgedruckten Großbuchstaben versehen. Die Bezeichnung von energieoptimierten Strukturen aus den DFT-Berechnungen erfolgte nach Plausibilitätsüberlegungen. An einigen Stellen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine Nummerierung verzichtet.



---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>1,3-Dithiane</b> .....	<b>3</b>
2.1	Dithiane als Umpolungsreagenzien.....	3
2.2	Strukturen von Kupfer(I)-halogeniden mit Nitrilen.....	5
2.3	Dithiane in der Koordinationschemie .....	7
2.4	Zielsetzung .....	13
2.5	Eigene Ergebnisse bezüglich 1,3-Dithian-substituierter Silyl-Liganden .....	14
2.5.1	Ergebnisse aus der eigenen Masterarbeit .....	14
2.5.2	Fortführende Untersuchungen mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (37) .....	15
2.5.2.1	Centrosymmetrische Kupfer(I)-halogenid Komplexe .....	15
2.5.2.1.1	Komplexierung und Strukturaufklären mittels Röntgenstrukturanalyse .....	15
2.5.2.1.2	Thermogravimetrische Analyse .....	18
2.5.2.1.3	Infrarot-Schwingungsspektroskopie .....	19
2.5.2.2	Kupfer(I)-iodid Koordinationspolymer 46 .....	21
2.5.2.3	Einkernige Kupfer(I)-Komplexe mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (37).....	23
2.5.2.3.1	Komplexierung und strukturelle Aufklärung mittels Röntgenstrukturanalyse .....	24
2.5.2.3.2	Komplexierungen von Kupfer(I)-tetrafluoroborat in Lösung .....	25
2.5.2.3.3	Komplexierung von Kupfer(I)-hexafluorophosphat in Lösung.....	31
2.5.2.4	Kupfer(I)-/Gruppe 12 Übergangsmetall-Halogenid Komplexierungen mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (37).....	36
2.5.2.4.1	Literaturbekannte bimetallische Komplexe .....	36
2.5.2.4.2	Synthese und Strukturaufklärung im Festkörper der bimetallischen Komplexe .....	38
2.5.2.4.3	Thermogravimetrischen Analysen der bimetallischen CuX/MX <sub>2</sub> -Komplexe .....	46
2.5.2.4.4	Infrarot-Schwingungsspektroskopie .....	49
2.5.2.5	Untersuchung der Silber(I)-halogenide .....	52
2.5.3	[(1,3-Dithian-2-yl)methyl](1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (62) als Ligand .....	54
2.5.3.1	Kupfer(I)-halogenid Komplexierungen.....	55
2.5.3.2	Untersuchungen von bimetallischen Systemen.....	60
2.6	Fazit.....	63
<b>3</b>	<b>Element-Vinyl</b> .....	<b>65</b>
3.1	Kupfer(I)-iodid Koordinationspolymer von <i>Braun Streb</i> .....	65
3.2	$\pi$ -Koordination an Kupfer(I)-Spezies .....	65
3.2.1	Literaturbekannte Kupfer(I)-iodid $\pi$ -Komplexe .....	66
3.3	Zielsetzung .....	73
3.4	Liganden Synthese .....	74
3.4.1	Kohlenstoff-Vinyl .....	74

3.4.1.1	Syntheseplanung .....	74
3.4.1.2	Schritt 1 – nucleophile Substitution der Brom-Substituenten .....	74
3.4.1.3	Schritt 2 – Oxidation der Hydroxy-Funktion .....	78
3.4.1.4	Schritt 3 – Olefinierung .....	80
3.4.2	Silicium-Vinyl .....	82
3.4.3	Germanium-Vinyl .....	85
3.4.4	Zinn-Vinyl .....	88
3.4.5	Elektronische Natur der Element-Vinyl Liganden .....	90
<b>3.5</b>	<b>Kupfer(I)-halogenid Komplexierungen .....</b>	<b>94</b>
3.5.1	Komplexierungen mit dem Kohlenstoff-Vinyl Liganden .....	95
3.5.1.1	Konventionelle Komplexierungen .....	95
3.5.1.2	NMR-Untersuchungen .....	95
3.5.1.3	IR-Untersuchungen .....	98
3.5.2	Komplexierungen mit dem Silicium-Vinyl Liganden 67 .....	100
3.5.2.1	Kupfer(I)-iodid Komplexierung .....	100
3.5.2.2	Komplexierungen der anderen Kupfer(I)-halogenide .....	106
3.5.2.3	Experimentelle Elektronendichtebestimmung .....	108
3.5.3	Komplexierungen mit dem Germanium-Vinyl Liganden 80 .....	119
3.5.3.1	Komplexsynthese und Einkristallröntgenstrukturanalyse .....	119
3.5.3.2	Pulverröntgenstrukturanalyse und thermogravimetrische Analysen .....	121
3.5.3.3	Temperaturabhängige Einkristallröntgenstrukturanalyse .....	122
3.5.3.4	IR-Spektroskopie .....	125
<b>3.6</b>	<b>Fazit .....</b>	<b>127</b>
<b>4</b>	<b><math>\alpha</math>-Silylthioether .....</b>	<b>128</b>
4.1	<i>ortho</i> - vs. $\alpha$ -Deprotonierung .....	128
4.2	$\alpha$ -Silylthioether von <i>Braun Streb</i> .....	131
4.3	Zielsetzung .....	133
4.4	Deprotonierungen der Arylmethylsulfane .....	134
4.4.1	Quantenchemische Berechnungen .....	134
4.4.2	Metallierung von Methyl( <i>p</i> tolyl)sulfan .....	135
4.5	Methylierungen der Thiole .....	136
4.6	Liganden Synthese .....	137
4.6.1	Synthese durch Deprotonierung .....	138
4.6.2	Nucleophile Substitution an (Chlormethyl)silanen .....	143
4.6.3	Zwischenfazit Liganden Synthese .....	149
4.7	Element–Kohlenstoff-Bindungsspaltung durch Sulfurylchlorid .....	151
4.8	Übergangsmetall Komplexierungen .....	157
4.8.1	Kupfer(I)-halogenide .....	157

4.8.2	Quecksilber(II)-halogenide.....	160
4.8.3	Palladium(II)-chlorid.....	161
4.8.4	Platin(II)-chlorid.....	169
4.9	<b>Fazit.....</b>	<b>169</b>
<b>5</b>	<b><i>β-Silylthioether</i> .....</b>	<b>170</b>
5.1	<b>Photophysikalische Grundlagen .....</b>	<b>170</b>
5.2	<b>Lumineszente Kupfer(I)-Komplexe aus der Literatur .....</b>	<b>172</b>
5.3	<b>Zielsetzung .....</b>	<b>176</b>
5.4	<b>Ligand Synthese .....</b>	<b>177</b>
5.5	<b>Kupfer(I)-iodid Komplexierungen.....</b>	<b>179</b>
5.5.1	1D-Koordinationspolymere mit centrosymmetrischen [Cu <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -I) <sub>2</sub> ]-Einheiten.....	179
5.5.2	Lumineszente Kupfer(I)-iodid Koordinationspolymere .....	182
5.6	<b>Photophysikalische Untersuchungen.....</b>	<b>188</b>
5.6.1	Analysen in Lösungen.....	189
5.6.2	Analysen in Festkörper .....	189
5.6.3	Photokatalyse .....	194
5.7	<b>Fazit.....</b>	<b>195</b>
<b>6</b>	<b><i>Zusammenfassung</i> .....</b>	<b>197</b>
6.1	<b>1,3-Dithiane.....</b>	<b>197</b>
6.2	<b>Element-Vinyl .....</b>	<b>200</b>
6.3	<b>α-Silylthioether .....</b>	<b>202</b>
6.4	<b>β-Silylthioether .....</b>	<b>203</b>
6.5	<b>Ausblick.....</b>	<b>205</b>
<b>7</b>	<b><i>Experimentelles</i>.....</b>	<b>206</b>
7.1	<b>Arbeits- und Messtechniken.....</b>	<b>206</b>
7.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken .....	206
7.1.1.1	Reaktionsbedingungen .....	206
7.1.1.2	Lösungsmittel .....	206
7.1.1.3	Reagenzien .....	206
7.1.1.4	Säulenchromatographie.....	206
7.1.1.5	Dünnschichtchromatographie.....	207
7.1.1.6	Kugelrohrdestillation .....	207
7.1.1.7	Kristallisationen.....	207
7.1.1.8	UV-Strahlung.....	207
7.1.1.9	Mikrowelle .....	208

7.1.2	Analytische Methoden und Messtechniken .....	208
7.1.2.1	NMR-Spektroskopie .....	208
7.1.2.2	Elementaranalyse .....	209
7.1.2.3	Einkristallröntgenstrukturanalyse .....	209
7.1.2.4	Pulverröntgenstrukturanalyse .....	210
7.1.2.5	Massenspektrometrie (GC/EI-MS-Kopplung) .....	210
7.1.2.6	IR-Schwingungsspektroskopie .....	210
7.1.2.7	Thermogravimetrische Analysen .....	210
7.1.2.8	Photophysikalische Analysen .....	210
7.1.2.9	Quantenchemische Berechnungen .....	211
<b>7.2</b>	<b>Synthesen.....</b>	<b>212</b>
7.2.1	Metallierte Spezies .....	212
7.2.1.1	$\alpha$ -Deprotonierung von Methyl( <i>p</i> -tolyl)sulfan (111) .....	212
7.2.2	1,3-Dithian substituierte Silane .....	213
7.2.2.1	Synthese von Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (37) .....	213
7.2.2.2	Synthese von [(1,3-Dithian-2-yl)methyl](1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (62) .....	214
7.2.3	Element-Vinyl Liganden mit Zentralatom aus der vierten Hauptgruppe .....	216
7.2.3.1	Synthese des Vinyl-Kohlenstoff Liganden 79 .....	216
7.2.3.1.1	Vinyl-Kohlenstoff Ligand 79 – Schritt 1, nucleophile Substitution .....	216
7.2.3.1.2	Vinyl-Kohlenstoff Ligand 79 – Schritt 2, <i>Swern</i> -Oxidation .....	218
7.2.3.1.3	Vinyl-Kohlenstoff Ligand 79 – Schritt 3, basische <i>Peterson</i> -Olefinierung .....	220
7.2.3.1.4	Synthese von [3-Bromo-2,2-bis(bromomethyl)propoxy]trimethylsilan (85) .....	222
7.2.3.1.5	Synthese von Trimethyl{3-[phenylthio]-2,2-bis[(phenylthio)methyl]propoxy}silan (86) .....	223
7.2.3.2	Synthese des Vinyl-Silicium Liganden 67 .....	225
7.2.3.3	Synthese des Vinyl-Germanium Liganden 80 .....	227
7.2.3.3.1	Vinyl-Germanium Ligand 80 – Schritt 1, Tetrakisthioether 91 .....	227
7.2.3.3.2	Vinyl-Germanium Ligand 80 – Schritt 2, Ge–C-Spaltung und <i>Grignard</i> Reaktion .....	228
7.2.3.4	Synthese des Vinyl-Zinn Liganden 81 .....	230
7.2.4	Methylierung von Thiolen .....	234
7.2.4.1	Synthese von (3,5-Dimethylphenyl)methylsulfan (115) .....	234
7.2.4.2	Synthese von [4-( <i>t</i> -Butyl)phenyl]methylsulfan (116) .....	235
7.2.4.3	Synthese von Methyl(naphthalin-2-yl)sulfan (118) .....	236
7.2.5	$\alpha$ -Silylthioether .....	237
7.2.5.1	Methyl(naphthalin-2-yl)sulfan-substituierte Verbindungen .....	237
7.2.5.1.1	Synthese von Trimethyl[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (126) .....	237
7.2.5.1.2	Synthese von Dimethylbis[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (127) .....	239
7.2.5.1.3	Synthese von Methyltris[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (128) .....	241
7.2.5.2	(3,5-Dimethylphenyl)methylsulfan-substituierte $\alpha$ -Silylthioether .....	243
7.2.5.2.1	Synthese von {[3,5-Dimethylphenyl]thio]methyl}trimethylsilan (132) .....	243
7.2.5.2.2	Synthese von Bis{[(3,5-dimethylphenyl)thio]methyl}dimethylsilan (129) .....	245
7.2.5.2.3	Synthese von Tris{[(3,5-dimethylphenyl)thio]methyl}methylsilan (139) .....	246
7.2.5.3	[4-( <i>t</i> -Butyl)phenyl]methylsulfan-substituierte $\alpha$ -Silylthioether .....	247

7.2.5.3.1	Synthese von ([4-( <sup>t</sup> Butyl)phenyl]thio)methyltrimethylsilan (133) .....	247
7.2.5.3.2	Synthese von Bis([4-( <sup>t</sup> butyl)phenyl]thio)methyl)dimethylsilan (138).....	249
7.2.6	Bidentate $\beta$ -Silylthioether .....	250
7.2.6.1	Synthese von Dimethylbis[2-(thiophenyl)ethyl]silan (160) .....	250
7.2.6.2	Synthese von Dimethylbis[2-( <sup>p</sup> tolylthio)ethyl]silan (161) .....	251
7.2.6.3	Synthese von Bis{2-[thio(3,5-dimethylphenyl)]ethyl}dimethylsilan (162).....	252
7.2.6.4	Synthese von Bis{2-[thio(4-fluorphenyl)]ethyl}dimethylsilan (163) .....	253
7.2.6.5	Synthese von Bis{2-[thio-4-( <sup>t</sup> butyl)phenyl]ethyl}dimethylsilan (164) .....	254
7.2.6.6	Synthese von Dimethylbis[2-(thionaphth-2-yl)ethyl]silan (165) .....	255
<b>7.3</b>	<b>Komplexierungen .....</b>	<b>256</b>
7.3.1	Kupfer(I)-halogenid mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (37) .....	256
7.3.1.1	Kupfer(I)-chlorid Komplex 40-Cl .....	256
7.3.1.2	Kupfer(I)-bromid Komplex 40-Br .....	257
7.3.1.3	Kupfer(I)-iodid Komplex 40-I .....	258
7.3.1.4	Kupfer(I)-iodid Koordinationspolymer 46 .....	259
7.3.2	Weitere Übergangsmetall-Komplexe mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (37) .....	260
7.3.2.1	Kupfer(I)-tetrafluorborat Komplex 47 .....	260
7.3.2.2	Quecksilber(II)-iodid Komplex 60.....	261
7.3.3	Kupfer(I)/Quecksilber(II)-halogenid Komplexe mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (37)	262
7.3.3.1	Kupfer(I)/Quecksilber(II)-chlorid Komplex 57-Cl.....	262
7.3.3.2	Kupfer(I)/Quecksilber(II)-bromid Komplex 57-Br .....	263
7.3.3.3	Kupfer(I)/Quecksilber(II)-iodid Komplex 57-I.....	264
7.3.4	Kupfer(I)/Cadmium(II)-halogenid Komplexe mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (37) .	265
7.3.4.1	Kupfer(I)/Cadmium(II)-chlorid Komplex 58-Cl .....	265
7.3.4.2	Kupfer(I)/Cadmium(II)-bromid Komplex 58-Br .....	266
7.3.4.3	Kupfer(I)/Cadmium(II)-iodid Komplex 58-I .....	267
7.3.5	Kupfer(I)/Zink(II)-halogenid Komplexe mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (37) .....	268
7.3.5.1	Kupfer(I)/Zink(II)-chlorid Komplex 59-Cl.....	268
7.3.5.2	Kupfer(I)/Zink(II)-bromid Komplex 59-Br .....	269
7.3.5.3	Kupfer(I)/Zink(II)-iodid Komplex 59-I .....	270
7.3.6	Kupfer(I)-halogenid Komplexe mit [(1,3-Dithian-2-yl)methyl](1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (62).....	271
7.3.6.1	Kupfer(I)-bromid 2D-Koordinationspolymer 64 .....	271
7.3.6.2	Kupfer(I)-iodid 2D-Koordinationspolymer 65 .....	272
7.3.7	Kupfer(I)/bivalente Gruppe 12 Halogenid Komplexierungen mit [(1,3-Dithian-2-yl)methyl](1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (62).....	273
7.3.7.1	Kupfer(I)-iodid Komplex 66 .....	274
7.3.8	Element-Vinyl Koordination von Kupfer(I)-halogeniden.....	275
7.3.8.1	Konventionelle Komplexierungen mit Kohlenstoff-Vinyl Ligand 79 und Kupfer(I)-iodid	275
7.3.8.2	NMR-Untersuchungen mit Kohlenstoff-Vinyl Ligand 79 und Kupfer(I)-iodid .....	275
7.3.8.3	IR-Untersuchungen mit Kohlenstoff-Vinyl Ligand 67 und Kupfer(I)-iodid .....	277

7.3.8.4	Kupfer(I)-bromid 1D-Koordinationspolymer 101 mit Silicium-Vinyl Liganden 67 .....	277
7.3.8.5	Kupfer(I)-iodid Koordinationspolymer 68 mit Silicium-Vinyl Liganden 67 .....	278
7.3.8.6	Kupfer(I)-iodid Koordinationspolymer 102 mit Germanium-Vinyl Liganden 80 .....	279
7.3.9	$\alpha$ -Silylthioether Übergangsmetall Komplexierung .....	280
7.3.9.1	Quecksilber(II)-bromid Komplex 150 .....	280
7.3.9.2	Palladium(II)-chlorid Komplexe 151–153 .....	281
7.3.10	Kupfer(I)-halogenid Koordinationspolymere mit $\beta$ -Silylthioether Liganden – dimere [Cu <sub>2</sub> -( $\mu_2$ -X) <sub>2</sub> ] Einheiten .....	284
7.3.10.1	1D-Koordinationspolymer 169 .....	284
7.3.10.2	1D-Koordinationspolymer 170 .....	285
7.3.10.3	1D-Koordinationspolymer 171 .....	286
7.3.10.4	1D-Koordinationspolymer 172 .....	287
7.3.10.5	1D-Koordinationspolymer 173 .....	288
7.3.11	Lumineszente Kupfer(I)-halogenid Koordinationspolymere .....	289
7.3.11.1	1D-Koordinationspolymer 159 .....	289
7.3.11.2	1D-Koordinationspolymer 174 .....	290
<b>7.4</b>	<b>Andere experimentelle Arbeiten .....</b>	<b>291</b>
7.4.1	Element-Kohlenstoff-Bindungsspaltung durch Sulfurylchlorid – NMR-Titration .....	291
7.4.2	NMR-Komplexierungs Experimente .....	292
<b>8</b>	<b>Kristallographische Daten .....</b>	<b>296</b>
<b>8.1</b>	<b>Metallierte Strukturen .....</b>	<b>296</b>
8.1.1	$\alpha$ -Deprotonierte Methyl( <i>p</i> -tolyl)sulfan-Spezies 119 .....	296
<b>8.2</b>	<b>Ligand- und Eduktstrukturen .....</b>	<b>297</b>
8.2.1	Molekülstrukturen im Festkörper von 84, 86 und 67 .....	297
8.2.2	(Naphth-2-ylthio)methyl-substituierte Silyl-Liganden 126–128 .....	298
8.2.3	Verbindungen 118, 130, 133 und 138 .....	299
<b>8.3</b>	<b>Komplexstrukturen .....</b>	<b>300</b>
8.3.1	Kupfer(I)-halogenid Komplexe 40 .....	300
8.3.2	Übergangsmetallkomplexe 46, 47 und 60 .....	301
8.3.3	Kupfer(I)/Quecksilber(II)-halogenid Komplexe 57 .....	302
8.3.4	Kupfer(I)/Cadmium(II)-halogenid Komplexe 58 .....	303
8.3.5	Kupfer(I)/Zink(II)-halogenid Komplexe 59 .....	304
8.3.6	Kupfer(I)-halogenid Komplexe mit 64–66 .....	305
8.3.7	Element-Vinyl Koordinationspolymere 68, 101 und 102 .....	306
8.3.7.1	Koordinationspolymer 68 – temperaturabhängige Messung .....	307
8.3.7.2	Koordinationspolymer 102 – temperaturabhängige Messung .....	308
8.3.8	Palladium(II)-chlorid Komplexe 151–153 .....	314
8.3.9	Quecksilber(II)-bromid Komplex 150 .....	315
8.3.10	Koordinationspolymere 169–173 .....	316
8.3.11	Lumineszierende Koordinationspolymer 159 und 174 .....	318
8.3.11.1	Koordinationspolymer 159 – temperaturabhängige Messungen .....	319

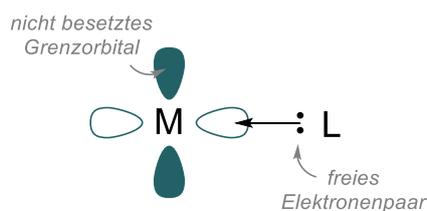
---

8.3.11.2	Koordinationspolymer 174 – temperaturabhängige Messungen .....	321
<b>9</b>	<b><i>Literatur</i></b> .....	<b>323</b>
<b>10</b>	<b><i>Anhang</i></b> .....	<b>329</b>
10.1	IR-Spektren.....	330
10.2	NMR-Spektren .....	337
10.3	Photophysik .....	343
<b>11</b>	<b><i>Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)</i></b> .....	<b>345</b>



## 1 Einleitung

Komplexe, im chemischen Kontext, sind metallorganische Hybridverbindungen. Sie bestehen grundsätzlich aus zwei Teilen: Zum einen aus einem oder mehreren Metall-Atomen, welche neutral oder geladen vorliegen können, zum anderen aus Liganden, welche organischer oder anorganischer Natur sein können. Um miteinander wechselwirken zu können, benötigt das Metall ein unbesetztes, zugängliches Grenzorbital und der Ligand ein freies Elektronenpaar mit passender geometrischer Ausrichtung und energetischer Lage. Der Ligand verschiebt nach Annäherung und Überlappung der Orbitale Elektronendichte in das Orbital des Metalls. Dadurch, dass das Ligand-Molekül das Elektronenpaar zur Verfügung stellt, wird diese Art der Bindung als dative oder koordinative Interaktion bezeichnet. Zum Vergleich: In kovalenten chemischen Bindungen tragen beide Bindungspartner jeweils ein Elektron bei, sodass durch Paarung ein bindendes Elektronenpaar entsteht.<sup>[2]</sup> In Abbildung 1-1 ist eine schematische Darstellung einer solchen dativen Wechselwirkung abgebildet.



**Abbildung 1-1:** Schematische Darstellung einer dativen Ligand-Metall-Wechselwirkung.

Übergangsmetallkomplexe weisen ein unendliches Spektrum an chemischen und physikalischen Eigenschaften auf, weshalb sie bereits in der Antike, in erster Linie als Farbpigmente, eingesetzt wurden. Als Beispiel dafür können rote Eisenkomplexe angeführt werden, welche aus Tierblut gewonnen wurden. Die erste wissenschaftliche Abhandlung, die sich nachweislich mit der Komplexchemie befasste, war vermutlich *Alchima* von *Andreas Libavius* aus dem Jahr 1597.<sup>[3]</sup> In dieser wird die Reaktion von Bronze mit einer Mischung aus Calciumhydroxid und Ammoniumchlorid unter Bildung einer tiefblauen Verbindung, beschrieben. Später wurde diese als ein Tetraminkupfer(II)-Salz charakterisiert.<sup>[4]</sup>

Das Feld der Komplexchemie begründete der Schweizer *Alfred Werner* 1893, indem er die Metall-Atome als zentrale Teilchen identifizierte, um die sich die Ligand-Moleküle organisieren.<sup>[5]</sup> 1913 wurde ihm für seinen Beitrag zum Verständnis über die chemische Bindungssituationen der Nobelpreis für Chemie verliehen.<sup>[6]</sup> Aufgrund ihrer makroskopischen Eigenschaften ziehen Metallkomplexe, ihre Synthese, Charakterisierung, Manipulation und ihre potentielle Anwendungen bis heute großes wissenschaftliches und technologisches Interesse auf sich.

Im Alltag können in nahezu allen Bereichen des Lebens Anwendungsgebiete von Metall-Komplexen gefunden werden. Übergangsmetall-Komplexe werden beispielsweise in der Chemotherapie verwendet. Der prominenteste Vertreter ist dabei vermutlich die Stoffklasse der *cis*-Platin-Komplexe (Abbildung 1-2).<sup>[7]</sup>

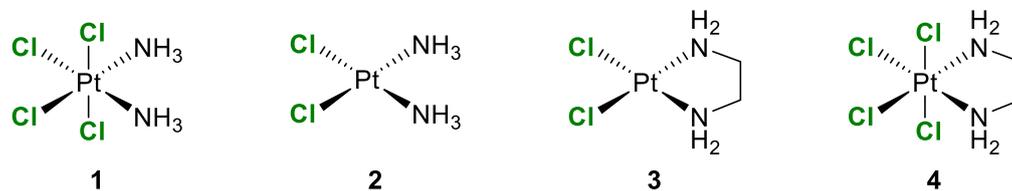


Abbildung 1-2: Vier Beispiele von *cis*-Platin-Komplexen.<sup>[7c]</sup>

Weitere Beispiele, die das alltägliche Leben maßgeblich beeinflussen, sind der Metallocen-Komplex des Zirkoniums **5**, der oktaedrische Iridium-Komplex **6** und das Häm *b* **7**. Komplex **5** wird in der Herstellung von Polyethylen- (PE) und Polypropylen-Kunststoffen (PP) eingesetzt und stellt eine Weiterentwicklung des *Ziegler-Natta*-Verfahrens dar. **6** verfügt über grünphosphoreszierende Eigenschaften, weshalb der Komplex in kommerziell erhältlichen OLEDs verbaut wird. Der Eisen(II)-Komplex **7** ist im menschlichen Körper für den Sauerstofftransport verantwortlich und ist somit überlebensnotwendig. Bei CO-Vergiftungen wird dieser Teil im Blut blockiert, da das Kohlenstoffmonoxid irreversibel an das Eisen-Atom im Häm *b* bindet.<sup>[8]</sup>

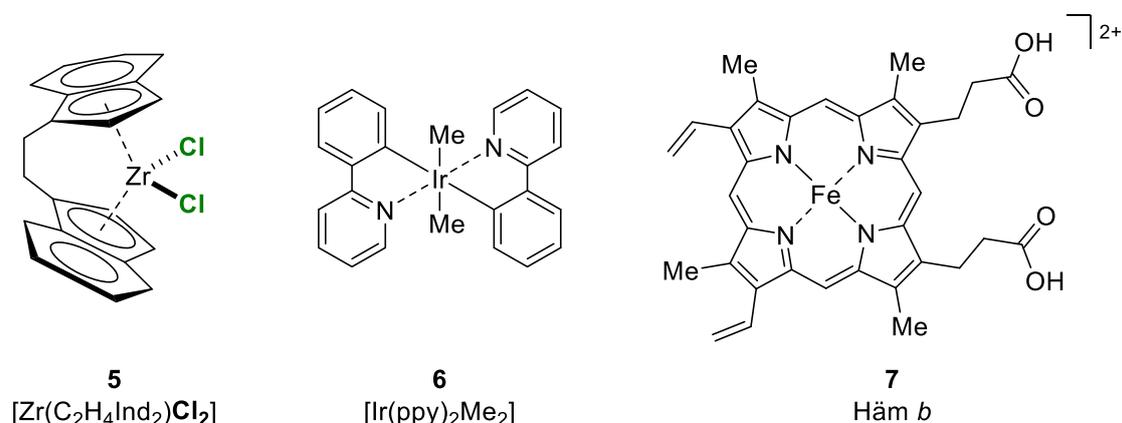


Abbildung 1-3: Lewis-Formeln von drei alltagsrelevanten Übergangsmetall-Komplexen. **5** als Katalysator zur Herstellung von PE- und PP-Kunststoffen, **6** als kommerziell verwendeter Emittier in OLEDs und **7** als Sauerstoffbindender Komplex im menschlichen Blut.<sup>[8]</sup>

Die nachfolgende Arbeit beschreibt unterschiedliche Themengebiete aus der Komplexchemie von Kupfer(I)-halogeniden. Der Fokus wird auf dem Entwerfen und der Synthese von Ligand-Systemen aus der Verbindungsklasse der Silylthioether liegen und anschließend dem Einsatz in Übergangsmetallkomplexierungen. Vielseitige Charakterisierungsmethoden werden Aufschluss über die Eigenschaften der metallorganischen Hybridverbindungen geben und die Auswirkungen des Liganden-Designs.

## 2 1,3-Dithiane

Dieses Kapitel baut auf den Ergebnissen der eigenen Masterarbeit auf,<sup>[9]</sup> in der Kupfer(I)-iodid Komplexe mit Silylthioether Liganden untersucht wurden, welche das 1,3-Dithian (9) als Strukturmotiv beinhalten.

### 2.1 Dithiane als Umpolungsreagenzien

Dithiane sind die Verbindungsklasse der cyclischen, sechsgliedrigen Dithioether. Die vorgestellten Ziffern geben die Positionen der Funktionalisierung an. Die Verbindungsklasse besteht aus dem 1,2-, 1,3- und 1,4-Dithian (Abbildung 2-1).

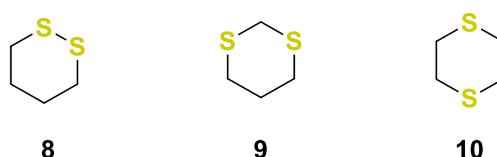
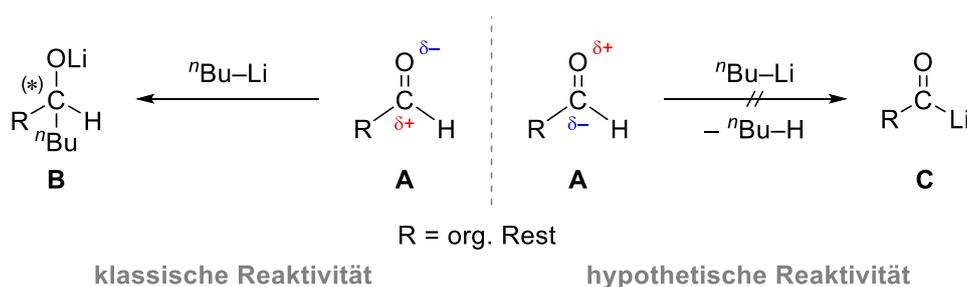


Abbildung 2-1: Regioisomere des Dithians.

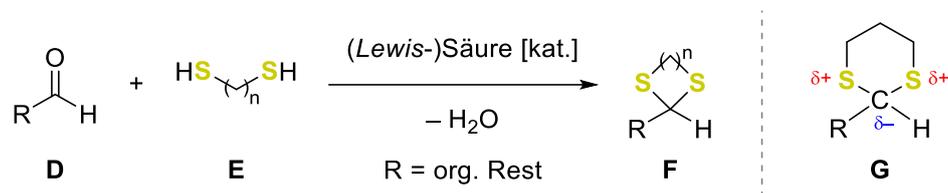
Das 1,3-Dithian-Strukturmotiv wird in der organischen Synthesechemie als Umpolungsreagenz oder Schutzgruppe von Carbonyl-Funktionen verwendet. Der Carbonyl-Kohlenstoff reagiert, aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff üblicherweise als Elektrophil. Nucleophile, wie *n*-Butyllithium addieren an die Carbonyl-Verbindung und erzeugen einen quartären Kohlenstoff. Dadurch können Stereozentren aufgebaut werden, wobei ohne zusätzliche Additive eine Stereokontrolle nicht gegeben ist und ein Racemat erhalten wird (vgl. Schema 2-1, linke Seite). Eine Reaktion am Carbonyl-Kohlenstoff, wie sie am Beispiel der Deprotonierung des Aldehyd-Wasserstoffs gezeigt ist (Schema 2-1, rechts), ist ohne Modifizierung nicht möglich.



Schema 2-1: Reaktivitäten von Carbonyl-Verbindungen in Abhängigkeit der vorliegenden Polarisierung am Carbonyl-Kohlenstoff.

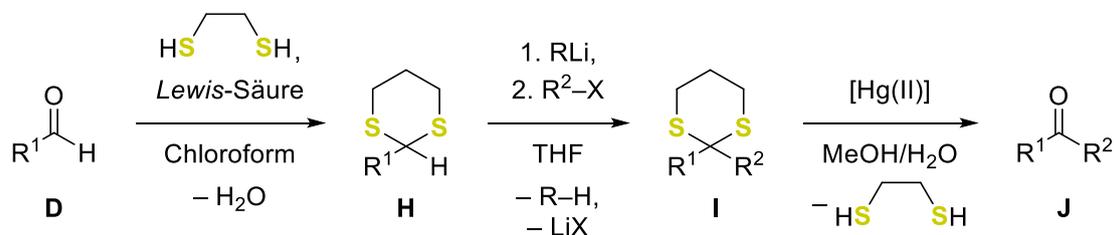
Eine weitverbreitete und robuste Methode um Carbonyl-Kohlenstoffe als Nucleophil reagieren zu lassen ist es die Carbonyl-Funktion in (cyclische) Thioacetale zu überführen. Die Reaktion vom Aldehyden D mit einem entsprechenden 1,*n*-Dithiolalkan (E) unter Säure-Katalyse führt unter Wasserabspaltung zum (*n*+3)-gliedrigen cyclischen Thioacetal F (s. Schema 2-2). Geeignete Katalysatoren sind dabei Lewis-Säuren, wie ZnCl<sub>2</sub> oder BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, oder Brønsted-Säuren in wasserfreien Lösungsmitteln.<sup>[10]</sup> Im Vergleich zu Sauerstoff weist Schwefel eine verringerte

Elektronegativität auf, welche vergleichbar (bzw. geringer) mit Kohlenstoff ist. Dies hat zur Folge, dass die Polarisierung ausgehend von der Carbonyl-Verbindung zum Thioacetal hin umgekehrt wird – es wird von einer Umpolung gesprochen.



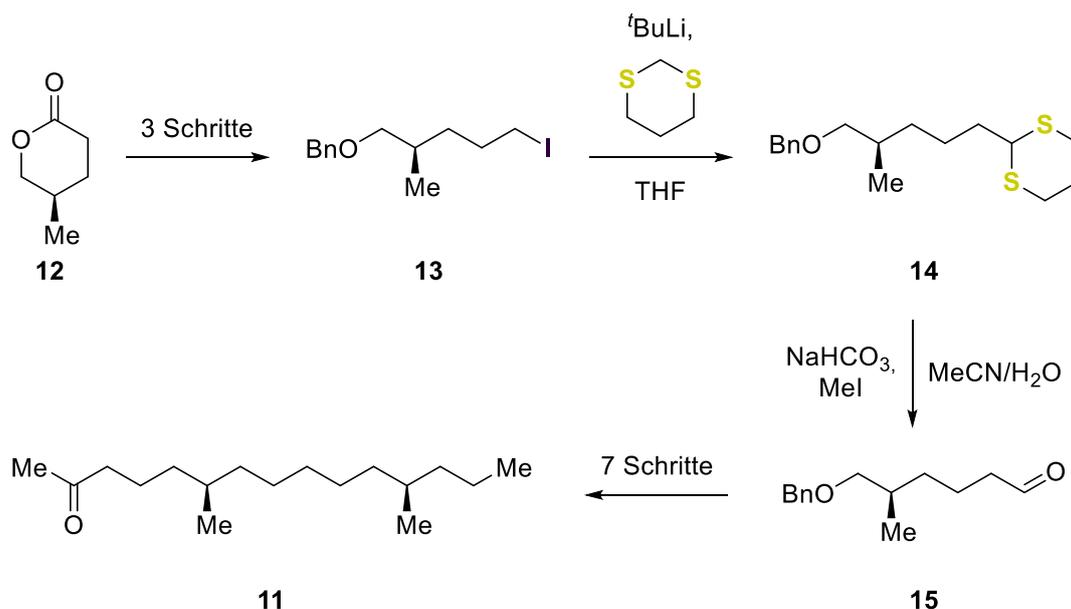
**Schema 2-2:** (Lewis-)Säure katalysierte Überführung eines Aldehyds **D** in ein cyclisches Thioacetal **F**.<sup>[10]</sup> Rechts: Polarisierung eines cyclischen Thioacetals.

Die entstehenden Ringgrößen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Stabilität gegenüber Metallierungsreagenzien. Fünfgliedrige Thioacetale, die Klasse der Thiolane, sind im Allgemeinen unter metallorganischen Bedingungen labil.<sup>[11,10a]</sup> Sechs- und siebengliedrige Thioacetale hingegen, die Klassen der Dithiane und Dithiepane, können unter gängigen Reaktionsbedingungen metalliert und substituiert werden, sodass komplexe Molekülstrukturen aufgebaut werden können. Diese Reaktivität wird beispielsweise in der *Corey-Seebach* Reaktion ausgenutzt, in der Aldehyde zunächst in 1,3-Dithian-Derivate überführt, dann am maskierten Carbonyl-Kohlenstoff deprotoniert und anschließend mit einem Elektrophil substituiert werden.<sup>[12]</sup> Um die Carbonyl-Funktionalität anschließend wieder herzustellen, kann die Thioacetal-Gruppe mittels oxidativer Hydrolyse durch *N*-Bromsuccinimid oder elementarem Brom, oder durch Hydrolyse mittels Hg(II)-Salzen abgespalten werden (vgl. Schema 2-3).<sup>[10a]</sup>



**Schema 2-3:** Allgemeine Reaktionsgleichung für die Umpolungs-Reaktion des Aldehyden **D** zum Keton **J**, wie es unter anderem in der *Corey-Seebach* Reaktion genutzt wird.<sup>[10b,12a]</sup> R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> sind dabei organische Reste.

Abstrakter wird das 1,3-Dithian (**9**) auch als Reagenz zum Einführen von Aldehyd-Funktionen in der organischen Chemie genutzt. Ein Beispiel dafür ist die Synthese des (6*R*,12*R*)-6,12-Dimethylpentadecan-2-on (**11**), dem weiblichen Sexualpheromons des *Diabrotica balteata* Käfers (*Banded Cucumber Beetle*). Eine verkürzte Syntheseroute ist in Schema 2-4 dargestellt.<sup>[13]</sup>



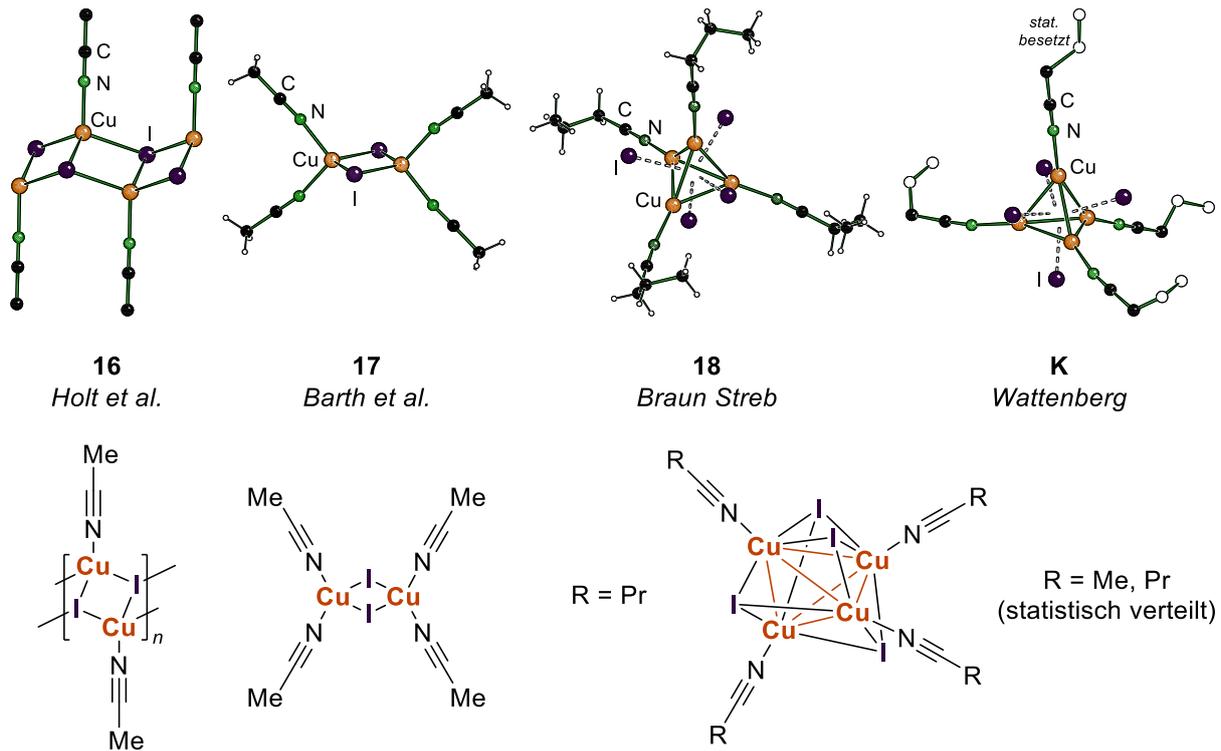
**Schema 2-4:** Verkürztes Syntheschema vom (6*R*,12*R*)-6,12-Dimethylpentadecan-2-on (**11**), dem weiblichen Sexualpheromon des *Banded Cucumber Beetle* ausgehend vom (*R*)-5-Methyltetrahydro-2*H*-pyran-2-on (**12**). Unter anderem wird eine zur C–C-Bindungsknüpfung wichtige Carbonyl-Funktion durch 1,3-Dithian und anschließender Hydrolyse eingeführt.<sup>[13]</sup>

## 2.2 Strukturen von Kupfer(I)-halogeniden mit Nitrilen

Bei Raumtemperatur liegen Kupfer(I)-chlorid, -bromid und -iodid in der Zinkblende Struktur vor.<sup>[14]</sup> In den allermeisten organischen Lösungsmitteln sind sie daher unlöslich. Um die polymeren Strukturen aufbrechen zu können und so kleinere, lösliche Aggregate zu erhalten werden koordinierende Lösemittel verwendet. Hauptsächlich werden Nitrile, vor allem Acetonitril, bei Synthesen oder Komplezierungen mit Kupfer(I)-halogeniden verwendet. Die reale Struktur von Kupfer(I)-halogeniden in Lösung ist bis heute nicht bekannt. Anhand von Festkörperstrukturen können diese jedoch abgeschätzt werden. Anhand der ausgewählten Kupfer(I)-iodid Komplexe soll dies anschaulich diskutiert werden (s. Abbildung 2-2).

Das erste Beispiel ist das eindimensionale, leiterförmige Koordinationspolymer **16**, welches bereits 1985 von *Holt et al.* strukturell aufgeklärt werden konnte. In **16** treten Kupfer(I)-Kation und Iodid-Anionen abwechselnd in einer doppelsträngigen Kette auf, sodass jedes Kupfer-Zentrum drei Cu–I-Kontakte verfügt, genauso wie jedes Iodid. Die Koordinationssphäre des Metalls wird durch jeweils ein Acetonitril-Molekül vervollständigt, die senkrecht ober- und unterhalb der Polymerkette stehen. Aufgrund der hohen Anzahl von kurzen Cu–Cu-Abständen weist der Komplex lumineszente Eigenschaften auf.<sup>[15]</sup>

Die zweite bekannte Festkörperstruktur, in der Acetonitril als Ligand auftritt ist das Dimer **17**, welches im eigenen Arbeitskreis erhalten und von *Barth et al.* beschrieben werden konnte. Das Dimer besteht aus einem centrosymmetrischen, Iod-verbrücktem [Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-I)<sub>2</sub>]-Vierring. An beiden Kupfer(I)-Zentren koordinieren zusätzlich zwei Acetonitril-Moleküle. Die Ebene,



**Abbildung 2-2:** Bekannte Festkörperstrukturen von Kupfer(I)-iodid mit Acetonitril oder Butyronitril als Ligand. Eindimensionales Koordinationspolymer **16**, gebildet durch Acetonitril und berichtet von Holt et al.; molekulares Dimer **17**, gebildet durch Acetonitril und berichtet von Barth et al. aus dem eigenen Arbeitskreis; kubisches Tetramer **18**, gebildet durch Butyronitril von Braun Streb; kubisches Tetramer **K**, gebildet durch eine statistische Mischung von Acetonitril und Butyronitril aus der eigenen Masterarbeit.

aufgespannt von den vier Stickstoff-Atomen steht näherungsweise orthogonal zum zentralem Kupfer(I)-iodid-Motiv. In **17** liegt kein kurzer Metall-Metall Abstand vor, sodass der Komplex auch keine lumineszenten Eigenschaften aufweist.<sup>[16]</sup> **16** und **17** werden häufig als Nebenprodukt in Kupfer(I)-iodid Komplexierungen erhalten, wobei **16** häufiger auftritt. Eine gezielte Synthese von **17** ist nur begrenzt möglich, wobei eine Kristallisation bei  $-30\text{ °C}$  die Wahrscheinlichkeit der Bildung geringfügig erhöht.

Braun Streb konnte im Rahmen seiner Dissertation eine weitere Lösungsmittel Struktur **18** von Kupfer(I)-iodid erhalten. Das verwendete Lösungsmittel war in diesem Fall Butyronitril. **18** ist ein tetramerer Komplex, indem sich vier Kupfer(I)-iodid Einheiten zu einem  $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4]$ -Aggregat zusammen lagern. Die vier Metall-Kationen bilden einen Tetraeder, dessen Flächen von je einem  $\mu_3$ -Iodid überkappt werden. An den vier Ecken des Tetraeders koordinieren dann vier Butyronitril Moleküle.<sup>[17]</sup>

Das letzte Beispiel wurde im Rahmen der eigenen Masterarbeit erhalten und leitet sich strukturell vom Butyronitril Komplex **18** ab. Kristallisation von Kupfer(I)-iodid aus einer Mischung von Acetonitril und Butyronitril in einem Volumenverhältnis von 1:3 bei  $-80\text{ °C}$  ergab den ebenfalls tetrameren Komplex **K**. An den vier Ecken des Tetraeders koordinierten entweder Acetonitril- oder Butyronitril-Moleküle mit einer statischen Verteilung. Der untersuchte Kristall wies dabei einen geringfügigen Überschuss von Acetonitril auf, wobei keine Position dieselbe Besetzungswahrscheinlichkeit aufwies. Interessanterweise wandelte sich **K** während der Vorbereitung der Einkristallröntgenstrukturanalyse im angelegten Stickstoff-Strom in **18** um.

Vermutlich verdampfte das Acetonitril durch den Strom schneller als das Butyronitril, sodass das Acetonitril nach und nach aus dem Komplex entwich.<sup>[9]</sup> **18** und **K** sind interessante Komplexe, im Hinblick auf die Synthese von lumineszente Kupfer(I)-halogenid Komplexe. Anhand der Festkörper Strukturen kann vermutet werden, dass unter den gegebenen Bedingungen auch in Lösung tetramere Aggregate vorliegen. Findet dann ein Ligand Austausch des Lösungsmittels durch einen anderen Liganden statt könnte die Wahrscheinlichkeit, dass ebenfalls tetramere Produktkomplexe gebildet werden, gesteigert werden. Dies kann als eine Form des Templat-Effekts vom Lösungsmittel angesehen werden.

### 2.3 Dithiane in der Koordinationschemie

Dithiane finden abgesehen von ihren synthetischen Anwendungen auch Verwendung in der Koordinationschemie. Für das 1,2-Dithian sind aufgrund des eingeschränkten Koordinationswinkel beider Schwefel-Atome nur wenige Komplexe bekannt. In der *Cambridge Structural Database*<sup>[18]</sup> sind sechs Übergangsmetall Komplexe hinterlegt (zum Vergleich 1,3-Dithian: 89 Strukturen, 1,4-Dithian: 42 Strukturen). Für die beiden anderen Regioisomere sind weitaus mehr Beispiele zu finden, da durch die Anordnung der Donor-Funktionalitäten deutlich mehr Geometrien eingenommen werden können. Im Folgenden werden auf Grund des Umfangs nur eine Auswahl von 1,3-Dithian-Metallkomplexen thematisiert.

Ähnlich zu der synthetischen Anwendung wird 1,3-Dithian bereits seit mehreren Jahrzehnten in der Koordinationschemie von Übergangsmetallen eingesetzt und findet bis heute weiterhin Verwendung. In der Literatur sind Chrom-Carbonyl,<sup>[19]</sup> Eisen-Carbonyl,<sup>[20]</sup> Ruthenium-Carbonyl<sup>[21]</sup> und -Phosphan<sup>[22]</sup> Komplexe bekannt, die durch 1,3-Dithian oder Derivate gebildet werden. Zudem wurden Halbsandwich-Komplexe von Ruthenium, Rhodium, Iridium und Chrom,<sup>[23]</sup> Silber-Nitrat und -Halogenid,<sup>[24]</sup> Palladium-Phosphan und -Olefin,<sup>[25]</sup> Platin-Amin<sup>[26]</sup> sowie Osmium-Carbonyl<sup>[27]</sup> Komplexe mit 1,3-Dithian als Ligand strukturell aufgeklärt. Komplexe in denen Lithium-Chlorid von Lutetium- und Yttrium-substituierten 1,3-Dithianen über Schwefel am Metall koordiniert werden,<sup>[28]</sup> oder lithiierte Spezies die durch Schwefel-Koordination Dimere bilden<sup>[29]</sup> sind ebenfalls bekannt. Ohne genauer auf die jeweiligen Strukturen näher einzugehen verdeutlicht dies die vielseitige Einsatzmöglichkeit des Strukturmotivs.

Die Geometrien und Eigenschaften von Kupfer(I)-halogenid Komplexen in Kombination mit Thioether-Liganden zeigen eine starke Abhängigkeit von den Ausgangsbedingungen, wie dem eingesetzten Stoffmengenverhältnis (CuX:Ligand), den Parametern während der Komplexbildung und/oder der Kristallisation, sowie den Eigenschaften des Liganden. Aus diesem Grund ist es im Vorfeld schwer vorherzusagen, welche Komplexgeometrie entstehen wird. Systematische Studien wurden beispielsweise für 1,3-Dithiane durchgeführt, welche in 2-Position unterschiedlich sterisch anspruchsvolle Substituenten trugen.<sup>[30]</sup> Anhand dieser wird im Folgenden die Auswirkungen verschiedener Einflüsse erläutert.

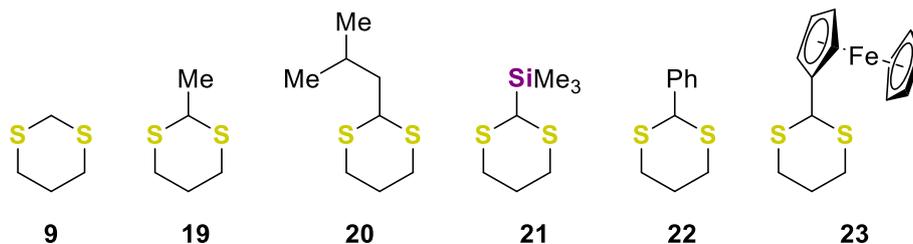


Abbildung 2-3: Eingesetzte Dithian-Derivate für die Komplexierung von  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ ).<sup>[30a]</sup>

Wurde **9** mit Kupfer(I)-chlorid, -bromid oder -iodid im Stoffmengenverhältnis 1:1 umgesetzt, so zeigte sich, dass Koordinationspolymere gebildet wurden, in denen der Ligand  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-X})_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) Einheiten in einer unendlichen Kette verband. Für die Komplexe **24** und **25** ergab sich ein eindimensionales Koordinationspolymer. In **26** wurden die eindimensionalen Ketten durch zusätzliche S–Cu-Kontakte miteinander verknüpft, sodass ein zweidimensionales Koordinationspolymer gebildet wurde.<sup>[30a]</sup>

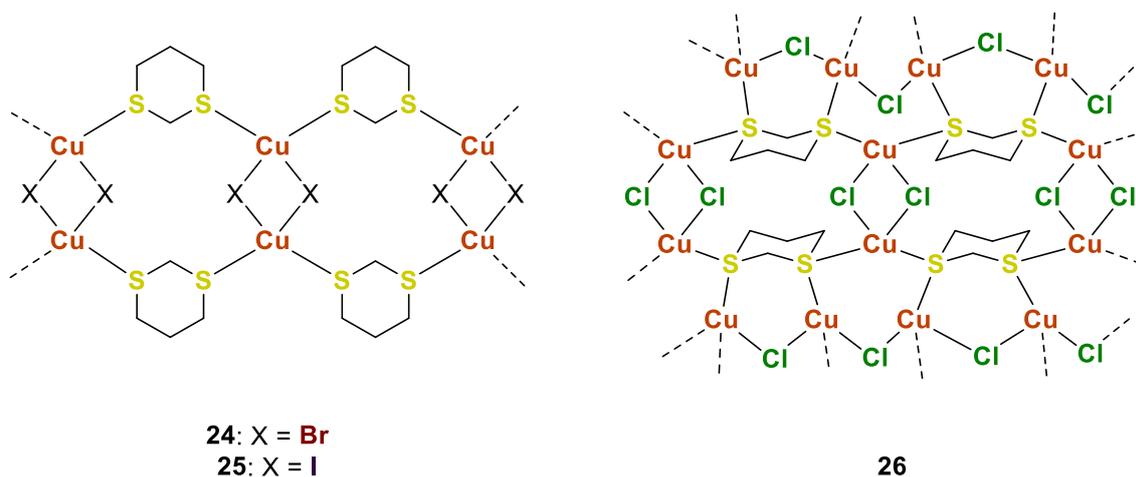
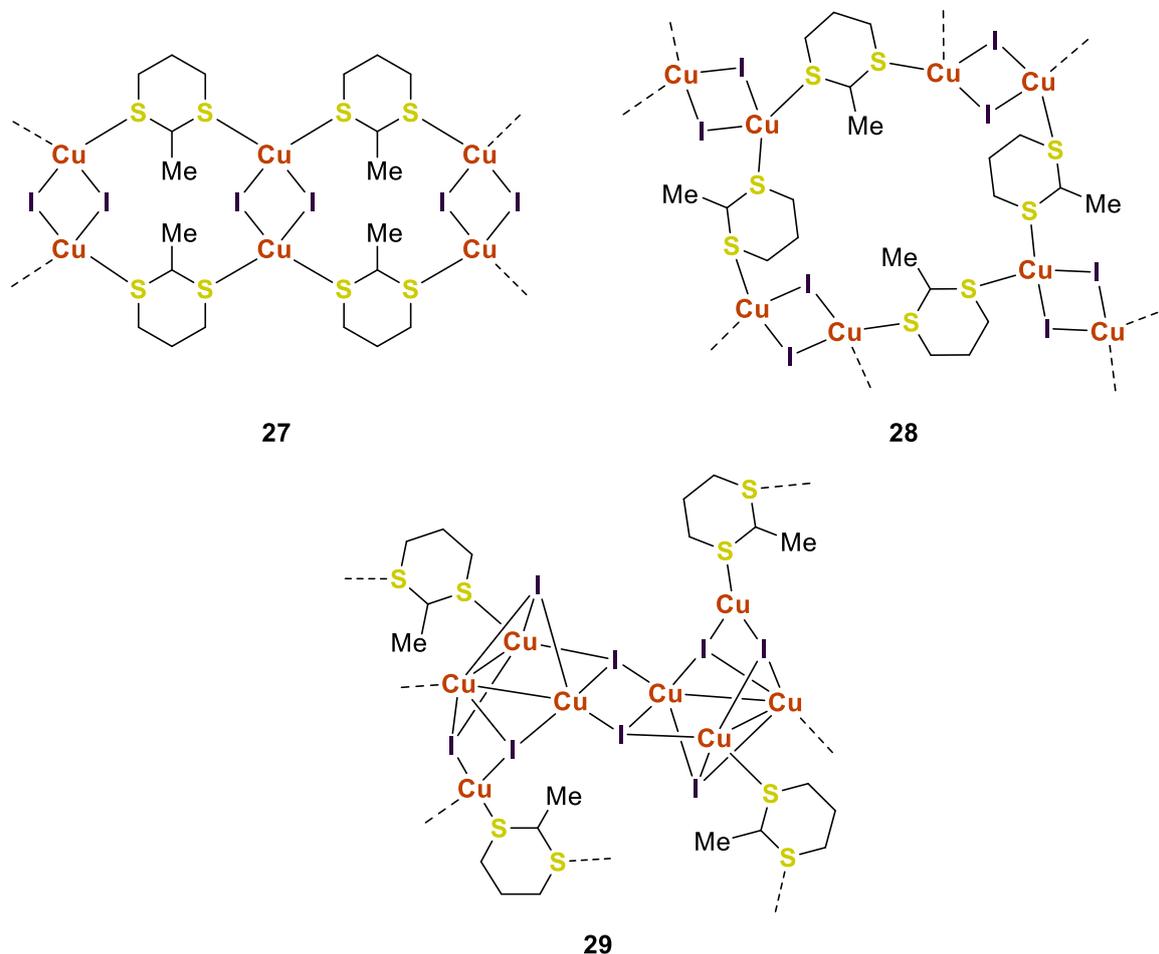


Abbildung 2-4: Lewis-Formeln der Koordinationspolymere **24**–**26**, die durch die Reaktion von **9** mit 1 eq. Kupfer(I)-halogenid entstanden.<sup>[30a]</sup>

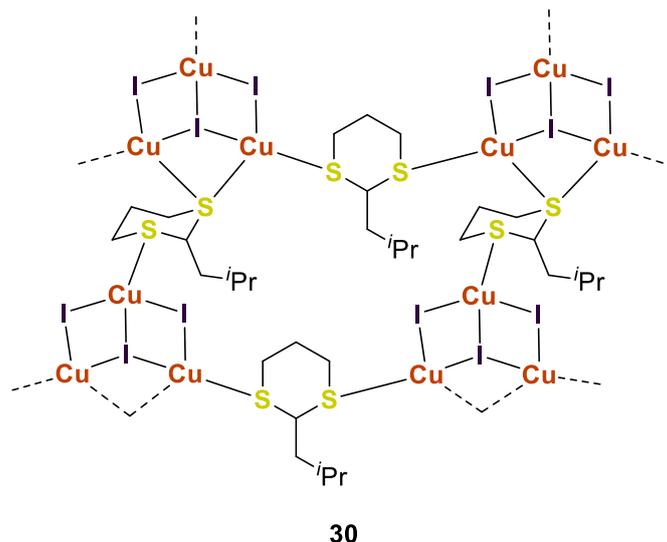
Durch Substitution am 2-Kohlenstoff entsteht das 2-Methyl-1,3-dithian (**19**). Beim Einsatz von **19** in Komplexierungen mit den Kupfer(I)-halogeniden zeigte sich bereits durch den geringfügig gesteigerten sterischen Anspruch eine Veränderung im Komplexierungsverhalten. Zusammen mit Kupfer(I)-chlorid und -bromid bildete der Ligand eindimensionale Koordinationspolymere, ähnlich wie **24** und **25**.<sup>[30a]</sup> Die Zugabe einer Lösung von **19** in Acetonitril zu einer Lösung von Kupfer(I)-iodid, ebenfalls in Acetonitril, führte zur Bildung vom Koordinationspolymer **27** (s. Abbildung 2-5), vergleichbar mit **24** und **25**. Wurde jedoch der Ligand ungelöst zu einer Lösung Kupfer(I)-iodid in Acetonitril gegeben bildete sich das zweidimensionale Polymer **28** (s. Abbildung 2-5). Zudem konnte durch eine Reaktion von 2,5 eq. Kupfer(I)-iodid mit **19** in Propionitril anstelle von Acetonitril, das dreidimensionale Koordinationspolymer **29** mit einem offenen Dicuban-Motiv erhalten werden, welches durch eine geteilte Seite miteinander verbunden wurde. Die drei Kupfer(I)-iodid-Koordinationspolymere konnten ineinander überführt werden, indem entweder in Butyronitril unter Verlust eines Liganden bis zum Reflux

erhitzt wurde (Umwandlung **27** oder **28** in **29**) oder 1 eq. Ligand hinzugefügt wurde und in Propionitril refluxiert wurde (Umwandlung **29** in Mischung aus **27** und **28**). **29** zeigte durch die hohe Anzahl von miteinander wechselwirkenden Kupfer(I)-Zentren eine grün-gelbe Lumineszenz [Emission Maxima 534 nm (298 K) und 574 nm (77 K)].<sup>[30b]</sup>



**Abbildung 2-5:** Koordinationspolymere **27–29**, welche durch Variation der Reagenzzugabe erhalten wurden. **27:** Ligand-Lösung zu CuI-Lösung; **28:** ungelöster Ligand zu CuI-Lösung; **29:** 2.5 eq. CuI mit 1 eq. Ligand.<sup>[30b]</sup>

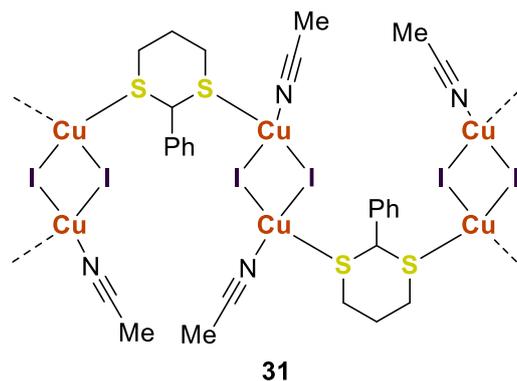
Im *iso*Pentyl-Derivat **30** wird der sterische Anspruch des in 2-Position stehenden Substituenten weiter gesteigert. Die Reaktion von **20** mit äquimolaren Mengen von Kupfer(I)-chlorid oder -bromid führte zur Bildung zweidimensionaler Koordinationspolymere mit dem Strukturmotiv von **27** (s. Abbildung 2-5). Durch die Reaktion mit Kupfer(I)-iodid bildete sich hingegen ein zweidimensionales Koordinationspolymer eines weiteren Strukturmotivs aus. Die Strukturformel ist in Abbildung 2-6 gezeigt.<sup>[30a]</sup>



**Abbildung 2-6:** 2D-Koordinationspolymer **30** welches durch die Reaktion von **20** mit Kupfer(I)-iodid entsteht.<sup>[30a]</sup>

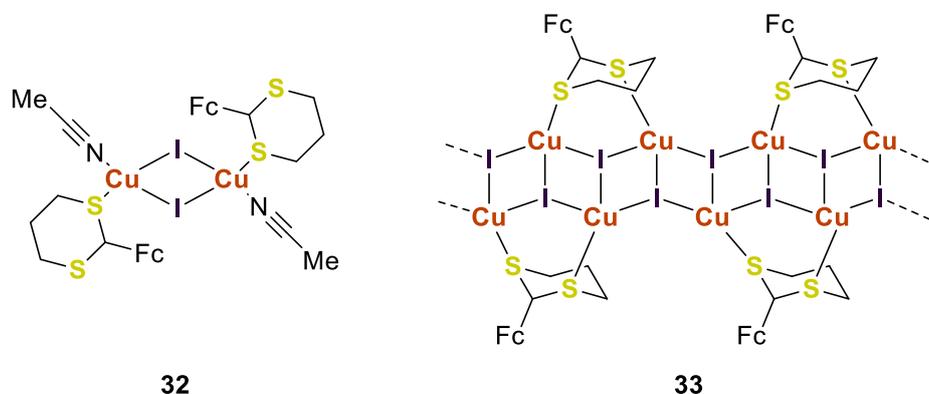
Im entstehenden Koordinationspolymer lagerten sich zwei rhombische  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2]$  Fragmente zusammen, sodass sie sich eine gemeinsame Cu-I-Seite teilten. Dies führte dazu, dass ein Iodid-Zentrum von einer verbrückenden zu einer überkappenden Position wurde und drei Kupfer(I)-Kontakte aufwies. Anders als in den Koordinationspolymeren vorher wurden die anorganische  $[\text{Cu}_3\text{I}_3]$ -Einheiten in **30** von einem Ligand-Molekül über eine zwei-Elektronenpaar-Koordination einer Thioether-Funktion verbrückt.<sup>[30a]</sup>

Das 2-Phenyl-substituierte 1,3-Dithian-Derivat **22** verdeutlicht einen weiteren Einfluss, den das Lösungsmittel auf den entstehenden Komplex haben kann. Durch die Reaktion von **22** mit Kupfer(I)-iodid in Propionitril in einem Verhältnis von 1:2 (Ligand:Metall) wurde ein Koordinationspolymer vergleichbar zu dem in Abbildung 2-6 gezeigten Komplex **30** erhalten. Wieder entstand ein  $[\text{Cu}_3\text{I}_3]$ -Motiv, welches über einen Liganden als unendliche Kette in eine Richtung verbunden und dann durch einen weiteren Liganden in eine zweite Dimension vernetzt wurden. Dabei trat erneut ein Schwefel-Zentrum als zwei Elektronenpaar-Donator auf. Ein isostruktureller Komplex wurde durch die Komplexbildung von Kupfer(I)-bromid in Acetonitril erhalten. Eine Reaktion von **22** mit Kupfer(I)-iodid in Acetonitril resultierte im eindimensionalen Koordinationspolymer **31**. In diesem wurden centrosymmetrische  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2]$ -Einheiten über jeweils nur ein Dithian-Molekül verbrückt. Jedes Kupfer(I)-Zentrum verfügte dadurch nur einen Cu-S-Kontakt, sodass eine Koordinationsstelle frei blieb. Diese wurde von Lösungsmittel-Molekülen vervollständigt, sodass ein Verhältnis von 1:2:2 für Ligand zu Kupfer(I)-iodid zu Acetonitril im Komplex vorlag (s. Abbildung 2-7). **31** bildete sich zudem beim Einsatz von einem oder zwei Äquivalenten Kupfer(I)-iodid pro Liganden. Versuche Kupfer(I)-chlorid mit **22** zu komplexieren waren nicht erfolgreich. Die Kupfer(I)-Spezies reduzierte den Liganden, wobei das Benzyl-Fragment abgespalten wurde und sich ein 1,2-Dithiolan-( $\text{CuCl}_2$ )-Komplex bildete.<sup>[30a]</sup>



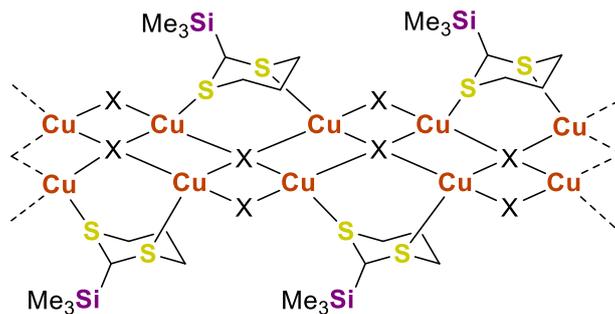
**Abbildung 2-7:** 1D-Koordinationspolymer **31** in dem Acetonitril als Ligand auftritt.<sup>[30a]</sup>

Der Ligand mit dem höchsten sterischen Anspruch war das 2-Ferrocenyl-1,3-dithian (**23**). Durch den hohen Raumbedarf bildete der Ligand in Kombination mit Kupfer(I)-iodid in Abhängigkeit des eingesetzten Stoffmengenverhältnis zwei unterschiedliche Struktur motive. Zum einen konnte der molekulare, dimere Komplex **32** erhalten werden, in dem Acetonitril die Koordinationssphäre der Kupfer(I)-Atome vervollständigte. Zum anderen das eindimensionale Koordinationspolymer **33** mit einem Leitermotiv, welches vom lumineszenten (MeCN·CuI)<sub>n</sub> Polymer<sup>[15a]</sup> abgeleitet werden kann. In diesem verfügte jedes Kupfer(I)-Zentrum über drei Cu-I- und einen Cu-S-Kontakt, jedes Iodid-Zentrum wirkt als  $\mu_3$ -Ligand. Komplex **33** zeigte ebenfalls lumineszente Eigenschaften mit Emissionsmaxima im blauen und grünen Bereich (436 und 536 nm bei Rt.). Kupfer(I)-chlorid oder -bromid Komplexe sind nicht bekannt.<sup>[30a]</sup>



**Abbildung 2-8:** Molekularer und polymerer Komplex **32** und **33** des sterisch anspruchsvollen Liganden 2-Ferrocenyl-1,3-dithian (**23**) mit Kupfer(I)-iodid. (Fc: 1-Ferrocenyl)<sup>[30a]</sup>

Der letzte untersuchte Ligand, 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian (**21**), bildete mit Kupfer(I)-halogeniden die eindimensionale Koordinationspolymere **34–36**, ähnlich wie **33**. Eine der (CuI)<sub>n</sub>-Ketten war dabei um eine Position verschoben, sodass sich eine Leiter-Form bildete. Jedes Kupfer(I)-Zentrum wies weiterhin drei Cu-I- und einen Cu-S-Kontakt auf, die Iodide jedoch traten abwechselnd als  $\mu_2$ - oder  $\mu_4$ -Ligand auf. Die Koordinationssphären der Kupfer(I)-Zentren wurden dann mit Cu-S-Koordinationen durch den Liganden abgesättigt.<sup>[30a]</sup>

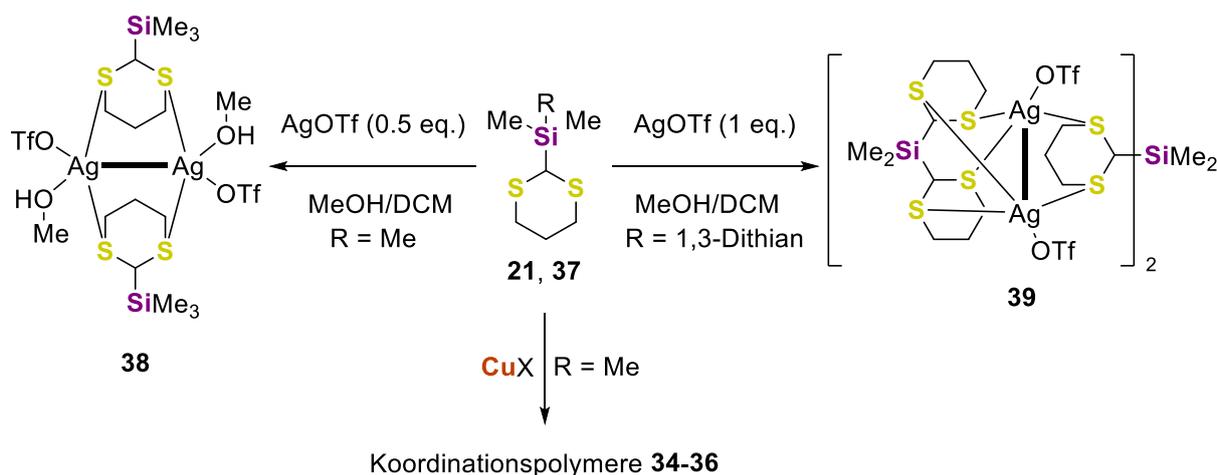


34: X = Cl, 35: X = Br, 36: X = I

Abbildung 2-9: Koordinationspolymere 34–36.<sup>[30a]</sup>

Die systematische Untersuchung zeigte, dass durch rationales Liganden-Design zwar gewisse Komplexgeometrien bevorzugt gebildet, bzw. die Bildung von anderen unwahrscheinlicher gemacht werden können, jedoch eine exakte Vorhersage nahezu unmöglich ist. Einflüsse, wie die Packung von sterisch anspruchsvollen Gruppen, Stoffmengenverhältnisse, Konkurrenzen zwischen Ligand- und Lösungsmittel-Koordinationen oder Bedingungen während der Komplexbildung und Kristallisation müssen immer gegeneinander aufgewogen werden.

Der zuletzt beschriebene Ligand, 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian (**21**) wurde einige Zeit vorher für die Komplexbildung von Silber(I)-triflat eingesetzt. Fokus der Studie war damals der Einfluss von Silicium auf die Ligand-Synthese und den elektronischen Effekt des Liganden. Ohne genau auf die Komplexstrukturen einzugehen zeigte sich, dass **21** und der verwandte Ligand Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) ausgezeichnete Komplexbildungseigenschaften besitzen. Für jeden der beiden Liganden konnte, wie in Schema 2-5 gezeigt, ein Chelat-Komplex mit Silber(I)-triflat charakterisiert werden.<sup>[31]</sup>



Schema 2-5: Übergangsmetall-Komplexierungen ausgehend vom 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian (**21**) und vom Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**).<sup>[30a,31]</sup>

## 2.4 Zielsetzung

In den nachfolgenden Untersuchungen soll mit dem centrosymmetrischen Kupfer(I)-iodid-Komplex **40-I** (Abbildung 2-10) an den Ergebnissen der eigenen Masterarbeit angeknüpft werden. Unter Verwendung von Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) als Ligand sollen zunächst die homologen Kupfer(I)-chlorid und -bromid Komplexe synthetisiert werden. Durch die Synthese der vollständigen Reihe der Kupfer(I)-halogenid Komplexe sollen Reaktivitäts- und Strukturvergleiche gezogen werden.

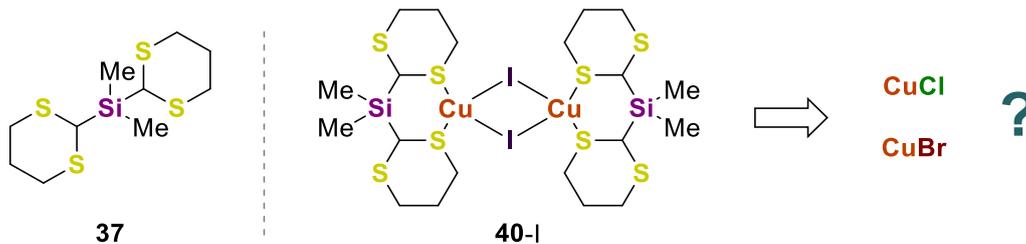


Abbildung 2-10: Lewis-Formeln von **37** und **40-I**.

Anschließend sollen weitere Übergangsmetallhalogenide aus Gruppe 11 und 12 in Komplexbildungen eingesetzt werden. Diese sollen in monometallischen oder gemischtmetallischen Koordinationsstudien eingesetzt werden. Am Ende sollen die Komplexbildungseigenschaften des Liganden durch Modifikation des Liganden untersucht werden.

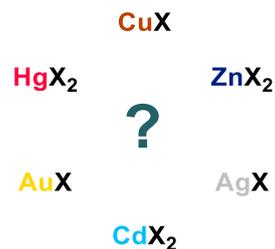


Abbildung 2-11: Komplexbildungseigenschaften im Hinblick auf Gruppe 11 und 12 Halogenide?

Zur Charakterisierung der Komplexe und Untersuchung des Komplexbildungsverlaufes soll eine Kombination unterschiedlichster Analysemethoden verwendet werden. Der Schwerpunkt soll dabei auf der Strukturaufklärung im Festkörper mittels Röntgenstrukturanalysen liegen. Unterstützend sollen andere Analysemethoden im Festkörper, wie IR-Schwingungsspektroskopie und thermogravimetrische Analysen, oder in Lösungen, wie NMR-Spektroskopie, sowie theoretische Betrachtungen mittels quantenchemischer Berechnungen verwendet werden. So soll ein möglichst umfangreicher Einblick in die ablaufenden Prozesse und Eigenschaften erhalten werden.

## 2.5 Eigene Ergebnisse bezüglich 1,3-Dithian-substituierter Silyl-Liganden

Im Folgendem Teil werden Ergebnisse thematisiert, die durch eigene Untersuchungen erhalten werden konnten. Zunächst werden kurz die synthetisierten Komplexe aus der eigenen Masterarbeit vorgestellt, bevor dann neue Erkenntnisse behandelt werden.

### 2.5.1 Ergebnisse aus der eigenen Masterarbeit

Teile der eigenen Masterarbeit thematisierten die Synthese von Silylthioether-Liganden, die das Strukturmotiv des 1,3-Dithians beinhalten. Diese Liganden wurden anschließend hinsichtlich ihrer Komplexierungseigenschaften in Bezug auf Kupfer(I)-iodid untersucht. Die relevanten Liganden sind in Abbildung 2-12 dargestellt.<sup>[9]</sup>

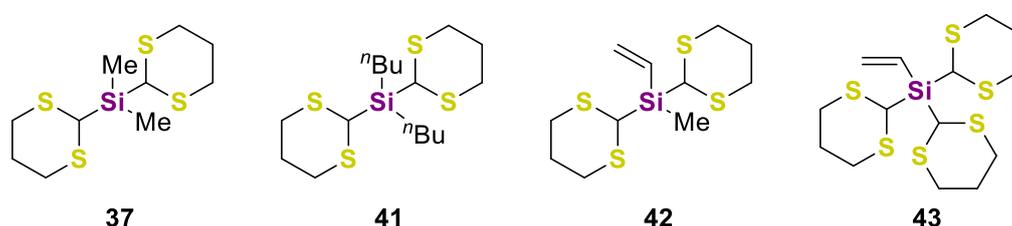


Abbildung 2-12: In der eigenen Masterarbeit synthetisierte 2-Silyl-1,3-dithian-Liganden.<sup>[9]</sup>

Ähnlich wie die zuvor beschriebene systematischen Untersuchung<sup>[30]</sup> lag der Fokus auf dem Einfluss der organischen Substituenten am Silicium auf die Komplexierungseigenschaften und der Geometrie der resultierenden Kupfer(I)-iodid-Komplexe. Die erhaltenen Festkörperstrukturen enthielten entweder molekulare oder polymere Komplexe, in denen das oft beobachtete centrosymmetrische  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2]$  als zentrales Strukturmotiv auftrat. Die Liganden **37** und **41** bildeten unabhängig vom eingesetzten Stoffmengenverhältnis die dimeren Komplexe **40-I** und **44** (s. Abbildung 2-13). Die freie Beweglichkeit der <sup>n</sup>Butyl-Gruppen verschlechterten die Qualität des Datensatzes maßgeblich, sodass nur eine Aufklärung der Atomkonnektivität möglich war. Mit **42** war es trotz der Ähnlichkeit zu **37** nicht möglich einen Komplex zu erhalten. In allen erhaltenen dimeren Komplexen koordinierten nur die Hälfte der Donor-Funktionalitäten.<sup>[9]</sup>

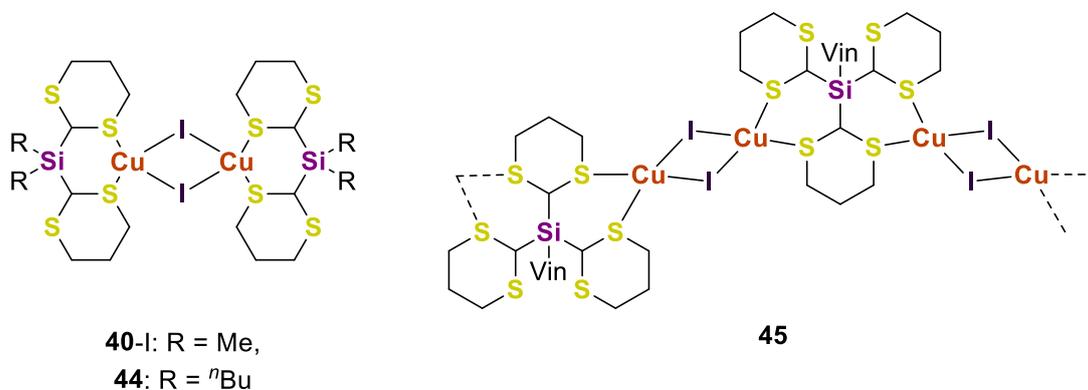


Abbildung 2-13: Komplexstrukturen von 1,3-Dithian-substituierten Silylthioethern zusammen mit Kupfer(I)-iodid, synthetisiert im Rahmen der eigenen Masterarbeit.<sup>[9]</sup>

Das Einführen eines dritten 1,3-Dithian-Substituenten, wie es in Ligand **43** vorlag, resultierte in der Bildung des eindimensionalen Koordinationspolymers **45** (Abbildung 2-13, rechts). Durch die zusätzliche Funktionalität war es möglich, dass auf beiden Seiten des Liganden centrosymmetrische, dimere  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2]$ -Einheiten koordinieren und dadurch ein Polymer gebildet werden konnte.<sup>[9]</sup>

### 2.5.2 Fortführende Untersuchungen mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**)

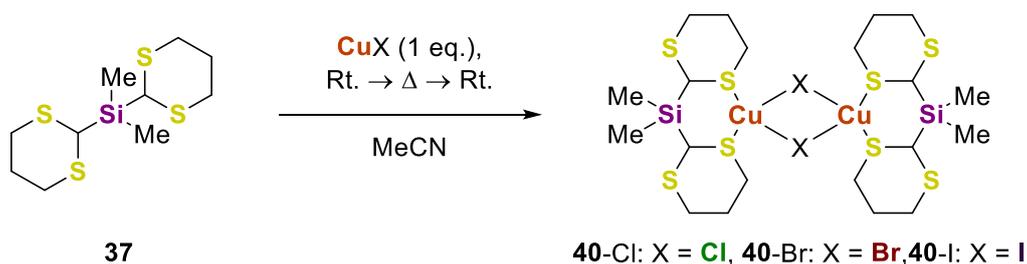
Das folgende Kapitel thematisiert Komplexierungen von Kupfer(I)-Spezies mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) als Ligand. Dabei wird zunächst am centrosymmetrischen Kupfer(I)-iodid Komplex **40-I** angeknüpft, indem die verbleibenden Kupfer(I)-halogenide in Komplexierungen eingesetzt werden. In der zweiten Hälfte kommen dann weitere Halogenide der Gruppe 11 und 12 Elemente zum Einsatz.

#### 2.5.2.1 Centrosymmetrische Kupfer(I)-halogenid Komplexe

Anknüpfend an die eigene Masterarbeit sollten Kupfer(I)-halogenid Komplexe äquivalent zu **40-I** mit Kupfer(I)-chlorid und -bromid synthetisiert und analysiert werden.

##### 2.5.2.1.1 Komplexierung und Strukturaufklären mittels Röntgenstrukturanalyse

Als Ausgangspunkt der weiterführenden Untersuchungen wurde der dimere Komplex **40-I** gewählt. Da im Rahmen der vorherigen Untersuchungen nur Komplexierungen mit Kupfer(I)-iodid durchgeführt wurden, sollten im ersten Schritt Kupfer(I)-chlorid und -bromid eingesetzt werden. Wie weiter oben beschrieben verhalten sich die Kupfer(I)-halogenide nicht immer äquivalent in ihren gebildeten Komplexgeometrien. Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**)<sup>a</sup> wurde mit jeweils einem Äquivalent des entsprechendem Kupfer(I)-halogenid in Acetonitril bei Raumtemperatur umgesetzt.

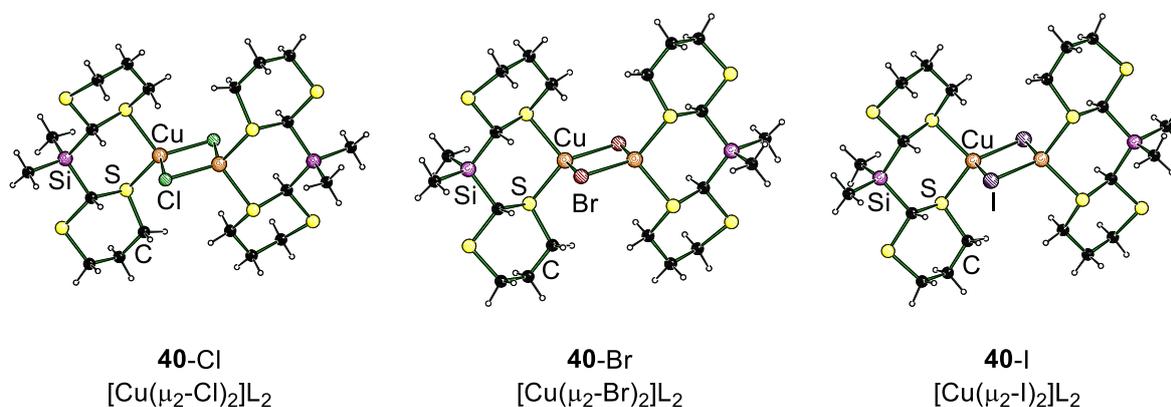


**Schema 2-6:** Kupfer(I)-halogenid Komplexierungen mit **37**.

Die Komplexierung des oxidationsanfälligen Kupfer(I)-chlorids und -bromids erfolgte in trockenem, über Molsieb gelagertem Lösungsmittel. Innerhalb einer Stunde fiel ein weißer, schwerlöslicher Feststoff aus. Die Reaktionsgemische wurden über Nacht bei Raumtemperatur gerührt um sicherzustellen, dass die Komplexierungen vollständig abgeschlossen waren. Der

<sup>a</sup> Für eine genauere Diskussion der Synthese und Charakterisierung des Liganden siehe <sup>[9]</sup> und <sup>[26]</sup>.

Feststoff von **40-Cl** konnte durch Erhitzen bis zum Reflux in Acetonitril vollständig in Lösung gebracht werden. Beim Feststoff von **40-Br** musste das Acetonitril unter vermindertem Druck entfernt und durch Benzonitril ersetzt werden, sodass höhere Temperaturen erzielt werden konnten. Durch Erhitzen der Suspension auf ca. 140 °C gelang es, alle festen Bestandteile von **40-Br** vollständig aufzulösen. Durch langsames Abkühlen der Lösungen konnten Einkristalle von **40-Cl** und **40-Br** erhalten werden. Vorhergehende Versuche<sup>[9]</sup> den Feststoff von **40-I** aufzulösen, selbst durch die Verwendung von Propio- oder Butyronitril als Lösungsmittel waren erfolglos, sodass nur kleine, teils verwachsene Einkristalle von **40-I** erhalten werden konnten. Strukturaufklärungen mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse der erhaltenen kristallinen Komplexe zeigten, dass die Kupfer(I)-halogenid Komplexe **40** isostrukturell zueinander sind. Die erhaltenen Komplexstrukturen im Festkörper sind in Abbildung 2-14 gezeigt. Wichtige kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-5 in Abschnitt 8.3.1 zusammengefasst.



**Abbildung 2-14:** Strukturen im Festkörper der Kupfer(I)-halogenid Komplexe **40**. L = Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **40-Cl**: Cu–Cu<sup>b</sup> 2.9139(2), Cu–Cl 2.2908(2), Cu–Cl<sup>a</sup> 2.4817(2), Cu–S 2.2528(2), 2.3157(2), Cl–Cu–Cl<sup>b</sup> 55.408(5), S–Cu–S 103.733(7); **40-Br**: Cu–Cu 2.9386(6), Cu–Br 2.4219(3), Cu–Br<sup>b</sup> 2.5708(4), Cu–S 2.2718(6), 2.3127(6), Br–Cu–Br<sup>b</sup> 107.956(12), S–Cu–S 103.07(2); **40-I**: Cu–Cu<sup>b</sup> 2.8887(13), Cu–I 2.6690(6), Cu–I<sup>b</sup> 2.5786(7), Cu–S 2.3137(8), 2.2992(9), I–Cu–I<sup>b</sup> 113.23(3), S–Cu–S 100.97(3).

Die drei Komplexe **40** kristallisierten im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  in Form von farblosen Blöcken aus Acetonitril (**40-Cl** und **40-I**) oder Benzonitril (**40-Br**) nach Abkühlen auf Raumtemperatur. Alle drei Komplexe weisen ein Inversionszentrum auf, welches im zentralen [Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-X)<sub>2</sub>]-Ring (X = Cl, Br, I) liegt. Die asymmetrischen Einheiten enthalten jeweils ein vollständiges Molekül des Liganden **37**, welcher über je eins der Schwefel-Atome beider 1,3-Dithian-Substituenten an das Kupfer(I)-Zentrum einer Kupfer(I)-halogenid-Einheit koordinieren. Durch Symmetrie können die dimeren Komplexe erzeugt werden. Die vier Atome des [Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-X)<sub>2</sub>]-Motivs liegen in einer Ebene, zu der orthogonal die Ebene der Donor-Atome der Liganden steht. In allen drei Komplexen ist einer der Cu–S-Kontakte geringfügig länger als der andere. Zusätzlich nehmen die gemittelten Cu–S-Abstände vom Chlorid- zum Iodid-Komplex leicht zu. Die Cu–X-Kontakte werden entsprechend des zunehmenden Radius der Halogenide länger. Der Kontakt zum zweiten Halogenid, welches durch Symmetrie erzeugt wird, ist

<sup>a</sup> Durch Symmetrie erzeugtes Atom.

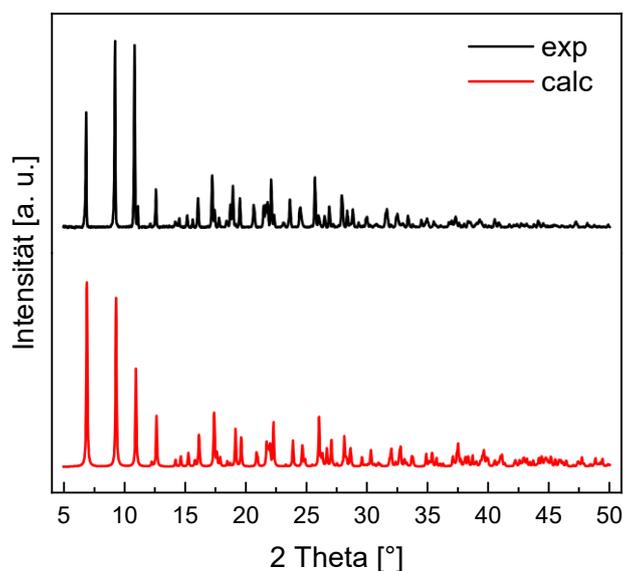
verglichen mit dem ersten signifikant länger. Im Dimer liegen somit ein stärkerer und ein schwächerer Cu–X-Kontakt vor. Die Werte für die erwähnten Bindungen sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst. Insgesamt befinden sich die Bindungslängen und –winkel von **40** in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Komplexen.<sup>[9,30,32]</sup> Der Kupfer(I)-chlorid und -bromid Komplex war bis dato unbekannt und konnte im Rahmen dieser Untersuchungen erstmals synthetisiert und charakterisiert werden. Für den Kupfer(I)-iodid Komplex **40-I** konnte darüber hinaus ein weiterer Datensatz mit verbesserter Qualität aufgenommen werden.

**Tabelle 2-1:** Bindungslängenvergleich für die Kupfer(I)-halogenid Komplexe **40**.

Bindung	<b>40-Cl</b> [Å]	<b>40-Br</b> [Å]	<b>40-I</b> [Å]
Cu–Cu <sup>a</sup>	2.9139(2)	2.9386(6)	2.8887(13)
Cu–X	2.2908(2)	2.4219(3)	2.6690(6)
Cu–X <sup>a</sup>	2.4817(2)	2.5708(4)	2.5786(7)
Cu–S	2.2528(2)	2.2718(6)	2.2992(9)
	2.3157(2)	2.3127(6)	2.3137(8)
gemittelter Cu–S	2.2843	2.2923	2.3065

<sup>a</sup> Durch Symmetrie erzeugtes Atom

Der schwerlösliche, mikrokristalline Feststoff vom Kupfer(I)-iodid Komplex **40-I** wurde – in Kooperation mit *Prof. Dr. Michael Knorr* und *Prof. Dr. Lydie Viau* vom UTINAM Institut an der Universität Franche-Comté in Besançon/Frankreich – mittels Pulverröntgendiffraktometrie auf Phasenreinheit hin analysiert. Dadurch sollte sichergestellt werden, dass der Einkristall, mit dem die oben gezeigte centrosymmetrische, dimere Komplexstruktur aufgeklärt wurde, repräsentativ für die Gesamtheit des Feststoffs war. Die Ergebnisse der Analyse sind in Abbildung 2-15 dargestellt.



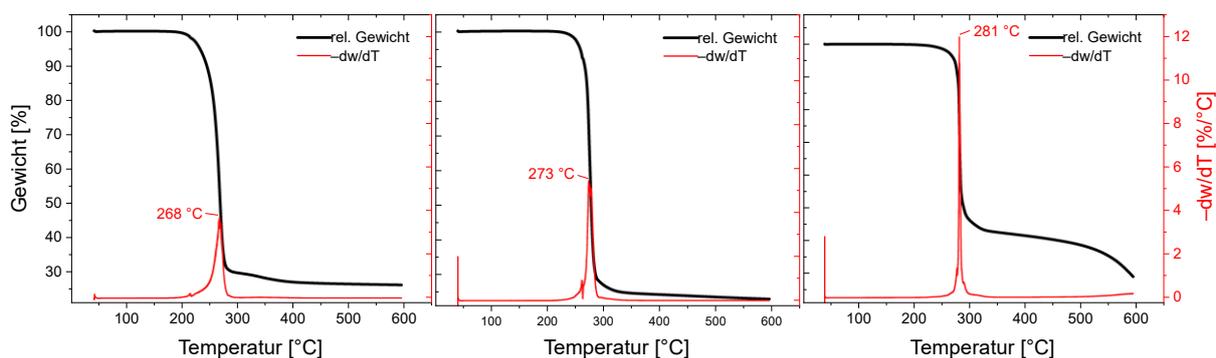
**Abbildung 2-15:** Pulver-Röntgendiffraktogramme des Niederschlags vom Kupfer(I)-iodid-Komplex **40-I**. In schwarz: gemessener Datensatz; in rot: auf Grundlage der Einkristallstruktur simuliertes Diffraktogramm.

Die vermessene Probe wies drei intensive Reflexe ( $6.87^\circ$ ,  $9.25^\circ$ ,  $10.87^\circ$   $2\theta$ ) auf. Ein zusätzlicher, mäßig intensiver Reflex bei  $11.14^\circ$   $2\theta$  war zu beobachten, welcher ggf. durch Verunreinigungen

verursacht werden könnte. Ein Vergleich mit einem simulierten Diffraktogramm, ausgehend von der Einkristallstruktur von **40-I**, zeigte gute Übereinstimmung.

### 2.5.2.1.2 Thermogravimetrische Analyse

**40-Cl**, **40-Br** und **40-I** wurden auf ihre thermische Stabilität hin untersucht. Alle drei Komplexe wurden unter einer inerten Atmosphäre bis zu einer Temperatur von 600 °C erhitzt. Währenddessen wurde die Gewichtsabnahme relativ zum Startgewicht aufgezeichnet. Zudem wurde die erste thermische Ableitung der Gewichtsabnahme bestimmt. Die erhaltenen Daten sind in Abbildung 2-16 graphisch aufgetragen.

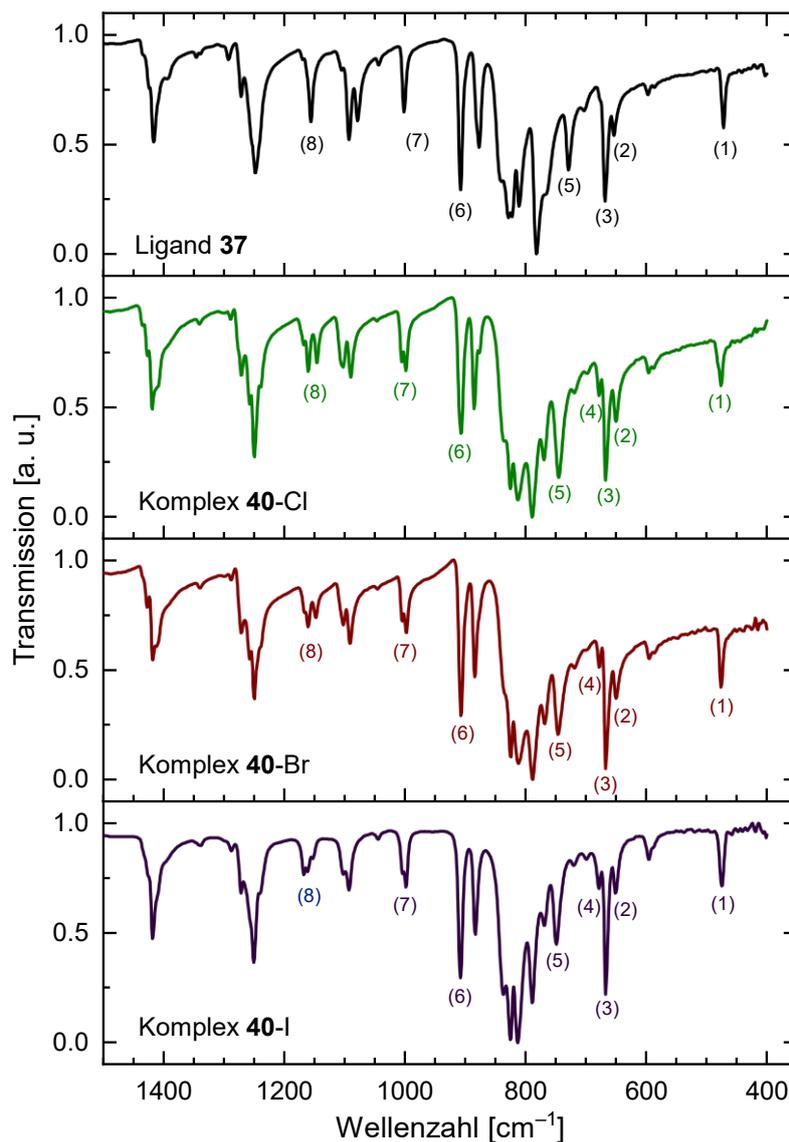


**Abbildung 2-16:** Thermogravimetrische Analysen, links: **40-Cl**, mittig: **40-Br**, rechts: **40-I**. Die schwarze Spur stellt die aufgenommene relative Gewichtsabnahme in Abhängigkeit der Temperatur dar; in rot ist die erste Ableitung der Gewichtsabnahme dargestellt. Unter Inertgas-Atmosphäre ( $N_2$ ) gemessen.

Alle drei Komplexe zeigten einen einstufigen Übergang während der thermogravimetrischen Analyse. Kupfer(I)-chlorid Komplex **40-Cl** wies eine thermische Stabilität bis ca. 240 °C auf. Anschließend verlor die Probe signifikant an Gewicht, mit einer maximalen Verlustrate bei 268 °C. Nach dem Übergang wog die Probe noch ca. 25% des Startgewichts was zu einem Verlust beider Liganden-Moleküle passt. Der Massenanteil der Liganden in Komplex **40-Cl** beträgt theoretisch 74,9%. **40-Br** zeigte einen vergleichbaren Verlauf während der Messung. Ab einer Temperatur von ca. 240 °C verlor die Probe signifikant an Gewicht, mit einem maximalen Gewichtsverlust bei 273 °C. Nach dem Übergang waren noch 25% der eingewogenen Probe vorhanden. Der theoretische Massenanteil des Liganden in **40-Br** beträgt 67,4%, sodass der theoretische Wert etwas überschritten wurde. Der erste Teil der Analyse von **40-I** verlief vergleichbar zu den Chlorid- und Bromid-Komplexen **40-Cl** und **40-Br**. Ab ca. 240 °C begann die Probe Gewicht zu verlieren, mit einer maximalen Verlustrate bei 281 °C. Im ersten Übergang gingen ca. 60% des ursprünglichen Gewichts verloren, was in guter Übereinstimmung mit dem Verlust beider Liganden-Moleküle steht. Der theoretische Wert beträgt 60,9%. Der Kupfer(I)-iodid Komplex verlor jedoch bis zum Ende der Messung stetig und mit zunehmender Rate an Gewicht. Da dies bei den beiden anderen Komplexen nicht zu beobachten war, wurde dies vermutlich durch das Iodid verursacht. Eine Erklärung könnte sein, dass die Iodid-Ionen nach und nach oxidiert werden und als gasförmiges Iod entweichen. Ein vergleichbarer Prozess für Chlor und Brom ist auf Grund des erhöhten Redox-Potentials unwahrscheinlicher.

## 2.5.2.1.3 Infrarot-Schwingungsspektroskopie

Es wurden IR-Spektren von den Kupfer(I)-halogenid-Komplexen **40** und vom freien Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) als Referenz aufgenommen. Untersucht wurde der MIR-Bereich zwischen  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  mit einem ATR-Infrarotspektrometer, also im festen Reinstoff ohne Paraffinöle wie Nujol. In Abbildung 2-17 ist eine Vergrößerung auf den *Fingerprint*-Bereich ( $400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ ) dargestellt. Das vollständige Spektrum ist im Anhang beigefügt (siehe Abbildung 10-3).



**Abbildung 2-17:** *Fingerprint*-Bereiche ( $400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ ) der aufgenommenen IR-Spektren des freien Liganden **37** sowie der Kupfer(I)-halogenid-Komplexe **40**. Proben wurden als reiner Feststoff vermessen. Zuordnung der Schwingungen siehe Tabelle 2-2.

Die in Abbildung 2-17 gekennzeichneten Schwingungen sind in Tabelle 2-2 zusammen mit literaturbekannten Schwingungen vom 1,3-Dithian<sup>[33]</sup> zum Vergleich aufgeführt.

## 1,3-Dithiane

**Tabelle 2-2:** Identifizierte Schwingungen in den IR-Spektren des freien Liganden **37** und der Kupfer(I)-halogenid-Komplexe **40**. Als Referenz wurde eine Charakterisierung von 1,3-Dithian in Nujol verwendet.<sup>[33]</sup>

	<b>1,3-Dithian</b> <sup>[33]</sup> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>Ligand 37</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>40-Cl</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>40-Br</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>40-I</b> [cm <sup>-1</sup> ]	<b>Schwingung</b>
(1)	465	472	476	476	475	Ringbiegung
(2)	660	653	650	650	651	C-S Streckung
(3)	670	668	667	667	667	C-S Streckung
(4)	-	-	678	678	679	C-S Streckung
(5)	722, 747	729	745	746	749	C-S Streckung
(6)	921	908	907	907	907	C-C Streckung
(7)	1010	1001	998, 1005	997, 1004	998, 1004	C-C Streckung
(8)	-	1156	1145, 1160	1147, 1160	1152, 1167	C-C Streckung

Beim Vergleich der Spektren der Kupfer(I)-halogenid Komplexe **40** mit dem freien Liganden **37** fiel zuerst auf, dass sich die Spektren nur in Einzelheiten unterscheiden. Dies führte zu der Vermutung, dass Vibrationen mit Metall- oder Halogenidbeteiligung nicht im untersuchten Frequenzbereich enthalten sind. Um dies zu bestätigen wurde versucht ausgehend von den Festkörperstrukturen mittels quantenchemischer Berechnungen ein Schwingungsspektrum zu simulieren. Bei den Geometrieoptimierungen auf dem [PBEo<sup>[34]</sup>/def2-TZVP<sup>[35]</sup>]-Berechnungsniveau<sup>a</sup> traten jedoch folgende Probleme auf: 1. Eine Geometrieoptimierung für den Kupfer(I)-iodid-Komplex **40-I** war nicht möglich, vermutlich führte die hohe Elektronenanzahl der Iodide zu Problemen. 2. Mehrfache Geometrieoptimierungen für den Kupfer(I)-chlorid-Komplex **40-Cl** wiesen imaginäre Frequenzen auf. Die Geometrieoptimierung und Frequenzberechnung für den Kupfer(I)-bromid Komplex war erfolgreich. Das berechnete Schwingungsspektrum des Komplexes zeigte Schwingungen, bei denen die Kupfer- und/oder Halogenid-Atome beteiligt waren in einem Frequenzbereich von ca. 200–300 cm<sup>-1</sup>. Sie lagen somit außerhalb des experimentell untersuchten Bereichs. Diese Beobachtung wurde auch für die Kupfer(I)-chlorid und -iodid Verbindung angenommen. Somit sind in den experimentellen Spektren nur Schwingungen des Liganden enthalten, die dann durch die Komplexbildung indirekt beeinflusst werden können.

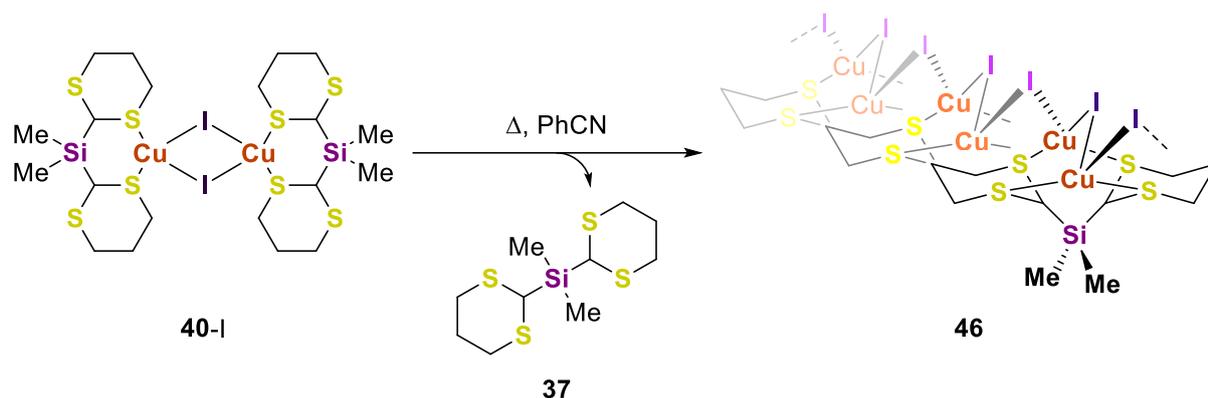
Die gekennzeichneten Schwingungen wurden mit einer Kombination von einer in der Literatur berichteten Zuordnung für 1,3-Dithian<sup>[35]</sup> und einem berechneten Schwingungsspektrum des freien Liganden zugeordnet. Sowohl für den freien Liganden als auch für die drei Komplexe konnte eine charakteristische Schwingung mit einer Frequenz von ca. 475 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden (für genaue Werte siehe Tabelle 2-2, Eintrag 1). Vom freien Liganden ausgehend hin zu den Komplexen verschob sich die Schwingung um wenige Wellenzahlen, was bedeutet, dass die Schwingung leicht höherenergetischer wurde. Der Schwingung wurde die Ringbiegung für die 1,3-Dithian-Substituenten zugeordnet. Im 1,3-Dithian ist diese nochmals niederenergetischer als die des Liganden oder der Komplexe. Dies passt gut zu der Vorstellung, dass das Silyl-substituierte 1,3-Dithian mehr Energie benötigt, da ein schwereres Atom am Ring angebracht wird.

<sup>a</sup> Das Berechnungsniveau zeigte in späteren IR-Betrachtungen gute Übereinstimmungen und ließ das Ableiten von Informationen zu (s. Abschnitt 3.5).

Durch die Komplexierung nahm der benötigte Energiebetrag nochmals zu, da die Freiheitsgrade sinken. Im Frequenzbereich  $650\text{--}680\text{ cm}^{-1}$  konnte für den freien Liganden zwei Schwingungen die nah beieinander liegen, beobachtet werden. Diese zeigten gute Übereinstimmung mit dem berichteten Spektrum des 1,3-Dithians und wurden C–S-Streckschwingungen zugeordnet. Diese Schwingungen fanden sich in den Spektren der Komplexe wieder und zeigten nur sehr geringe Verschiebungen (Einträge 2 und 3). Im beschriebenen Frequenzbereich konnte in den Spektren der Komplexe eine zusätzliche Bande beobachtet werden, welche mit  $678\text{ cm}^{-1}$  erneut höherenergetischer war als die zuvor beschriebenen (Eintrag 4). Auf Grund der Nähe wurde dieser Schwingung ebenfalls eine C–S-Schwingung zugeordnet. Schwingungen (2) und (3) wurden vermutlich durch die Schwingungen der unkoordinierten C–S-Bindungen und Schwingung (4) durch die koordinierenden Thioether-Funktionen verursacht. Die letzte identifizierte C–S-Schwingung konnte im freien Liganden einer Frequenz von  $729\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Diese verschob sich in den Komplex-Spektren wiederum zu höherenergetischen Bereichen (ca.  $745\text{ cm}^{-1}$ , Eintrag 5). Eine Eindeutige Zuordnung aus der Literatur war nicht möglich, da mehrere Schwingungen in Frage kämen. Schwingungen (6), (7) und (8) wurden C–C-Schwingungen zugeordnet. In der Literatur wurde (6) als charakteristische Schwingung von 1,3-Dithian-substituierten Verbindungen bezeichnet. Im 1,3-Dithian lag diese bei  $921\text{ cm}^{-1}$ . Für den freien Liganden und die Komplexe verschoben sich diese zu niederenergetischeren Frequenzen in einem Bereich von  $908\text{ cm}^{-1}$  (Eintrag 6). Die letzte in der Literatur zugeordnete Schwingung lag bei  $1010\text{ cm}^{-1}$ , welche in guter Übereinstimmung im Spektrum des freien Liganden wiedergefunden werden konnte. Durch die Komplexierung spaltete diese Bande in zwei nahbeieinander liegende Banden auf (Eintrag 7). Dies kann erneut durch Einschränkung der Beweglichkeit im Komplex erklärt werden. Ein vergleichbares Phänomen konnte für die Bande bei  $1156\text{ cm}^{-1}$  im freien Liganden beobachtet werden. Im Komplex spaltete diese in zwei Banden auf (Eintrag 8).

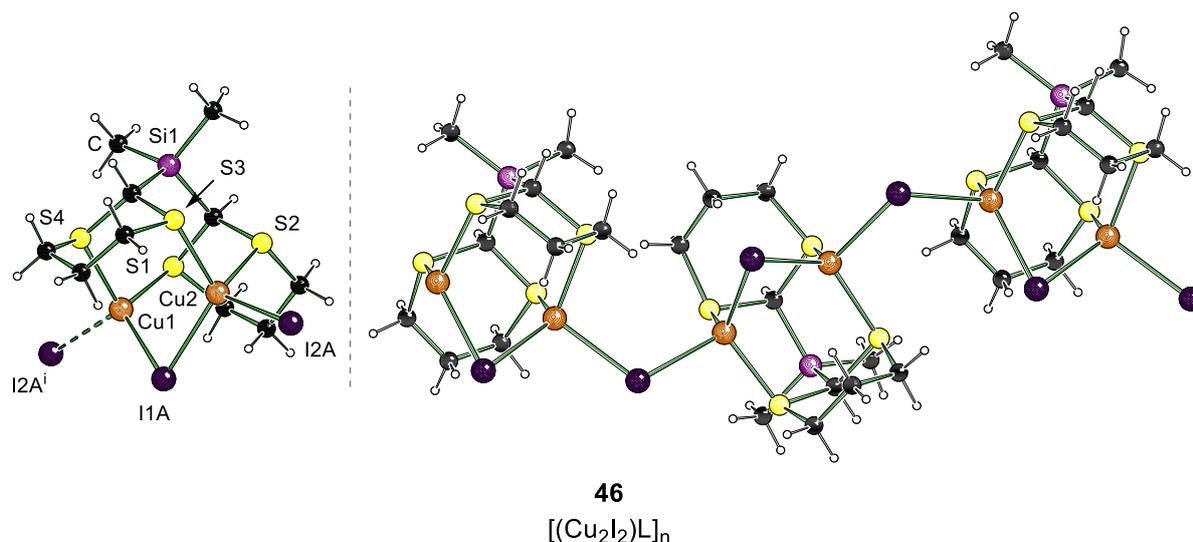
#### 2.5.2.2 Kupfer(I)-iodid Koordinationspolymer 46

Wie oben beschrieben, blieben Versuche der Umkristallisation von **40-I** in Acetonitril, Propionitril und Butyronitril erfolglos. Anders in Benzonitril: Durch den deutlich höheren Siedepunkt konnte weit höher geheizt werden und schließlich bei  $140\text{ °C}$  der Feststoff vollständig gelöst werden. Durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnten dann zwei Sorten von Feststoffen erhalten werden. Die eine Domäne waren farblose Kristalle, die andere bräunlich verfärbter, amorpher Feststoff. Überraschenderweise stellte sich heraus, dass die Kristalle keine Kristalle des centrosymmetrischen Komplex **40-I** waren, sondern des eindimensionalen Koordinationspolymers **46** (siehe Schema 2-7).



**Schema 2-7:** Thermische Abspaltung von **37** führt zur Bildung des eindimensionalen Koordinationspolymer **46**.

Höheres Erhitzen des centrosymmetrischen Komplex **40-I** führte zur Abspaltung eines Liganden und Bildung eines eindimensionalen Koordinationspolymers. In Abbildung 2-18 ist die Festkörperstruktur von **46** dargestellt: Zum einen ist die monomere Wiederholungseinheit mit Andeutung der polymeren Fortsetzung und zum anderen die Polymerkette, erzeugt durch Symmetrie, dargestellt. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-6 in Abschnitt 8.3.2 zu finden.



**Abbildung 2-18:** Im Festkörper aufgeklärte Struktur des Koordinationspolymer **46**. Links: monomere Wiederholungseinheit mit einem zusätzlichem Iodid-Atom zur Kennzeichnung der polymeren Kette; rechts: polymere Erweiterung, erzeugt durch Symmetrie. Die zusätzlichen Positionen der Iodid-Zentren sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1-C2 3.1916(2), Cu1-S1 2.3223(3), Cu1-S4 2.3085(3), Cu2-S2 2.3397(4), Cu2-S3 2.3190(3), Cu1-I1A 2.5823(6), Cu1-I2A 2.6421(5), Cu2-I1A 2.6209(6), Cu2-I2A 2.6257(5), Cu1-I1A-Cu2 112.09(2), Cu1-I2A-Cu2 112.09(2).

Koordinationspolymer **46** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  in Form von farblosen Blöcken aus Benzonnitril beim Abkühlen zurück auf Raumtemperatur. Im Festkörper zeigen beide Iodid-Zentren zwei nahe beieinander liegende Positionen. Das Ligand-Molekül koordiniert mit allen vier Schwefel-Atomen an Kupfer(I)-Zentren. Es entsteht eine Pinzetten-artige Anordnung. Die zwei Kupfer(I)-Zentren werden dann durch ein verbrückendes  $\mu_2$ -Iodid miteinander verbunden. Die so gebildeten Ligand·Cu<sub>2</sub>I-Einheiten werden dann durch

das verbleibende Iodid-Atom verbrückt, sodass eine eindimensionale Polymerkette gebildet wird. Die durch den Liganden vorgegeben Positionen der Schwefel-Atome und dadurch die der Kupfer(I)-Zentren führen dazu, dass die zwei auftretenden  $\mu_2$ -Iodide sich stark voneinander unterscheiden. Das Iodid-Atom in der Ligand-Einheit weist einen spitzeren Cu–I–Cu-Winkel ( $75.67(2)^\circ$ ) als das zweite Iodid ( $112.09(2)^\circ$ ) auf. Dies wirkt sich auch auf die Cu–I-Abstände aus: In der Ligand-Einheit betragen sie  $2.5823(6)$  und  $2.6257(5)$  Å, beim verbrückenden Iodid  $2.6421(5)$  und  $2.6257(5)$  Å. Die Cu–S-Abstände liegen mit  $2.3223(3)$ ,  $2.3085(3)$ ,  $2.3397(4)$  und  $2.3190(3)$  Å sehr nah beieinander und im Bereich des schwächeren Cu–S-Kontakt der Kupfer(I)-halogenid Komplexe **40**.

Es war möglich mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) als Ligand die centrosymmetrischen Kupfer(I)-chlorid und -bromid Komplexe **40-Cl** und **40-Br** erstmals zu synthetisieren und strukturell aufzuklären. Somit konnte die Serie der dimeren Kupfer(I)-halogenid-Komplexe vervollständigt werden. Die drei Komplexe **40** wurden mittels Einkristall- und Pulverröntgenstrukturanalyse, Elementaranalyse, thermogravimetrischer Analyse und IR-Schwingungsspektroskopie analysiert und charakterisiert.

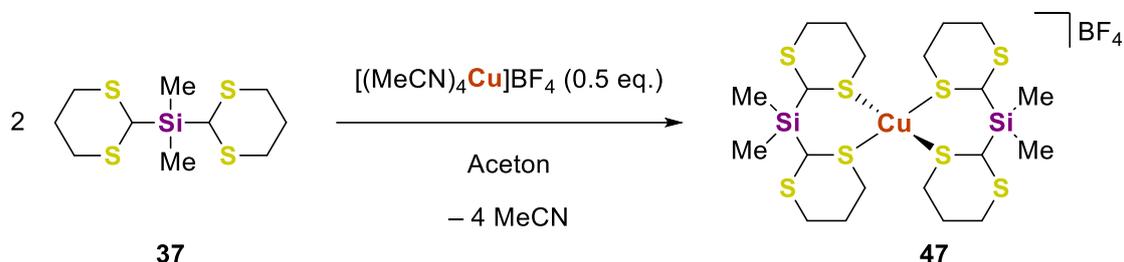
Der Kupfer(I)-iodid-Komplex **40-I** – erstmals in der eigenen Masterarbeit beschrieben – konnte durch Erhitzen auf  $140^\circ\text{C}$  in das eindimensionale Koordinationspolymer **46** überführt werden, indem ein Ligand-Molekül thermisch induziert abgespalten wurde.

### 2.5.2.3 Einkernige Kupfer(I)-Komplexe mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**)

Kupfer(I)-halogenide bilden im Allgemeinen Komplexe mit oligomeren Motiven. Dabei ist die Vorhersage der gebildeten Komplexgeometrie im Voraus nur sehr bedingt möglich, wie es oben an ausgesuchten Beispielen beschrieben wurde. Sollen andere Struktur motive synthetisiert werden, zum Beispiel einkernige Kupfer(I)-Komplexe, so ist die Wahl der Ausgangsstoffe auf Kupfer(I)-salze mit schwach koordinierenden Anionen beschränkt. Häufig verwendete Startmaterialien sind beispielsweise  $[(\text{MeCN})_4\text{Cu}]\text{BF}_4$  und  $[(\text{MeCN})_4\text{Cu}]\text{PF}_6$ .<sup>[36]</sup>

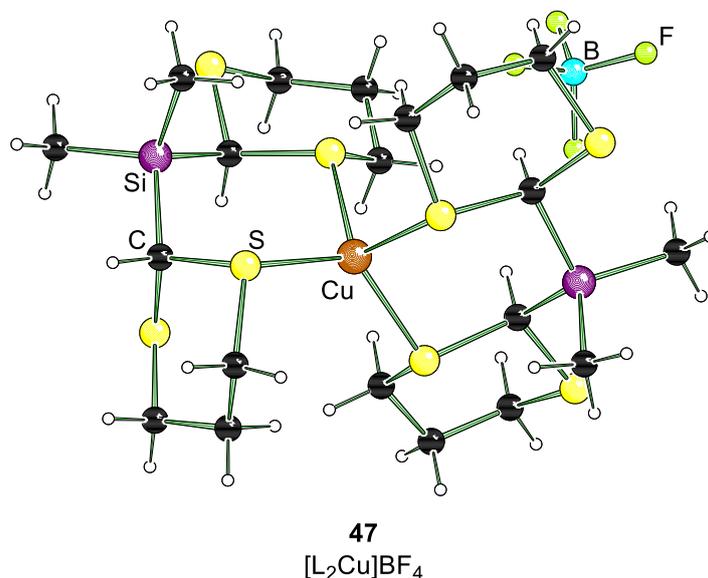
## 2.5.2.3.1 Komplexierung und strukturelle Aufklärung mittels Röntgenstrukturanalyse

Als *proof-of-concept* sollten einkernige Kupfer(I)-Komplexe, wie **47**, mit **37** als Ligand synthetisiert werden.



**Schema 2-8:** Synthese des einkernigen Kupfer(I)-tetrafluoroborat Komplexes **47**.

Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) und Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-tetrafluoroborat (**48**) wurden im Stoffmengenverhältnis 2:1 (Ligand:Metall) in Aceton bei Raumtemperatur zusammengegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und währenddessen das Lösungsmittel langsam verdampft. Am nächsten Tag war das Volumen um ungefähr die Hälfte reduziert und ein weißer Feststoff ausgefallen. Durch Erhitzen bis zum Reflux und langsames Abkühlen zurück auf Raumtemperatur konnten farblose Kristalle vom einkernigen Komplex **47** erhalten und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Abbildung 2-19 zeigt die Komplexstruktur im Festkörper. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Abschnitt 8.3.2 zusammengefasst.



**Abbildung 2-19:** Festkörperstruktur des Kupfer(I)-tetrafluoroborat Komplexes **47**. L = Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Cu–S 2.3638(5), 2.2918(5), 2.2941(5), 2.2864(6), B–F 1.390(3), 1.398(3), 1.400(3), 1.390(3).

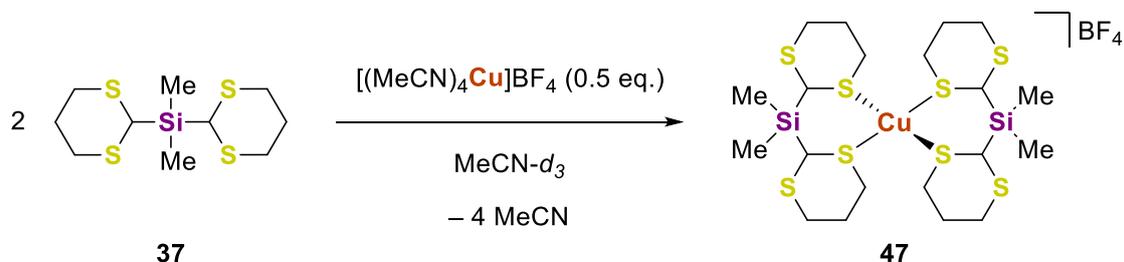
Komplex **47** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  in Form von farblosen Blöcken aus Aceton beim Abkühlen zurück auf Raumtemperatur. Das zentrale

Kupfer(I)-Atom wird von zwei Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) Molekülen über je ein Schwefel-Atom der 1,3-Dithian-Substituenten verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die von den Liganden eingeschlossenen S–Cu–S-Winkel verdeutlichen dies mit  $99.26(2)^\circ$  und  $105.19(2)^\circ$ . Einer der Cu–S-Kontakte ist verglichen mit den drei anderen signifikant verlängert ( $2.3638(5) \text{ \AA}$  vs.  $2.2918(5)$ ,  $2.2941(5)$ ,  $2.2864(6) \text{ \AA}$ ). Die kürzeren Bindungen liegen somit in einem vergleichbaren Bereich wie die centrosymmetrischen Kupfer(I)-halogenid Komplexe **40**. Das Tetrafluoroborat-Anion zeigte keine Wechselwirkungen mit dem kationischen Komplex. Dies ist erkennbar an den äquivalenten B–F-Bindungslängen:  $1.390(3)$ ,  $1.398(3)$ ,  $1.400(3)$ ,  $1.390(3) \text{ \AA}$ .

Versuche einen vergleichbaren Hexafluorophosphat-Komplex zu synthetisieren und kristallisieren blieben erfolglos. Das Anion sollte nur bedingte Einflüsse auf die Komplex-Bildung haben, da es definitionsgemäß nur schwach bis gar keine Wechselwirkungen eingeht. Daher wurde die Vermutung aufgestellt, dass der Komplex gebildet wird dann jedoch in Aceton zu löslich ist um zu kristallisieren. Um dies zu beweisen sollten die Komplexierungen in Lösung mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden.

### 2.5.2.3.2 Komplexierungen von Kupfer(I)-tetrafluoroborat in Lösung

Komplexierungen in Lösungen können über Verschiebung von Signalen entlang der ppm-Skala nachgewiesen werden, wenn der freie Ligand und Komplex miteinander verglichen werden. Da Kupfer(I)-tetrafluoroborat bereits erfolgreich in einer Komplexierung mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) eingesetzt wurde, sollte anhand dieses Systems zunächst die Methodik evaluiert werden.



Schema 2-9: NMR-Untersuchung der Synthese von Komplex **47**.

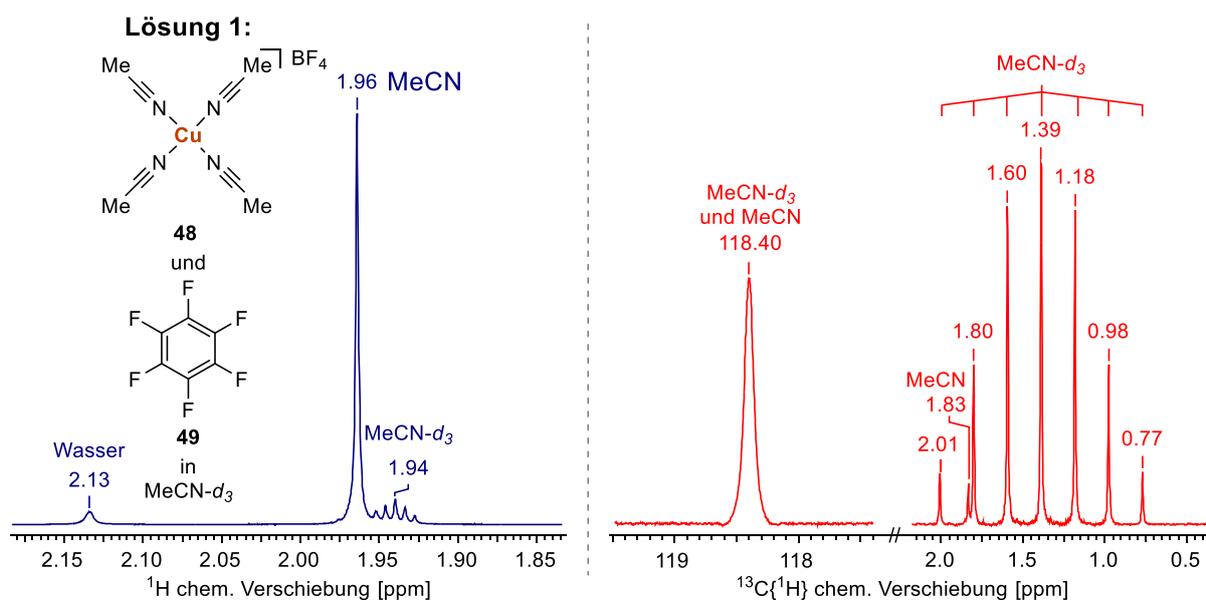
Es wurden drei Lösungen hergestellt und mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie analysiert:

1. Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-tetrafluoroborat (**48**) und Hexafluorbenzol (**49**) in Acetonitril- $d_3$ ,
2. **37** und **48**, im Verhältnis 2:1, **49** und Tetramethylsilan (**50**) in Acetonitril- $d_3$ ,
3. Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) und Tetramethylsilan (**50**) in Acetonitril- $d_3$ .

Acetonitril- $d_3$  wurde als deuteriertes Lösungsmittel verwendet, da im Laufe der Reaktion vom Kupfer(I)-salz Acetonitril abgespalten wird. Für Lösung 1 wurden  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$  und  $^{63}\text{Cu}\{^1\text{H}\}$ , für Lösung 2  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  und  $^{63}\text{Cu}\{^1\text{H}\}$ , für Lösung 3  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  und  $^{63}\text{Cu}\{^1\text{H}\}$

Messungen durchgeführt. Um Signale in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren zuordnen zu können, wurden zudem 2D-Experimente durchgeführt. Für experimentelle Details siehe Abschnitt 7.4.2.

Im Folgenden werden die Spektren, bei denen es sinnvoll ist, direkt miteinander verglichen. Alle weiteren werden einzeln diskutiert. Das  $^1\text{H}$ -NMR von Lösung 1 zeigte keine Auffälligkeiten. Im Spektrum waren drei Signale zu finden: Ein Quintett für das deuterierte Acetonitril bei 1.94 ppm, ein breites Singulett für das nicht-deuterierte Acetonitril mit einer chemischen Verschiebung von 1.96 ppm und ein breites Singulett für das im NMR-Solvens enthaltene Wasser bei 2.15 ppm. Vergleichbare Informationen konnten aus dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR entnommen werden: Ein Septett bei 1.3 ppm für die Methyl-Gruppe des deuterierten Acetonitrils und ein wenig intensives Singulett bei 1.8 ppm für die Methyl-Gruppe des nicht-deuterierten Acetonitrils. Durch das generell breit auftretende Singulett des nitrilischen Kohlenstoff-Atoms bei 118.3 ppm fielen die Signale für das deuterierte und das nicht-deuterierte Acetonitril vermutlich zusammen. Signale für Hexafluorbenzol konnten im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum, vermutlich auf Grund der geringen Konzentration nicht beobachtet werden.

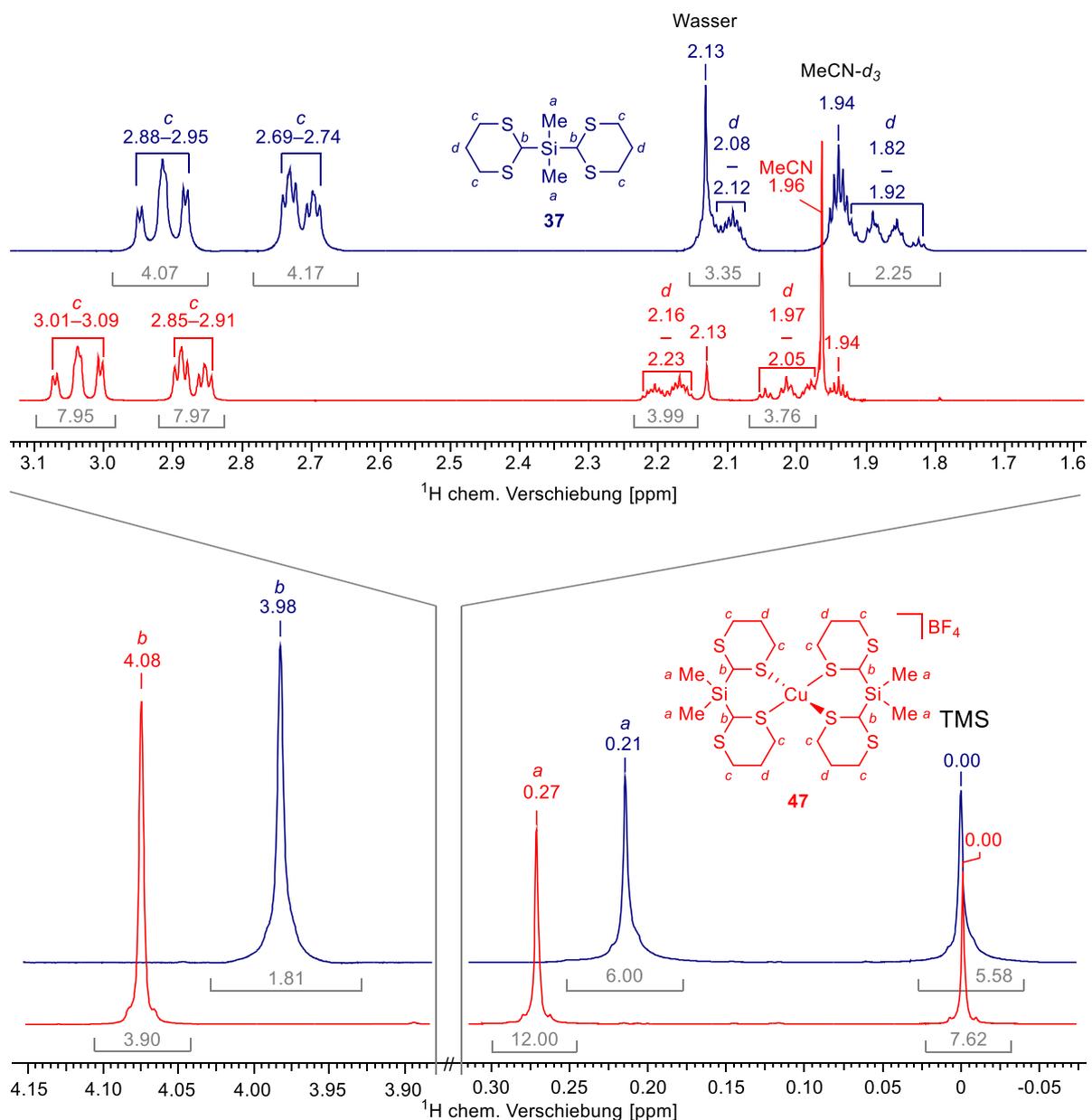


**Abbildung 2-20:** Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -Spektrum (blau, links) und dem  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum (rot, rechts) von Lösung 1. Messfrequenzen  $^1\text{H}$ : 400 MHz,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : 101 MHz.

Die  $^1\text{H}$ -Spektren des freien Liganden **37** (Lösung 3) und des Komplexes (Lösung 2) zeigten beim Vergleich Shifts für alle Signale. Eine Auftragung ist in Abbildung 2-21 in Form von drei Vergrößerungen zu sehen. Als Referenz diente das deuterierte Lösungsmittelsignal von Acetonitril- $d_3$ , welches als Quintett mit einer chemischen Verschiebung von 1.94 ppm zu finden war. Im Spektrum der Komplexbildung konnte zudem ein Singulett für das nicht-deuterierte Acetonitril mit einer chemischen Verschiebung von 1.96 ppm beobachtet werden, welches teilweise mit dem Signal des deuterierten Lösungsmittels überlagerte. Zudem waren in beiden Spektren Singuletts bei 2.13 ppm zu vermerken, welche durch im Lösungsmittel enthaltenes Wasser hervorgerufen wurden. Singuletts für Tetramethylsilan (**50**) zeigten sich in beiden Spektren bei

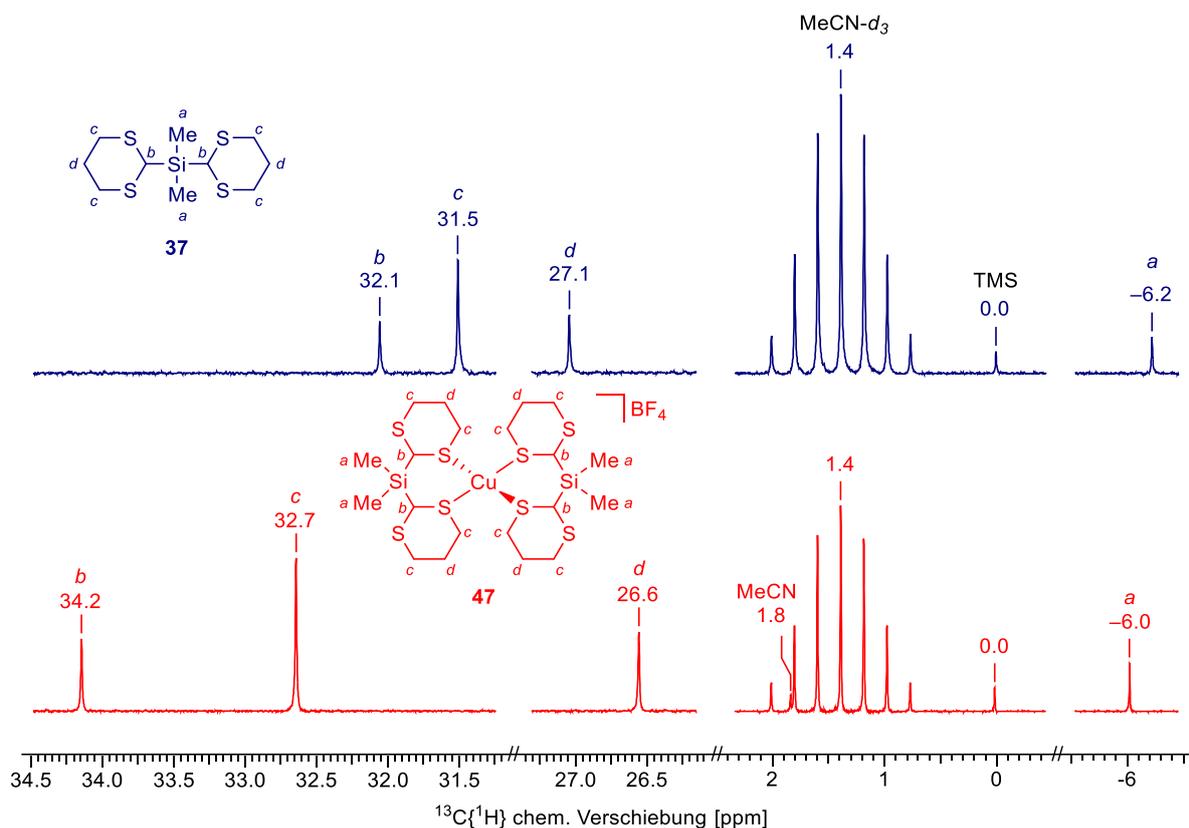
## 1,3-Dithiane

0.00 ppm. Für beide Spektren konnte durch Integration gezeigt werden, dass **50** nicht äquimolar (Integralwert kleiner als theoretischer Wert) zum Liganden bzw. Komplex hinzugegeben wurde (relevant für  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Spektren). Die Methyl-Gruppen des freien Liganden erzeugten ein Singulett bei 0.21 ppm, welches als Referenz der Integration verwendet wurde. Durch die Komplexierung verschob sich das Signal um 0.06 ppm ins Tieffeld; es wurde eine Verschiebung hin zu 0.27 ppm beobachtet (in Abbildung 2-21 mit *a* markiert). Die diastereotopen Ringprotonen in 4-, 6- und 5-Position zeigten sowohl im freien Liganden als auch im Komplex nicht-aufgelöste Multipletts. Den Protonen in 5-Position der Dithian-Substituenten konnten mit Hilfe eines HSQC-Experiments die beiden Multipletts mit chemischen Verschiebungen von 1.82–1.92 und 2.08–2.12 ppm zugeordnet werden. Für das erste konnte ein Integralwert von



**Abbildung 2-21:** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -Spektren von Lösung 2 (rot, Komplex **47**) und Lösung 3 (blau, Ligand **37**). In grau sind die Integralwerte angegeben. Messfrequenz 400 MHz.

näherungsweise zwei Protonen erhalten werden. Das zweite, weiter Hochfeld verschobene überlagerte teilweise mit dem Wasser-Signal, sodass ein zu hoher Integralwert (ca. drei Protonen) bestimmt wurde. Beide Multipletts verschoben sich durch die Komplexierung der Kupfer(I)-Spezies ins Hochfeld. Im Komplex zeigten sich chemische Verschiebungen von 1.97–2.05 und 2.16–2.23 ppm. Im Komplex überlagerte nun das erste Multiplett geringfügig mit dem Signal für das freiwerdende nicht-deuterierte Acetonitril. Dennoch konnten für beide stimmige Integrale von annäherungsweise vier Protonen erhalten werden (in Abbildung 2-21 mit *d* markiert). Die diastereotopen Ringprotonen in 4- und 6-Position erzeugten ebenfalls nicht-aufgelöste Multipletts bei 2.69–2.74 und 2.88–2.95 ppm (freier Ligand), sowie 2.58–2.91 und 3.01–3.09 ppm (im Komplex). Die Signale wurden somit auch Tieffeld-verschoben (in Abbildung 2-21 mit *c* markiert). Als letzte auftretende Signale beider Spektren waren Singulett bei 3.98 ppm (freier Ligand) bzw. 4.08 ppm (im Komplex) zu beobachten mit Integralwerten von näherungsweise zwei Protonen (freier Ligand) bzw. vier Protonen (im Komplex). Die Signale konnten dem Proton der 1-Position zugeordnet werden (in Abbildung 2-21 mit *b* markiert).



**Abbildung 2-22:** Ausschnitte aus den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren von Komplex **47** (Lösung 2, rot) und Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) (Lösung 3, blau). Messfrequenz 101 MHz.

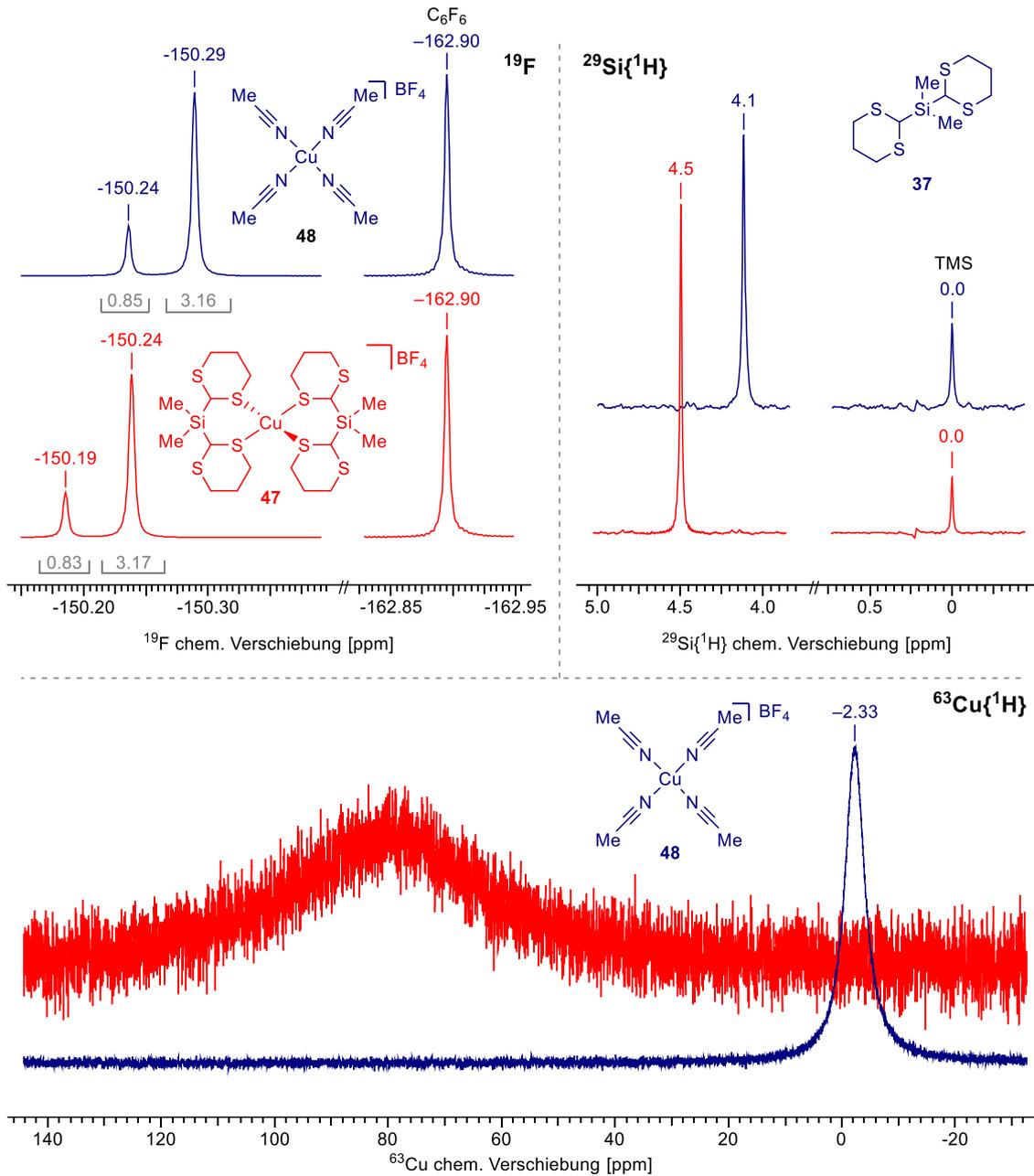
Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren des freien Liganden und der Komplex-Lösung wurden auf das Septett der deuterierten Acetonitrils (Methyl-Gruppe des Acetonitrils) mit einer chemischen Verschiebung von 1.4 ppm referenziert. In beiden Spektren waren je ein Singulett bei 0.0 ppm für das zugegebene Tetramethylsilan zu erkennen. In der Komplex-Lösung zeigte sich ein Singulett bei

1.8 ppm für das freiwerdende nicht-deuterte Acetonitril, welches in das Septett des deuterten Signal fiel. Wie bereits erwähnt, konnte kein Signal für das Hexafluorbenzol beobachtet werden. Die Methyl-Gruppen des Liganden traten als Hochfeld-verschobenste Signale mit chemischen Verschiebungen von  $-6.2$  ppm (freier Ligand) und  $-6.0$  ppm (im Komplex) auf. Das Signal wird somit durch die Komplexierung wieder leicht ins Tieffeld verschoben (in Abbildung 2-22 mit *a* markiert). Das  $\text{CH}_2$ -Fragment in 5-Position der 1,3-Dithian-Substituenten zeigte als einziges Signal eine Hochfeldverschiebung,  $27.1$  ppm (freier Ligand) und  $26.6$  ppm (im Komplex) durch die Bildung von Komplex **47**. Die Kohlenstoffe, die direkt an die Schwefel-Atome gebunden sind, zeigten die größte Tieffeld-Verschiebung. Die  $\text{CH}_2$ -Fragmente in 4- und 6-Positionen wiesen Singulets bei  $31.5$  ppm (freier Ligand) und  $32.7$  ppm (im Komplex), die  $\text{CH}$ -Fragmente in 1-Position Singulets bei  $32.1$  ppm (freier Ligand) und  $34.2$  ppm (im Komplex) auf (in Abbildung 2-22 mit *c* bzw. *b* markiert). Da weder für die Methyl-Gruppen noch die  $\text{CH}_2$ -Fragmente der 4- und 6-Position ein zusätzliches Signal erhalten wurde, kann vermutet werden, dass die koordinative Bindung dynamisch dissoziieren, der Ligand rotieren und neu binden kann, mit Geschwindigkeitsraten unterhalb der NMR-Zeitskala.

Die  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  und  $^{63}\text{Cu}\{^1\text{H}\}$ -Spektren für die Komplexierung sowie für die freien Spezies (Ligand oder  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ ) sind zusammen in Abbildung 2-23 aufgetragen. Die  $^{19}\text{F}$ -Spektren wurden intern auf das hinzugegebene Hexafluorbenzol mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta_{\text{F}} = -162.90$  ppm referenziert. Im Edukt-Spektrum zeigten sich zwei nah beieinander liegende Signale bei  $-150.24$  und  $-150.29$  ppm mit einem Integralverhältnis von näherungsweise 1:3. Das Signalmuster konnte ebenfalls für die Messung der Komplex-Lösung erhalten werden, jedoch sind die Signale beide um  $0.05$  ppm leicht Tieffeld verschoben ( $-150.19$  und  $-150.24$  ppm). Wieder zeigte sich ein Integralverhältnis von näherungsweise 1:3. Der Grund, warum zwei Signale erhalten wurden ist vermutlich in der schwachen Wechselwirkung eines der Fluorid-Substituenten mit dem Kation, wodurch die magnetische Äquivalenz aufgehoben wurde. Eine Kopplung zwischen  $^{19}\text{F}$  und  $^{10/11}\text{B}$  konnte ausgeschlossen werden, da keine Multipllett Struktur vorlag. Für  $^{10}\text{B}$  wäre ein Septett, für  $^{11}\text{B}$  ein Quartett zu erwarten gewesen.

Die  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Spektren des Liganden (Lösung 3) und des Komplexes (Lösung 2) zeigten jeweils zwei Singulets, wobei eins weniger intensiv als das andere war. Wie bereits bei der Diskussion der  $^1\text{H}$ -Spektren erwähnt, war in beiden Lösungen Tetramethylsilan weniger konzentriert als der Ligand bzw. der Komplex. Daher wurde beiden weniger-intensiven Signalen das Tetramethylsilan (**50**) zugeordnet und die Spektren intern referenziert ( $\delta_{\text{Si}} = 0.0$  ppm). Aufgrund dessen war eine Tieffeld-Verschiebung für das Silicium-Atom des Liganden festzustellen. Im freien Liganden wies das Silicium-Atom eine chemische Verschiebung von  $4.1$  ppm auf. Im Komplex konnte das zugehörige Singulett bei  $4.5$  ppm beobachtet werden.

## 1,3-Dithiane



**Abbildung 2-23:** Heterokern NMR-Spektren. Oben links:  $^{19}\text{F}$ -Messungen von **48** (Lösung 1, blau) und Komplex **47** (Lösung 2, rot), beide intern referenziert auf Fluorbenzol ( $\delta_{\text{F}} = -162.9$  ppm), Messfrequenz 377 MHz; oben rechts:  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Messungen von Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, Lösung 3, blau) und Komplex **47** (Lösung 2, rot), beide intern referenziert auf Tetramethylsilan ( $\delta_{\text{Si}} = 0.0$  ppm), Messfrequenz 80 MHz; unten:  $^{63}\text{Cu}\{^1\text{H}\}$ -Messungen von **48** (Lösung 1, blau) und Komplex **47** (Lösung 2, rot), extern referenziert, Messfrequenz 106 MHz.

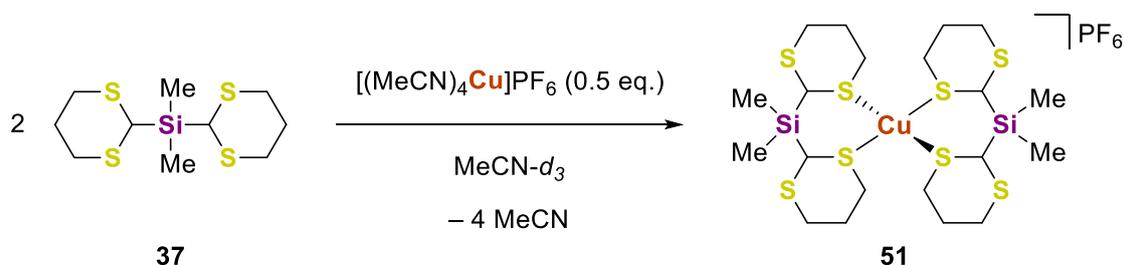
Das  $^{63}\text{Cu}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum des Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-tetrafluorborat (**48**) zeigte ein gut erkennbares, leicht verbreitertes Signal mit einer chemischen Verschiebung von  $-2.33$  ppm. Für die Lösung der Komplexbildung zeigte sich verglichen dazu ein stark verbreitertes und zudem wenig intensives Signal. Es konnte daher keine eindeutige chemische Verschiebung für **47** bestimmt werden. Jedoch konnte gezeigt werden, dass das Signal vom Edukt ausgehend durch die Bildung des Komplexes eindeutig Tieffeld-verschoben wird. Das Signal von **47** lag im Bereich von 50–100 ppm, was eine Verschiebung von ungefähr  $+(50-100)$  ppm bedeutete.

Als Vergleich wurden Einkristalle von **47** in Acetonitril- $d_3$  gelöst und Hexafluorbenzol (**49**) sowie Tetramethylsilan (**50**) hinzugegeben. Für experimentelle Details siehe Abschnitt 7.3.2.1. Ein graphischer Vergleich aller gemessenen Spektren zwischen der hier durchgeführten Komplexierung und denen der wieder gelösten kristallinen Probe ist im Anhang in Abbildung 10-10 beigefügt. Insgesamt kann gesagt werden, dass für beide Proben alle Spektren eine gute Übereinstimmung zeigten. Die Probe, in der Kristalle von Komplex **47** im NMR-Lösungsmittel gelöst wurden zeigte im  $^1\text{H}$ -Spektrum ein wenig intensives Signal für Aceton, dem Lösungsmittel der Kristallisation. Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Messungen wiesen – wenn überhaupt – Unterschiede für die chemischen Verschiebungen von  $\leq 0.1$  ppm auf. Wieder konnte im  $^{63}\text{Cu}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum nur ein sehr breites und wenig intensives Signal ausgemacht werden, welches jedoch im gleichen Bereich von ca. 50–100 ppm lag.

Werden alle aufgenommenen Spektren zusammen betrachtet, so ist eine Komplexierung des Kupfer(I)-Zentrums durch Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) sehr wahrscheinlich. Auf Grundlage der Integralwerte des  $^1\text{H}$ -Spektrums kann zwar ein  $\text{ML}_2$ -Komplex nicht eindeutig nachgewiesen werden, jedoch ist dies unter Einbezug der Festkörperstruktur von **47** wahrscheinlich.

### 2.5.2.3.3 Komplexierung von Kupfer(I)-hexafluorophosphat in Lösung

Es konnte gezeigt werden, dass Untersuchungen der Komplexbildung mittels NMR-Spektroskopie für das System anwendbar sind. Daher sollte im nächsten Schritt die Komplexbildung des Hexafluorophosphat-Komplex **51** untersucht werden.



**Schema 2-10:** Synthese des Hexafluorophosphat-Komplexes **51**.

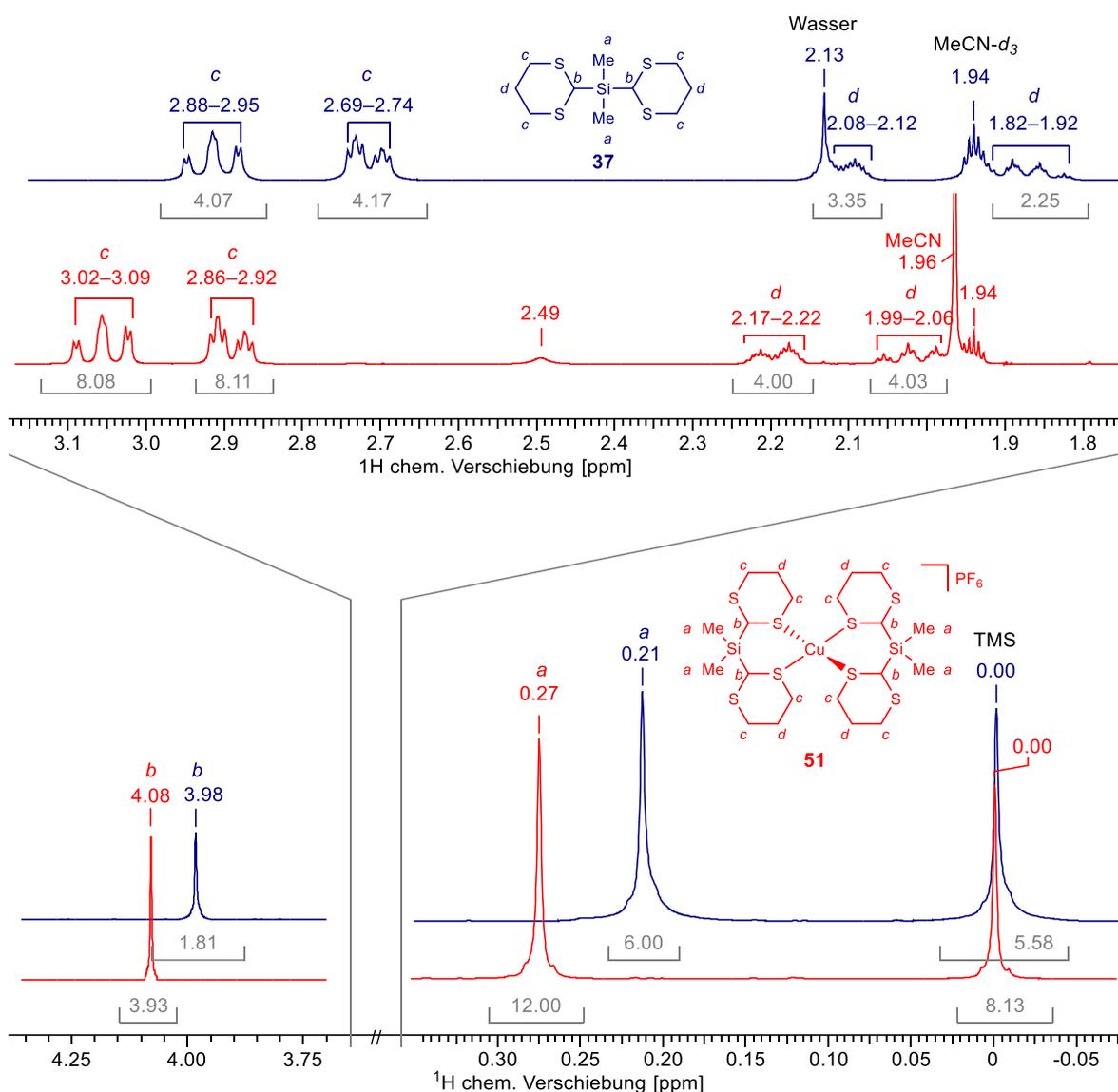
Es wurden wieder drei Lösungen hergestellt und mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie analysiert:

1. Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat (**52**) und Hexafluorbenzol (**49**) in Acetonitril- $d_3$ ,
2. **37** und **52** im Verhältnis 2:1, sowie **49** und **50** in Acetonitril- $d_3$ ,
3. Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) und Tetramethylsilan (**50**) in Acetonitril- $d_3$  (selbe Lösung wie **47**).

## 1,3-Dithiane

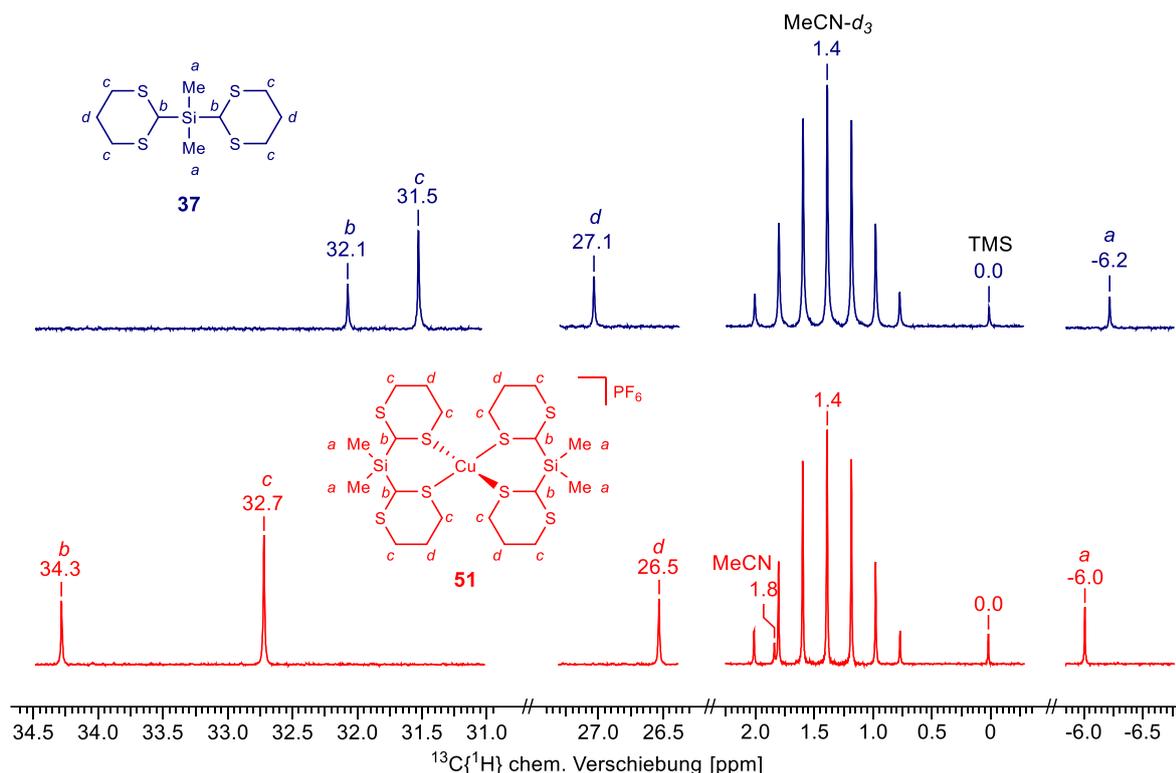
Ähnlich wie zuvor wurden folgende Messungen durchgeführt:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  und  $^{63}\text{Cu}\{^1\text{H}\}$ , so für Lösung 1,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  und  $^{63}\text{Cu}\{^1\text{H}\}$  für Lösung 2 und dieselben Messungen für Lösung 3. Für experimentell Details siehe Abschnitt 7.4.2. Analog zum Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-tetrafluorborat (**48**) zeigten die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren vom Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat (**52**) (Lösung 1) gleiche Signalsätze und werden daher nicht nochmal im Detail beschrieben.

Abbildung 2-24 zeigt die relevanten Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -Spektren für den Vergleich des freien Liganden mit der Lösung des Komplexes. Die chemischen Verschiebungen der Tetrafluorborat- und der Hexafluorophosphat-Komplexierungen sind so gut wie deckungsgleich, abgesehen von einem wenig intensiven, sehr breitem Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 2.49 ppm für **51**. Für die Hexafluorophosphat-Komplexierung wird auf Grund der Ähnlichkeit



**Abbildung 2-24:** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -Spektren von Lösung 2 (rot, Komplex **51**) und Lösung 3 (blau, Ligand **37**). In grau sind die Integralwerte angegeben. Messfrequenz 400 MHz.

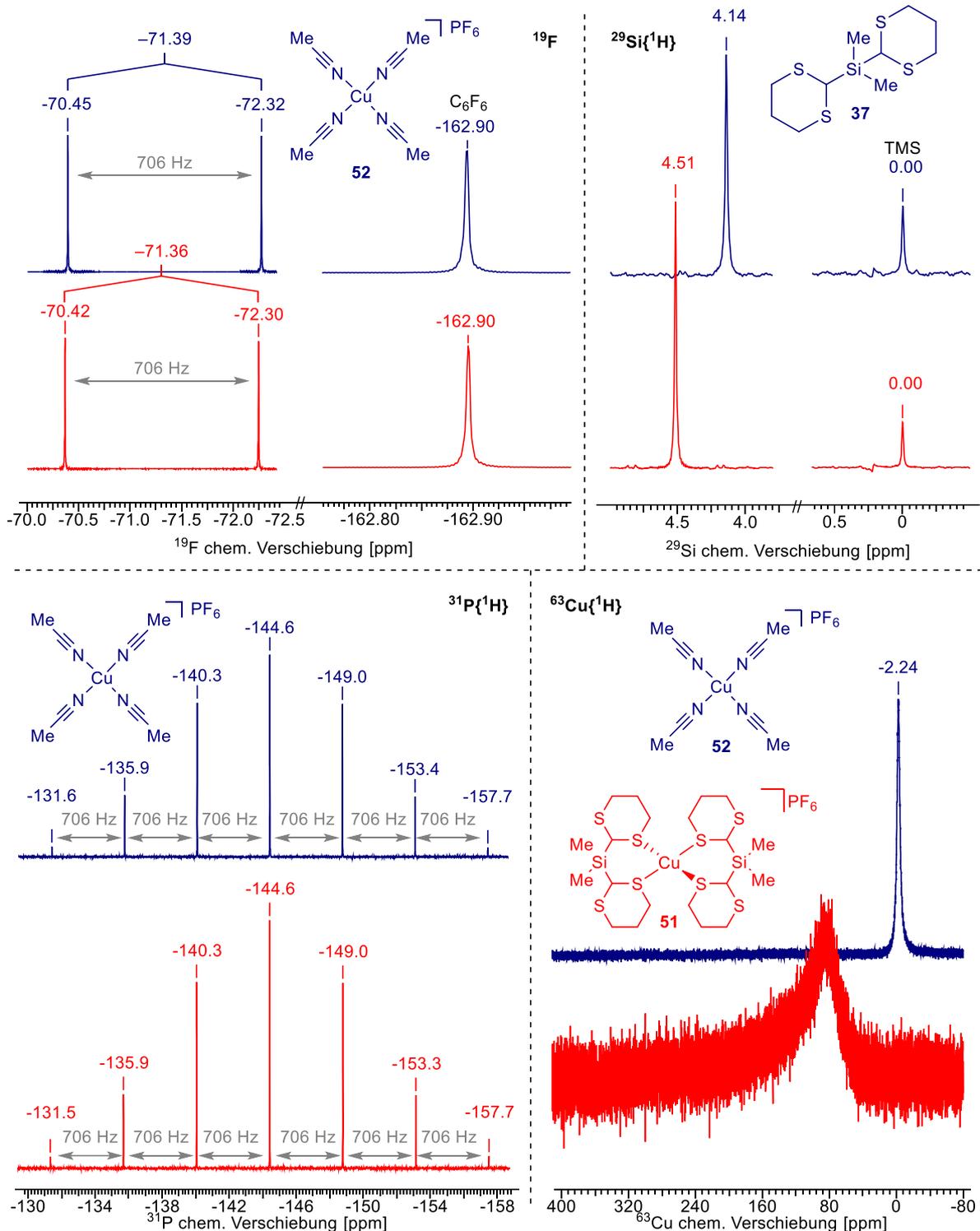
zur Komplexierung zuvor nicht erneut im Detail auf die Verschiebungen eingegangen. Allgemein soll gesagt sein, dass alle Signale im  $^1\text{H}$ -Spektrum ins Tieffeld verschoben wurden. Abbildung 2-25 zeigt die relevanten Ausschnitte der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren des freien Liganden Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) und der Lösung der Komplexierung. Wieder sind die Spektren deckungsgleich mit denen der Tetrafluoroborat-Komplexierung zuvor. Alle Signale, abgesehen von dem Signal für die Methylen-Gruppe in 5-Position der 1,3-Dithian-Substituenten, wurden durch die Komplexierung der Kupfer(I)-Spezies ins Tieffeld verschoben. Das  $\text{CH}_2$ -Fragment in 5-Position wird, analog zum Tetrafluoroborat-Komplex leicht Hochfeld verschoben.



**Abbildung 2-25:** Ausschnitte aus den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren vom Komplex **51** (Lösung 2, rot) und Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, Lösung 3, blau). Messfrequenz 101 MHz.

In Abbildung 2-26 sind die Heterokern-NMR Experimente zusammen aufgetragen. Für die  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{63}\text{Cu}\{^1\text{H}\}$ -Spektren zeichnete sich dasselbe Bild ab, wie es schon für die Tetrafluoroborat-Komplexierung beobachtet wurde. Das Silicium-Signal für den Komplex **52** zeigte denselben Shift, wie die Tetrafluoroborat-Komplexierung zuvor. Das Kupfer-Signal Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-tetrafluorophosphat (**52**) wies eine chemische Verschiebung von  $-2.24$  ppm auf, für das Tetrafluoroborat-Edukt ergab sich zuvor  $-2.33$  ppm. Vermutlich war der Unterschied durch das Fehlen eines internen Standards verursacht. Das Spektrum der Komplexierung zeigte wieder eine signifikante Verschiebung ins Tieffeld, wobei das Signal erneut sehr gering intensiv und sehr breit auftrat, sodass nur ein ungefährender Bereich bestimmt werden konnte. Das Signal wurde erneut um ca. 50–100 ppm verschoben, sodass ein vergleichbarer Bereich zum Tetrafluoroborat-Komplex **47** erhalten wurde.

## 1,3-Dithiane



**Abbildung 2-26:** Heterokern NMR-Spektren. Oben links:  $^{19}\text{F}$ -Messungen von **52** (Lösung 1, blau) und Komplex **51** (Lösung 2, rot), beide intern referenziert auf Fluorbenzol ( $\delta_{\text{F}} = -162.9$  ppm), Messfrequenz 377 MHz; oben rechts:  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Messung von **37** (Lösung 3, blau) und Komplex **51** (Lösung 2, rot), beide intern referenziert auf Tetramethylsilan ( $\delta_{\text{Si}} = 0.0$  ppm), Messfrequenz 80 MHz; unten links:  $^{31}\text{P}$ -Messungen von **52** (Lösung 1, blau) und Komplex **51** (Lösung 2, rot), extern referenziert, Messfrequenz 162 MHz; unten rechts:  $^{63}\text{Cu}$ -Messungen von **52** (Lösung 1, blau) und Komplex **51** (Lösung 2, rot), extern referenziert, Messfrequenz 106 MHz.

Das  $^{19}\text{F}$ -Spektrum des Hexafluorophosphat-Edukts und der Komplexbildung unterscheiden sich zum Tetrafluoroborat-Analogon signifikant. Alle Spektren wurden auf Hexafluorbenzol ( $\delta_{\text{F}} = -162.9$  ppm) intern referenziert. Anders als das **48** zeigte sich für **52** kein zusätzliches

Fluor-Signal. Es konnte ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von  $-71.39$  ppm für das Edukt und von  $-71.36$  ppm für Komplex **51** ermittelt werden. Beide wiesen eine Kopplungskonstante von  $J_{PF} = 706$  Hz auf, die durch die Kopplung von  $^{19}\text{F}/^{31}\text{P}$  hervorgerufen wurde. Die marginale Verschiebung nach Komplexierung des Liganden ist vermutlich durch die Polaritätsunterschiede der Lösungen hervorgerufen worden. Das Hexafluorophosphat interagiert sehr wahrscheinlich nicht mit dem kationischen Teil des Komplexes.

In den aufgenommenen  $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren zeigte sich ein zum  $^{19}\text{F}$ -Spektrum stimmiges Bild. Sowohl für das Edukt als auch für die Lösung der Komplexierung wurde ein Septett mit einer chemischen Verschiebung von  $-144.6$  ppm erhalten. Ebenfalls konnte in beiden Spektren die oben genannte Kopplungskonstante der  $^{19}\text{F}/^{31}\text{P}$ -Kopplung von  $706$  Hz beobachtet werden. Eine signifikante Verschiebung war nicht auszumachen.

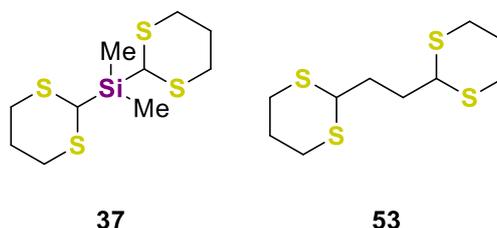
Es konnte erstmals der einkernige Kupfer(I)-Komplex **47** synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden. In der Festkörperstruktur von **47** konnte keine Wechselwirkung vom Tetrafluoroborat und dem Komplexation nachgewiesen werden. Versuche einen vergleichbaren Hexafluorophosphat-Komplex zu kristallisieren war nicht erfolgreich.

Anhand von **47** konnte zunächst die Nachweismethode über die NMR-Spektroskopie evaluiert und anschließend auf das Hexafluorophosphat-Analogon **51** übertragen werden. Für beide Systeme konnte durch Verschiebungen entlang der ppm-Skala die Komplexierung der Kupfer(I)-Spezies durch den Liganden nachgewiesen werden.

## 2.5.2.4 Kupfer(I)-/Gruppe 12 Übergangsmetall-Halogenid Komplexierungen mit Bis-(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**)

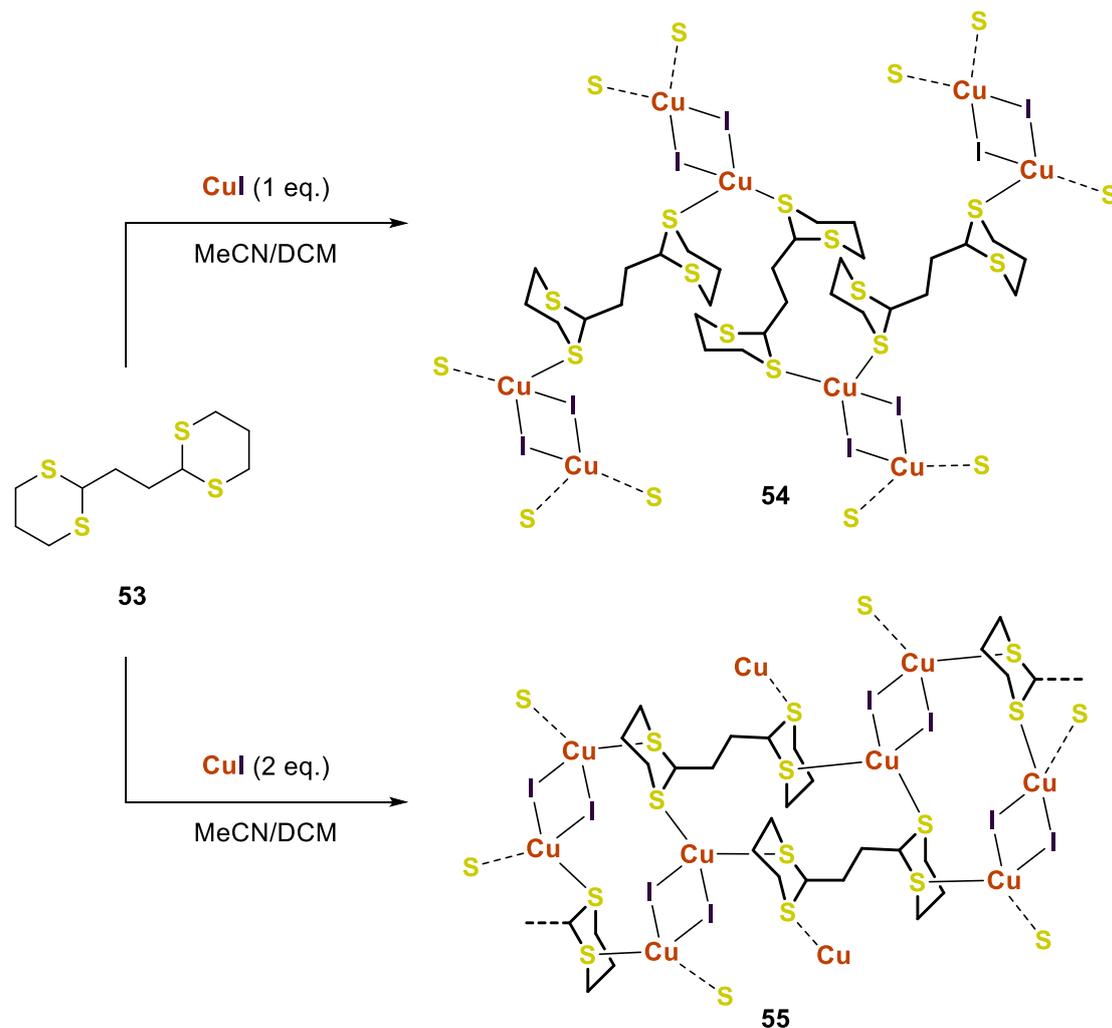
### 2.5.2.4.1 Literaturbekannte bimetallische Komplexe

Die eigenen Kooperationspartner *Prof. Dr. Lydie Viau* und *Prof. Dr. Michael Knorr*, sowie ihre Mitarbeiter untersuchten mit 1,2-Bis(1,3-dithian-2-yl)ethan (**53**) einen verwandten Liganden zu dem hier verwendeten Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) (vgl. Abbildung 2-27).<sup>[32]</sup> Beide verfügen über zwei 1,3-Dithian-Substituenten und sind somit tetradentate Liganden. Der bislang thematisierte Ligand **37** ist um eine Atomeinheit verkürzt und weist anstelle von Kohlenstoff ein Silicium-Atom als Verknüpfungspunkt auf.



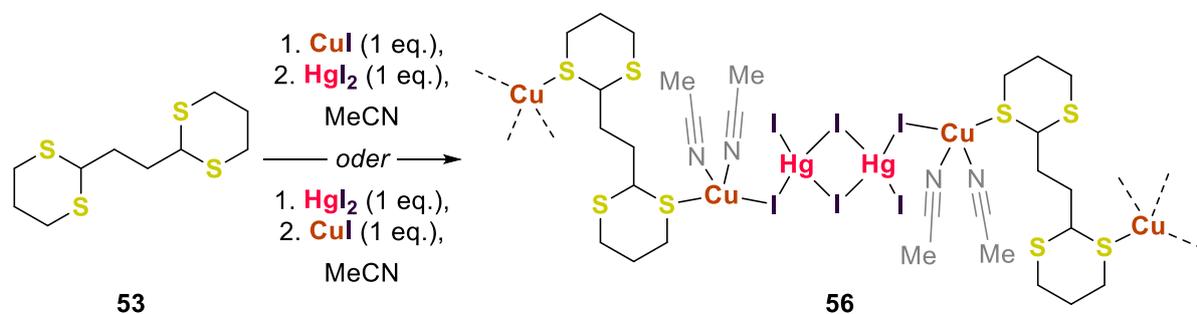
**Abbildung 2-27:** Verwandtschaft der verwendeten Liganden: **37** kann als Si-Analog und um eine Atomeinheit verkürztes Derivat vom 1,2-Bis(1,3-dithian-2-yl)ethan (**53**) angesehen werden.<sup>[32]</sup>

In ihren Untersuchungen setzten sie **53** in Komplexierungen mit den Kupfer(I)-halogeniden ein. Dabei legten sie während ihrer Untersuchungen den Fokus erneut auf die Abhängigkeit von den Initialbedingungen auf die entstehenden Komplexe. Unter anderem konnten sie beim Einsatz von einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 von **53** zu Kupfer(I)-iodid das zweidimensionale Koordinationspolymer **54** synthetisieren. In diesem trat **53** als verbrückender Ligand auf. Dimere  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2]$ -Einheiten wurden miteinander verknüpft, in dem der Ligand mit einer Schwefel-Funktionalität eines jeden 1,3-Dithian-Substituenten koordinierte. Die Hälfte der Koordinationsstellen blieb somit frei. Anders, wenn die doppelte Menge Kupfer(I)-iodid eingesetzt wurde. Wieder bildete sich ein zweidimensionales Koordinationspolymer, in dem centrosymmetrische  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2]$ -Einheiten miteinander verbrückt wurden, jedoch gingen in **55** alle vier Thioether-Gruppen koordinative Bindungen mit Kupfer(I)-Zentren ein (vgl. Schema 2-11).<sup>[32]</sup>



**Schema 2-11:** Synthese der Koordinationspolymere **54** und **55** durch die Reaktion von 1,2-Bis(1,3-dithian-2-yl)ethan (**53**) als Ligand mit Kupfer(I)-iodid in verschiedenen Stoffmengenverhältnissen.<sup>[32]</sup>

Die Zugänglichkeit aller Thioether-Funktionen veranlasste die Autoren zur Überlegung, ob die freien Koordinationsstellen in **54** verwendet werden können, um weitere Übergangsmetall-Koordinationen einzugehen. Dies untersuchten sie, indem sie **54** mit einem Äquivalent Quecksilber(II)-iodid in Acetonitril umsetzten und erhielten so **56**.



**Schema 2-12:** Synthese des gemischten CuI/HgI<sub>2</sub> Koordinationpolymers **56**.<sup>[32]</sup>

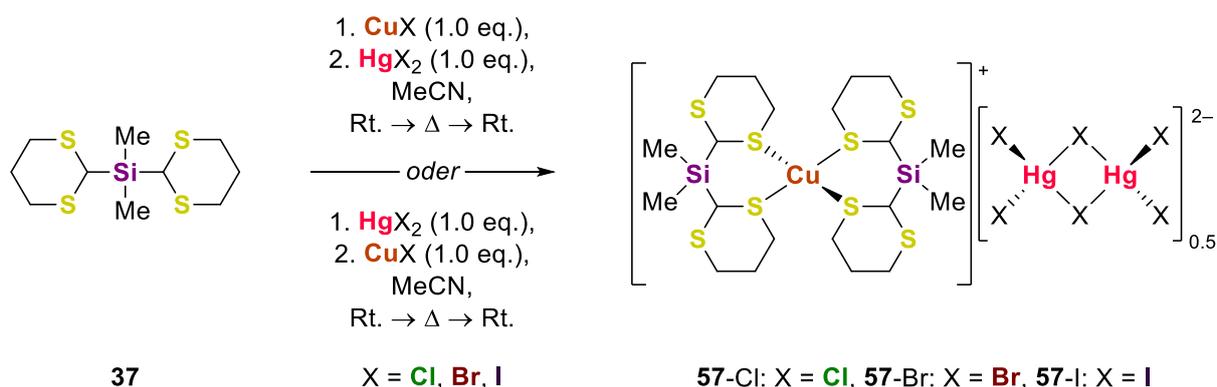
Eine Aufklärung der Struktur im Festkörper zeigte, dass nicht die freien Koordinationsstellen eine Koordination mit Quecksilber(II)-iodid eingehen, sondern dass formal ein [Hg<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-I)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>]-

Fragment in das centrosymmetrische  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2]$ -Motiv insertierte. Anders betrachtet bildete sich ein dimeres  $[\text{HgI}_3]_2^{2-}$ , an dessen terminale Iodide an beiden Enden zwei Kupfer(I)-Zentren anlagerten. Diese wurden wiederum durch ein Molekül von **53** koordiniert und es bildete sich ein eindimensionales Koordinationspolymer. An den Kupfer(I)-Atomen wurden durch diese Insertion zwei Koordinationsstellen frei, welche dann von Lösungsmittel-Molekülen besetzt wurden.<sup>[32]</sup> Allgemein bilden Quecksilber(II)-halogenide häufig dimere, oder sogar oligomere/polymere Anionen aus, wenn Überschüsse der Halogenide zugänglich sind.<sup>[37]</sup> Ein Kontroll-experiment ergab den selben Komplex, in dem der Ligand zuerst mit einem Äquivalent Quecksilber(II)-iodid und anschließend mit Kupfer(I)-iodid umgesetzt wurde.<sup>[32]</sup>

#### 2.5.2.4.2 Synthese und Strukturaufklärung im Festkörper der bimetallichen Komplexe

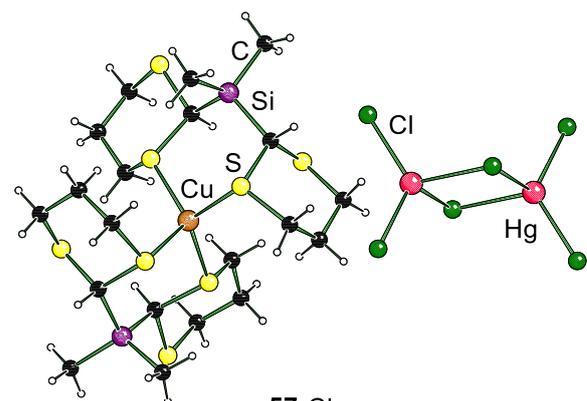
##### Bimetalliche CuX/HgX<sub>2</sub>-Komplexe

Ausgehend von diesen Ergebnissen sollte untersucht werden, ob die centrosymmetrischen Kupfer(I)-halogenid Komplex **40** ein vergleichbares Verhalten zeigen würden. Dazu wurde Bis-(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) zunächst mit einem Äquivalent Kupfer(I)-halogenid bei Raumtemperatur in Acetonitril umgesetzt. Wie zuvor konnte in Abhängigkeit des Kupfer(I)-halogenids die Bildung eines weißen Feststoffs von **40** innerhalb weniger Minuten bis zwei Stunden beobachtet werden. Zu den Suspensionen wurde dann ein Äquivalent des entsprechenden Quecksilber(II)-halogenids hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei für die Chlorid- und Iodid-haltigen Mischungen eine Farbänderung von weiß zu blau (Chlorid) und weiß zu gelb (Iodid) zu beobachten war. Der Feststoff der Bromid-haltigen Reaktion zeigte keine Veränderung und blieb weiß. Umkristallisationen durch Erhitzen bis zum Reflux in Acetonitril bzw. Butyronitril und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur ergaben Einkristalle von **57-Cl**, **57-Br** und **57-I**.

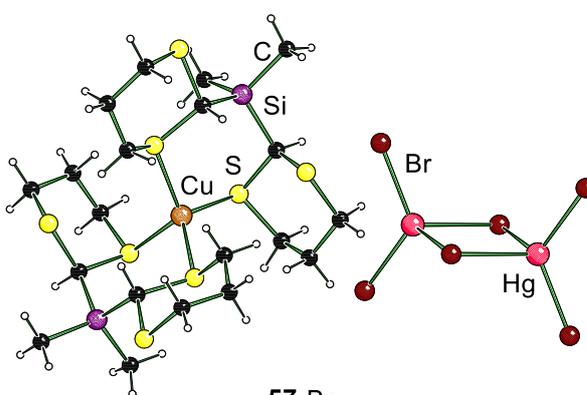
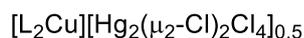


**Schema 2-13:** Synthesen der bimetallichen Kupfer(I)/Quecksilber(II)-halogenid Komplexe **57**.<sup>a</sup>

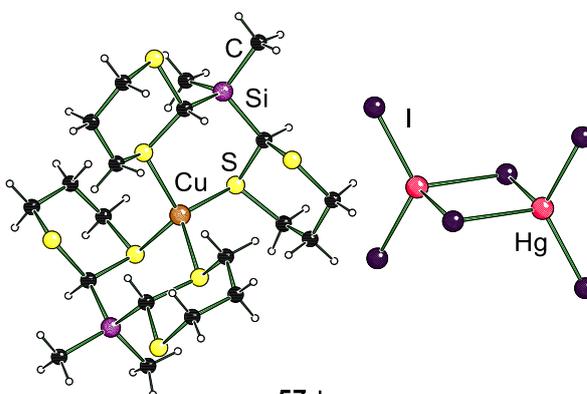
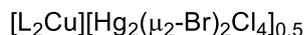
<sup>a</sup> Im Komplex wird die Ladungsneutralität durch die Hälfte  $[\text{HgX}_3]^-$  des Dianions erzielt. Da dies jedoch nicht die im Festkörper vorliegende Struktur des Ions widerspiegelt, wird im Folgenden der abgebildete Formalismus verwendet.



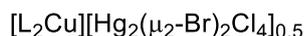
57-Cl



57-Br



57-I



**Abbildung 2-28:** Strukturen im Festkörper der Komplexe **57**. L = Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**). Ein zusätzliches  $[HgX_3]^-$ -Fragment wurde durch Symmetrie erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Gemittelte Cu-S 2.3126 (**57-Cl**), 2.3104 (**57-Br**), 2.3116 (**57-I**), gemittelte Hg-X 2.4557 (**57-Cl**), 2.5801 (**57-Br**), 2.7574 (**57-I**), symmetrieezeugter Hg-X 2.6575(4) (**57-Cl**), 2.7582(3) (**57-Br**), 2.9200(2) (**57-I**).

Die drei Komplexe **57** kristallisierten im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  in Form von farblosen Blöcken (**57-Cl**, **57-I**) bzw. farblosen Plättchen (**57-Br**) aus Acetonitril (**57-Cl**, **57-Br**) oder Butyronitril (**57-I**) beim Abkühlen zurück auf Raumtemperatur.<sup>a</sup> Die asymmetrischen Einheiten enthalten separierte kationische und anionische Fragmente. Der kationische Teil besteht aus einem Kupfer(I)-Zentrum, welches von zwei Ligand Molekülen chelatisiert und so vom anionischen Teil abgeschirmt wird. Das Gegenion ist ein  $[HgX_3]^-$ -Fragment. Zwei von diesen lagern sich zusammen und bilden ein dimeres Dianion, in dem die zwei Metallzentren über zwei Halogenide verbrückt werden. Jedes verbrückende Halogenid-Atom bildet einen stärkeren und einen schwächeren Hg-X-Kontakt aus. Die vier verbleibenden Halogenide spannen eine Ebene auf, die orthogonal zum  $[Hg_2(\mu_2-X)_2]$ -Vierring steht. **57-Cl**, **57-Br** und **57-I** sind isostrukturell zueinander. Die Komplexkationen unterscheiden sich in ihren Bindungslängen kaum, und können für alle drei Komplexe als gleich angesehen werden kann. Verglichen mit den centrosymmetrischen Kupfer(I)-halogenid Komplexen **40** (gemittelter Cu-S 2.2843, 2.2923, 2.3065 Å für X = Cl, Br, I) weisen **57** längere Cu-S-Kontakte (gemittelte Cu-S 2.3126, 2.3104, 2.3116 Å für X = Cl, Br, I) auf. Diese befinden sich jedoch in guter Übereinstimmung mit

<sup>a</sup> Die blaue und gelbe Farbe konnte unter dem Mikroskop nicht beobachtet werden.

dem einkernigen Kupfer(I)-tetrafluoroborat Komplex **47** (gemittelte Cu-S 2.3090 Å). Die Verlängerungen der Cu-S-Kontakte in den einkernigen Komplexkationen in **47** und **57** in Relation zu den centrosymmetrischen Komplexen **40** kann durch die Anzahl der koordinativen Kontakte pro Metall-Zentrum erklärt werden. Die Quecksilber(II)-Halogenid-Kontakte nehmen mit zunehmender Ordnungszahl des Halogenids erwartungsgemäß zu. Die Halogenide des Dianions unterscheiden sich in ihren Hg-X-Abständen. Die verbrückenden Halogenide weisen die längsten Metall-Kontakte auf, wobei der Kontakt zum symmetrieeerzeugtem Quecksilber(II)-Atom nochmals länger ist, als der zum in der asymmetrischen Einheit enthaltenen Quecksilber. Die nicht-verbrückenden, über dem Vierring-stehenden Halogenide zeigen die kürzesten Hg-X-Kontakte auf. Für genauere Angaben der Bindungslängen siehe Tabelle 2-3. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-7 in Abschnitt 8.3.3 zusammengefasst.

**Tabelle 2-3:** Bindungslängenvergleich für die Kupfer(I)/Quecksilber(II)-halogenid Komplexe **57**.

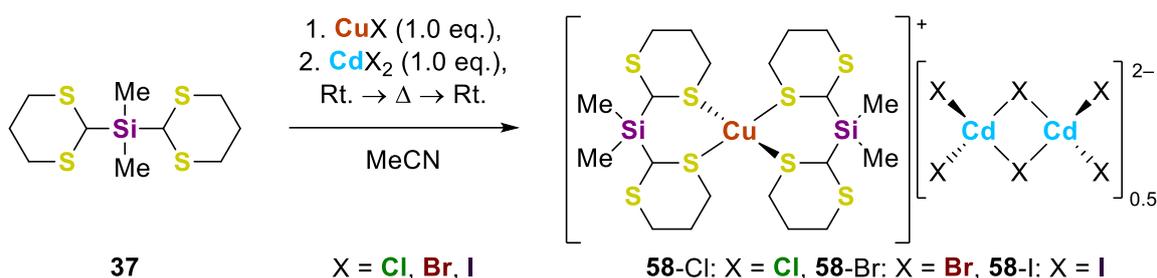
	<b>57</b> -Cl [Å]	<b>57</b> -Br [Å]	<b>57</b> -I [Å]
Cu-S	2.2965(4)	2.2936(6)	2.2956(5)
	2.2988(4)	2.2970(6)	2.2981(6)
	2.3544(4)	2.2989(6)	2.3004(6)
	2.3006(4)	2.3521(6)	2.3523(6)
gemittelte Cu-S	2.3126	2.3104	2.3116
Hg-( $\mu_2$ -X)	2.5677(4)	2.6925(3)	2.8702(2)
Hg <sup>a</sup> -( $\mu_2$ -X)	2.6575(4)	2.7582(3)	2.9200(2)
Hg-X	2.3924(4)	2.5331(3)	2.7122(2)
	2.4071(4)	2.5146(3)	2.6899(2)
gemittelte Hg-X	2.4557	2.5801	2.7574

<sup>a</sup> Durch Symmetrie erzeugtes Atom.

Anders als mit **53** wurden hier keine Koordinationspolymere, sondern molekulare Komplexe erhalten. Zudem trat **37** in allen bislang erhaltenen Komplexen als bidentater Chelatligand auf. **53** hingegen koordinierte in Abhängigkeit auf die eingesetzten Stoffmengenverhältnisse als bi- oder tetradentater verbrückender Ligand. Dies könnte daran liegen, dass mit **37** sechsgliedrige Ringe beim Ausbilden eines Chelatkomplexes entstehen, mit **53** hingegen ein weniger stabiler Siebenring. Der Grund dafür, dass die Quecksilber(II)-halogenide keine Insertion sondern eine Abstraktion des Halogenids bewirken, könnte ebenfalls dadurch bedingt sein. Die Geometrie des Liganden begünstigt die Bildung eines Chelat-Komplexkations. Das Ausbilden eines Koordinationspolymers wäre darüber hinaus entropisch stark benachteiligt. Kontrollexperimente, in denen die Reihenfolge der Übergangsmetallhalogenide vertauscht wurden, ergaben ebenfalls Komplexe **57**.

Bimetallische CuX/CdX<sub>2</sub>-Komplexe

Im nächsten Schritt sollte untersucht werden, ob sich die zweiwertigen Halogenide des Cadmiums vergleichbar zu den Quecksilber(II)-halogeniden verhalten. Wieder wurde Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) zuerst mit einem Äquivalent Kupfer(I)-halogenid in Acetonitril umgesetzt und für ca. 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Zur entstandenen Suspension wurde dann ein Äquivalent des entsprechenden Cadmium(II)-halogenids hinzugegeben und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag konnten die weißen Niederschläge durch Erhitzen bis zum Reflux und langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur umkristallisiert und **58** als Einkristalle erhalten werden.



**Schema 2-14:** Synthesen der bimetallichen Kupfer(I)/Cadmium(II)-halogenid Komplexe **58**.

Die aufgeklärten Festkörperstrukturen sind in Abbildung 2-29 dargestellt. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-8 in Abschnitt 8.3.4 zusammengefasst. Eine Zusammenstellung der beobachteten Bindungslängen ist in Tabelle 2-4 für die Strukturen von **58** zu finden.

**Tabelle 2-4:** Bindungslängenvergleich für die Kupfer(I)/Cadmium(II)-halogenid Komplexe **58**.

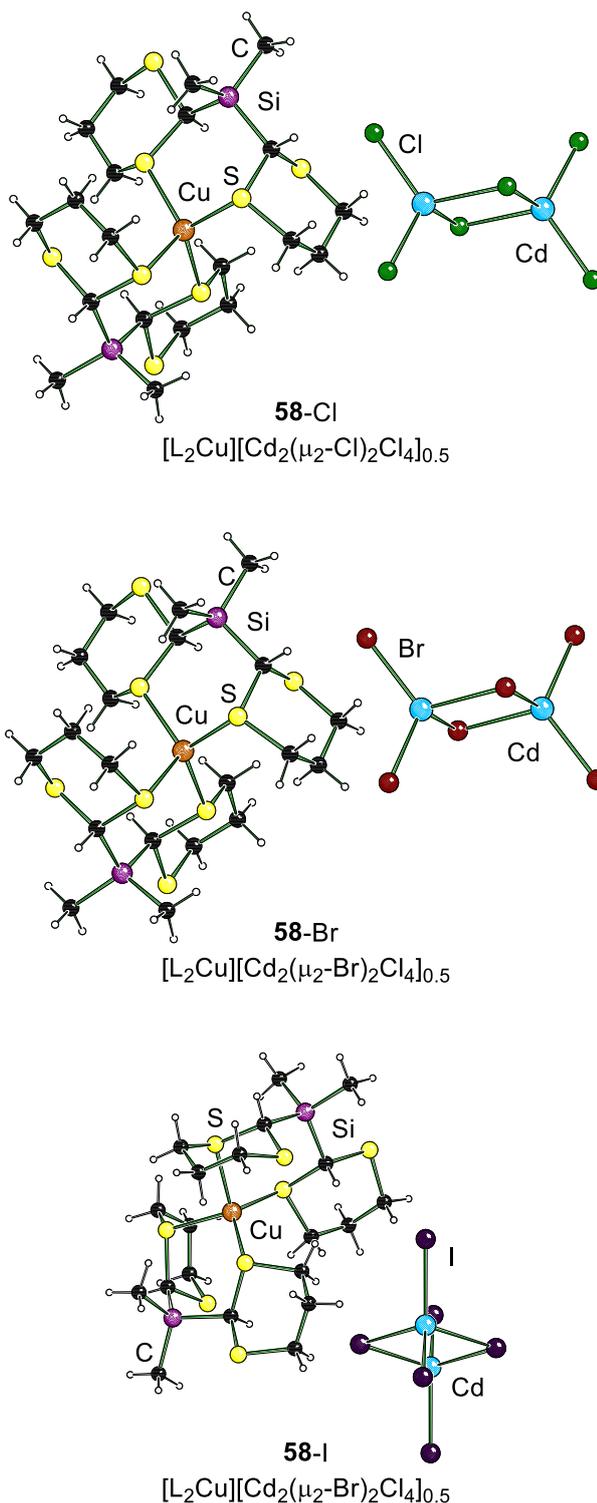
	<b>58-Cl</b> [Å]	<b>58-Br</b> [Å]	<b>58-I</b> [Å]
Cu-S	2.2949(3)	2.2937(5)	2.2954(8)
	2.2971(3)	2.2968(5)	2.2987(8)
	2.2972(3)	2.3489(5)	2.2970(8)
	2.3515(3)	2.2978(5)	2.3484(8)
gemittelte Cu-S	2.3102	2.3093	2.3099
Cd-(μ <sub>2</sub> -X)	2.5294(3)	2.6562(2)	2.8467(4)
Cd <sup>a</sup> -(μ <sub>2</sub> -X)	2.5566(3)	2.6779(2)	2.8604(3)
Cd-X	2.4075(3)	2.5204(3)	2.7208(3)
	2.3971(3)	2.5336(2)	2.7013(4)
gemittelte Cd-X	2.4447	2.5701	2.7563

<sup>a</sup> Durch Symmetrie erzeugtes Atom.

Die drei Komplexe **58** kristallisierten im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  in Form von farblosen Blöcken (**58-Cl**, **58-Br**) bzw. farblosen Nadeln (**58-I**) aus Acetonitril beim Abkühlen zurück auf Raumtemperatur. Wieder ist in der asymmetrischen Einheit ein durch zwei Ligand-Molekülen chelatisiertes Kupfer(I)-Zentrum enthalten, welches nach außen hin

zum Anion, einem Cadmium(II)-trihalogenid, abgeschirmt wird. Das Cadmium(II)-trihalogenid bildet, genau wie die Quecksilber(II)-trihalogenide, ein centrosymmetrisches dimeres  $[\text{Cd}_2(\mu_2\text{-X})_2\text{X}_4]$ -Dianion. Die beiden Cd-Atome werden wieder von zwei verbrückenden Halogeniden miteinander verbunden. Die verbleibenden vier Halogenide spannen eine Ebene auf, die orthogonal zum  $[\text{Cd}_2(\mu_2\text{-X})_2]$ -Motiv steht. Die Strukturen von **58-Cl** und **58-Br** sind zu **57** isostrukturell, **58-I** hingegen nicht. In **57**, **58-Cl** und **58-Br** ist das Dianion so positioniert, dass es in die Umgebung von einem 1,3-Dithian-Substituent kommt und von zwei kationischen Einheiten lose umgeben wird. In **58-I** lagert sich das Dianion zwischen zwei 1,3-Dithian-Substituenten des Komplexations ein. Jedoch werden wieder mehrere kationische Einheiten lose durch das Dianion verbunden.

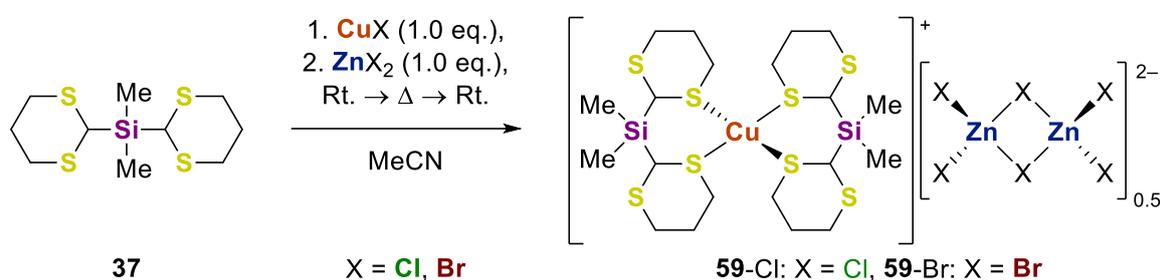
In allen drei Komplexen weist das chelatisierte Kation insgesamt die gleiche Struktur auf, die Längen der Cu-S-Kontakte liegen alle im selben Bereich und zeigen zudem gute Übereinstimmung mit den Strukturen von **57**. In den Dianionen liegen wieder stärkere Cd-X-Kontakte für die nicht-verbrückenden Halogenide vor, als zum verbrückenden Halogenid. Der Cd-X-Kontakt zum symmetrieeerzeugtem Cadmium(II)-Zentrum zeigt darüber hinaus eine nochmals schwächere Bindung. Mit steigender Ordnungszahl nehmen erwartungsgemäß die Längen der Cd-X-Bindungen zu.



**Abbildung 2-29:** Strukturen im Festkörper der Komplexe **58**. L = Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**). Ein zusätzliches  $[\text{CdX}_3]^-$ -Fragment wurde durch Symmetrie erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Gemittelte Cu-S 2.3102 (**58-Cl**), 2.3093 (**58-Br**), 2.3099 (**58-I**), gemittelte Cd-X 2.4447 (**58-Cl**), 2.5701 (**58-Br**), 2.7563 (**58-I**), symmetrieeerzeugter Cd-X 2.5566 (**58-Cl**), 2.6779 (**58-Br**), 2.8604 (**58-I**).

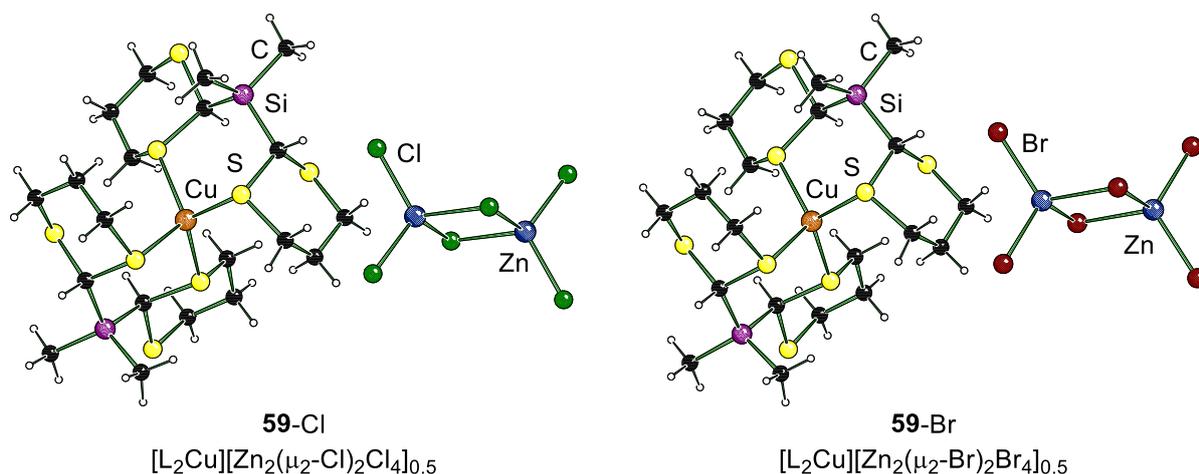
Bimetallische CuX/ZnX<sub>2</sub>-Komplexe

Als letztes untersuchtes Element der Gruppe 12 wurden die Halogenide des Zinks untersucht. Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) wurde mit einem Äquivalent Kupfer(I)-halogenid bei Raumtemperatur in Acetonitril umgesetzt und für ca. eine Stunde gerührt. Zur entstandenen Suspension wurde dann ein Äquivalent des entsprechenden Zink(II)-halogenids zugegeben und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag konnten durch Erhitzen bis zum Reflux und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur für die Chlorid- und Bromid-haltigen Komplexierungen Einkristalle von **59-Cl** und **59-Br** erhalten werden. Für die Iodid-haltige Reaktionslösung gelang es nicht den erhaltenen Feststoff vollständig aufzulösen. Ein Austausch des Lösungsmittels zu den höher siedenden Nitrilen Propio- oder Butyronitril zeigte ebenfalls keine Veränderung.



**Schema 2-15:** Synthesen der bimetallichen Kupfer(I)/Zink(II)-halogenid Komplexe **59**.

Abbildung 2-30 zeigt die Komplexstrukturen im Festkörper von **59-Cl** und **59-Br**. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-9 in Abschnitt 8.3.5 zusammengefasst.



**Abbildung 2-30:** Strukturen im Festkörper der Komplexe **59**. L = Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**). Ein zusätzliches [CdX<sub>3</sub>]-Fragment wurde durch Symmetrie erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Gemittelte Cu–S 2.3089 (**59-Cl**), 2.3113 (**59-Br**), gemittelte Zn–X 2.2590 (**59-Cl**), 2.3954 (**59-Br**), symmetrieezeugter Zn–X 2.3703(6) (**59-Cl**), 2.5052(2) (**59-Br**).

**59** kristallisierten im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  in Form von farblosen Blöcken aus Acetonitril beim Abkühlen zurück auf Raumtemperatur. In den asymmetrischen

### 1,3-Dithiane

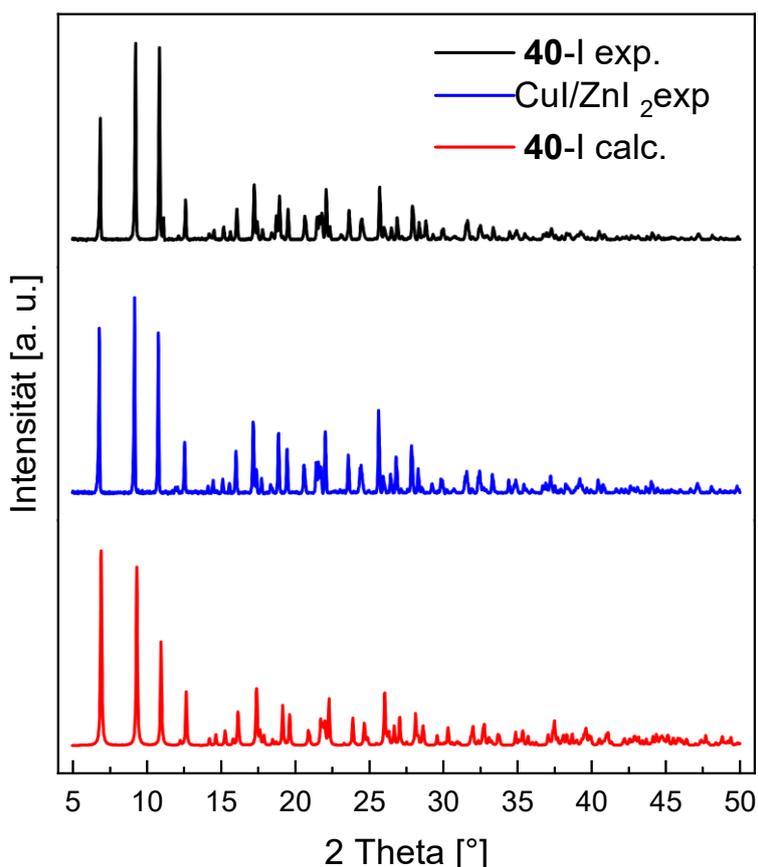
Einheiten sind wieder ein chelatisiertes Kupfer(I)-Komplekation und ein Zink(II)-trihalogenid enthalten. Das Zink(II)-trihalogenid lagert sich zu einem dimeren  $[\text{Zn}_2(\mu_2\text{-X})_2\text{X}_4]$ -Dianion zusammen, welches durch Symmetrie erzeugt werden kann. Das verbrückende Halogenid weist einen schwachen und einen stärkeren Zn-X-Kontakt auf, wobei der schwächere zum symmetrieerzeugtem Zink-Atom ausgebildet wird. Wieder spannen vier Halogenide eine zum  $[\text{Zn}_2(\mu_2\text{-X})_2]$ -Motiv orthogonal stehende Ebene auf. Die Zn-X-Kontakte zu den nicht-verbrückenden Halogeniden weisen kürzere Bindungslängen auf und sind somit stärker. Eine Übersicht der beobachteten Bindungslängen ist in Tabelle 2-5 zu finden.

**Tabelle 2-5:** Vergleich der Bindungslängen für alle Komplexe mit einkernigen Komplekationen.

Komplex	Cu-S [Å]	gemittelte Cu-S [Å]	M-X [Å]	gemittelte M-X [Å]	Symmetrie M-X [Å]
47 CuBF <sub>4</sub>	2.3638(5) 2.2918(5) 2.2941(5) 2.2864(6)	2.3090	-	-	-
59-Cl CuCl/ZnCl <sub>2</sub>	2.2952(6) 2.2934(6) 2.3547(6) 2.2924(6)	2.3089	2.3409(6) 2.2217(7) 2.2143(6)	2.2590	2.3703(6)
59-Br CuBr/ZnBr <sub>2</sub>	2.2946(4) 2.2973(4) 2.2993(4) 2.3541(3)	2.3113	2.4783(2) 2.3486(3) 2.3593(2)	2.3954	2.5052(2)
58-Cl CuCl/CdCl <sub>2</sub>	2.2949(3) 2.2971(3) 2.2972(3) 2.3515(3)	2.3102	2.5294(3) 2.4075(3) 2.3971(3)	2.4447	2.5566(3)
58-Br CuBr/CdBr <sub>2</sub>	2.2937(5) 2.2968(5) 2.3489(5) 2.2978(5)	2.3093	2.6562(2) 2.5204(3) 2.5336(2)	2.5701	2.6779(2)
58-I CuI/CdI <sub>2</sub>	2.2954(8) 2.2987(8) 2.2970(8) 2.3484(8)	2.3099	2.8467(4) 2.7208(3) 2.7013(4)	2.7563	2.8604(3)
57-Cl CuCl/HgCl <sub>2</sub>	2.2965(4) 2.2988(4) 2.3544(4) 2.3006(4)	2.3126	2.5677(4) 2.3924(4) 2.4071(4)	2.4557	2.6575(4)
57-Br CuBr/HgBr <sub>2</sub>	2.2936(6) 2.2970(6) 2.2989(6) 2.3521(6)	2.3104	2.6925(3) 2.5331(3) 2.5146(3)	2.5801	2.7582(3)
57-I CuI/HgI <sub>2</sub>	2.2956(5) 2.2981(6) 2.3004(6) 2.3523(6)	2.3116	2.8702(2) 2.7122(2) 2.6899(2)	2.7574	2.9200(2)

Beim Vergleich aller Komplexstrukturen, die ein einkerniges Kupfer(I)-Komplekxkation beinhalten, fiel auf, dass die Bindungslängen der kationischen Spezies in allen Komplexen sehr ähnlich waren. Dies stimmt mit der chemischen Erwartung überein, da in den neun betrachteten Komplexen die kationische Spezies identisch ist. Zwei Moleküle von **37** chelatisierten ein Kupfer(I)-Atom. Lediglich die anionische Spezies änderte sich. Beginnend von einem klassischen schwach koordinierenden Anion, dem Tetrafluoroborat in **47**, hin zu dimeren Gruppe 12 Halogenid Dianionen in **57–59**. Auf Grund der Ähnlichkeiten der Kation-Spezies kann somit geschlussfolgert werden, dass auch die Dianionen als schwach koordinierenden Anionen auftreten.

Der Feststoff, enthalten im Reaktionsgemisch der Kupfer(I)/Zink(II)-iodid-Komplexierung wurde getrocknet und mittels pulverdiffraktometrischer Analyse in Kooperation mit *Prof. Dr. Lydie Viau* untersucht. Es sollte untersucht werden, ob ein entsprechender Komplex gebildet wurde, dann aber keine geeignete Methode der Kristallisation verwendet wurde. In Abbildung 2-31 ist das erhaltene Pulverdiffraktogramm zusammen mit der Messung des centrosymmetrischen Kupfer(I)-iodid-Komplex **40-I** und einem simulierten Diffraktogramm, berechnet aus der Einkristallstruktur von **40-I** gezeigt.



**Abbildung 2-31:** Pulverdiffraktogramme des Feststoffs aus der CuI/ZnI<sub>2</sub>-Komplexierung mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) als Ligand (blau), als Vergleich das aufgenommene Pulverdiffraktogramm des centrosymmetrischen Kupfer(I)-iodid-Komplex **40-I** (schwarz) und ein simuliertes Diffraktogramm berechnet aus der Einkristallstruktur von **40-I** (rot).

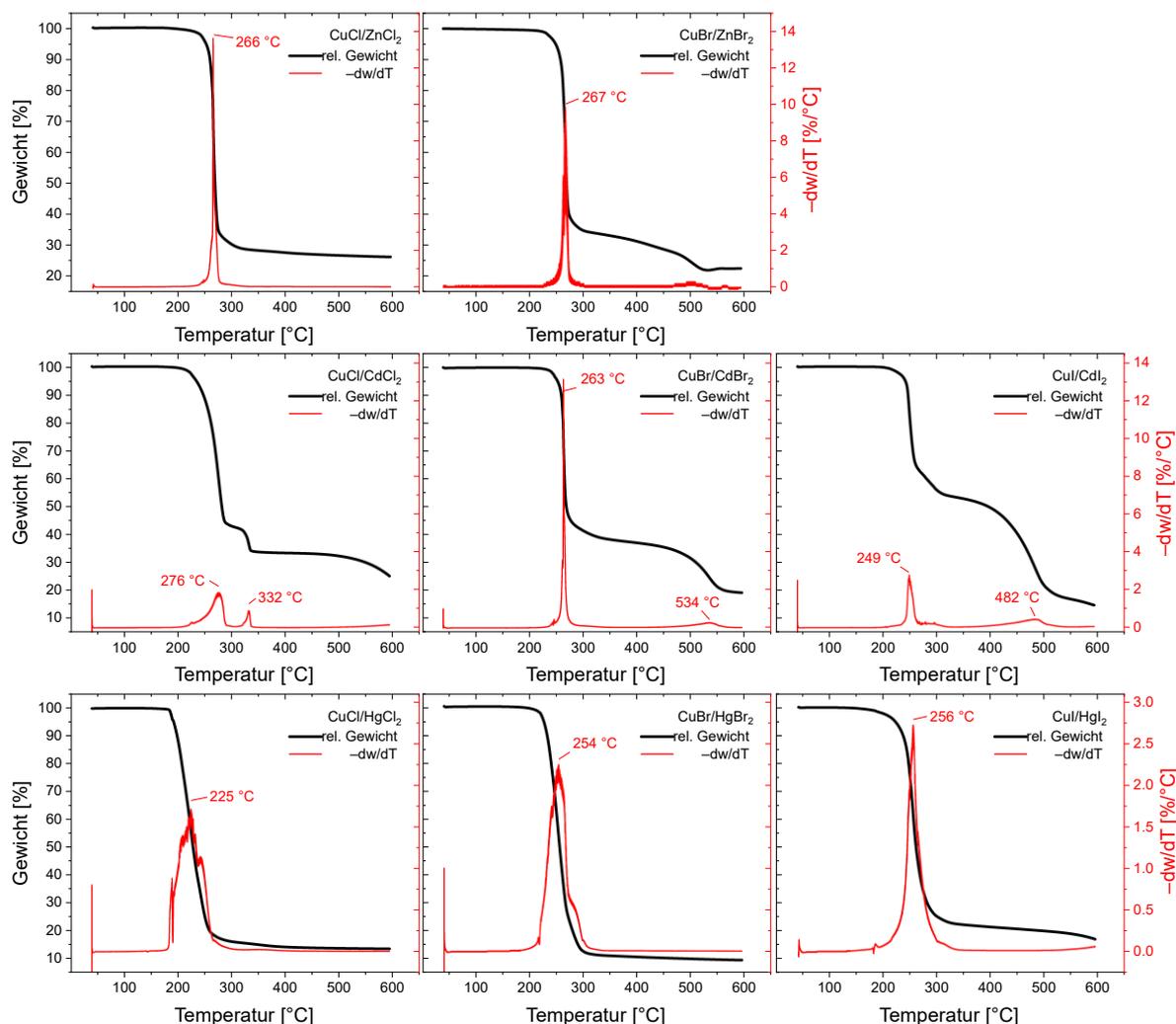
Beim Vergleich der drei Diffraktogramme ist schnell ersichtlich, dass es sich bei allen drei um die gleiche Verbindung handelt. Das Diffraktogramm des Feststoffs, erhalten aus der Kupfer(I)/Zink(II)-iodid Komplexierung mit **37** stimmt sogar noch mehr mit dem simulierten Diffraktogramm überein. Es fehlt der wenig intensive Reflex bei  $11.14^\circ$ . Es wird somit unter den untersuchten Bedingungen kein ionenseparierter, bimetallischer Komplex mit einem Zink(II)-triiodid-Dianion gebildet. Grund dafür könnte in der Struktur von Zink(II)-iodid zu finden sein. Im Zink(II)-iodid lagern sich vier formale tetraedrische Zink(II)-iodide über drei gemeinsame Ecken zu einem Supertetraeder zusammen.<sup>[38]</sup> Zink(II)-bromid tut dies zwar auch, jedoch sind dort die Ionenradien zu ähnlich, sodass eine weniger stabile Konfiguration entsteht.<sup>[39]</sup> Das führt dazu, dass Zink(II)-iodid nicht zugänglich für die Reaktion ist und keine Halogenid-Abstraktion eingehen kann.

Es konnten acht bimetallische, ionenseparierte Komplexe mit einem Kupfer(I)-Komplexkation und  $[M_2(\mu_2-X)_2X_4]$ -Dianionen der Gruppe 12 Elemente erstmals synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden. **57–59** stellen fast die vollständige Reihe der Kupfer(I)- und Gruppe 12(II)-Halogenide dar. Kupfer(I)/Zink(II)-iodid ist die einzige Kombination, für die es nicht möglich war unter den untersuchten Bedingungen einen vergleichbaren Komplex zu synthetisieren. In der Literatur gibt es bis dato keine so umfangreiche Beschreibung der Bildung von Dianionen von den Gruppe 12 Element(II)-halogeniden. Auch wenn die generelle Bildung von solchen Aggregaten nicht unbekannt ist.

Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) unterscheidet sich maßgeblich vom in der Literatur untersuchtem Bis(1,3-dithian-2-yl)ethan (**53**). Der kürzere Silicium-Ligand **37** neigt deutlich zur Bildung von molekularen, diskreten Komplexen, wohingegen **42** Koordinationspolymere begünstigt.

#### 2.5.2.4.3 Thermogravimetrischen Analysen der bimetallischen CuX/MX<sub>2</sub>-Komplexe

Die acht Komplexe **57–59** wurden auf thermische Stabilität hin untersucht mittels thermogravimetrischer Analysen. Untersucht wurde der Temperaturbereich von 40–600 °C. Die Messungen verliefen unter Inertgas-Atmosphäre (N<sub>2</sub>). In Abbildung 2-32 sind die erhaltenen Messergebnisse (Gewichtsabnahme in Relation zur Temperatur) und die daraus bestimmte erste thermische Ableitung des Gewichts graphisch dargestellt.



**Abbildung 2-32:** Thermogravimetrische Analysen für 57–59. Reihe 1 CuX/ZnX<sub>2</sub>, Reihe 2 CuX/CdX<sub>2</sub>, Reihe 3 CuX/HgX<sub>2</sub>, Spalte 1 CuCl/MCl<sub>2</sub>, Spalte 2 CuBr/MBr<sub>2</sub>, Spalte 3 CuI/MI<sub>2</sub>. Die schwarze Spur stellt die aufgenommene relative Gewichtsabnahme in Abhängigkeit der Temperatur dar; in rot ist die erste Ableitung der Gewichtsabnahme dargestellt. Unter Inertgas-Atmosphäre (N<sub>2</sub>) gemessen.

Insgesamt zeigen die Komplexe trotz der Ähnlichkeit in ihrer Struktur kein einheitliches Verhalten. Komplexe, die dieselbe Kombination der Metalle (Kupfer und Gruppe 12 Element) aufweisen zeigen zwar Ähnlichkeiten, jedoch auch signifikante Unterschiede. In Tabelle 2-6 sind die beobachteten Prozesse während der Messungen zusammengefasst.

Komplexe 57 durchlaufen je einen Übergang, in dem ein Großteil des anfänglichen Gewichts verloren gehen. Dabei zeigen die thermischen Ableitungen des Gewichts deutlich breitere Kurven auf, als es beispielsweise für die centrosymmetrischen Kupfer(I)-halogenid Komplexe 40 der Fall war. Das bedeutet, dass der Zerfall der Komplexe langsamer ablief und somit der Temperaturbereich verbreitert wurde. Die Temperaturen, bei denen die maximale Gewichtsabnahmerate vorlag nahm für 57 vom Chlorid- zum Iodid-Komplex hin zu, wobei der Sprung von Chlorid zu Bromid ausgeprägter war als von Bromid zu Iodid. Die beobachteten Gewichtsverluste stimmten nicht mit dem Verlust ganzzahliger Äquivalente des Liganden überein, sodass vermutlich partielle Abbauprodukte entstanden.

Die Zink-haltigen Komplexe **59** wiesen einen ähnlichen Verlauf auf. Beide durchlaufen einen ausgeprägten Übergang, indem der Großteil des Anfangsgewicht aus der Probe entwich. Die Temperaturen, bei denen die Gewichtsabnahme maximal wurde, sind für beide Komplexe nahezu identisch. Für **59-Br** wurde beobachtet, dass nach dem ersten Übergang das Gewicht der Probe weiterhin abnahm und einen wenig ausgeprägten zweiten Übergang durchläuft. Jedoch konnte für diesen kein genauer Bereich ausgemacht werden, da beide Übergänge in einander übergehen. Für beide Komplexe passen die Gewichtsabnahmen nach dem ersten Übergang näherungsweise zum Verlust beider Ligand-Moleküle.

Deutliche Unterschiede konnten für die Cadmium-haltigen Komplexe **58** beobachtet werden. Alle drei durchlaufen zwei Übergänge, in denen das Gewicht der Probe abnahm. Für **58-Cl** und **58-Br** ist der erste Übergang ausgeprägter, für **58-I** der Zweite. Die Temperaturen der maximalen Gewichtsabnahme für den ersten Übergang nahmen vom Chlorid- zum Iodid-Komplex hin ab. Für alle anderen untersuchten Komplexe war ein invertierter Trend zu beobachten. Für **58-Br** und **58-I** passen die Gewichtsverluste nach dem ersten Übergang näherungsweise zum Verlust beider Ligand Moleküle. Für **58-Cl** trifft dies nicht zu, auch der Verlust von nur einem Liganden ist unwahrscheinlich. Der zweite Übergang zeigte sich für **58-Cl** kurz nach dem ersten, für **58-Br** und **58-I** trat dieser erst deutlich später auf. Auch trat der zweite Übergang für **58-Cl** deutlich schärfer auf als die andern beiden. Diese erstreckten sich über einen deutlich weiteren Temperaturbereich.

Tabelle 2-6: Zusammenfassung der thermogravimetrischen Analysen für **57-59**.

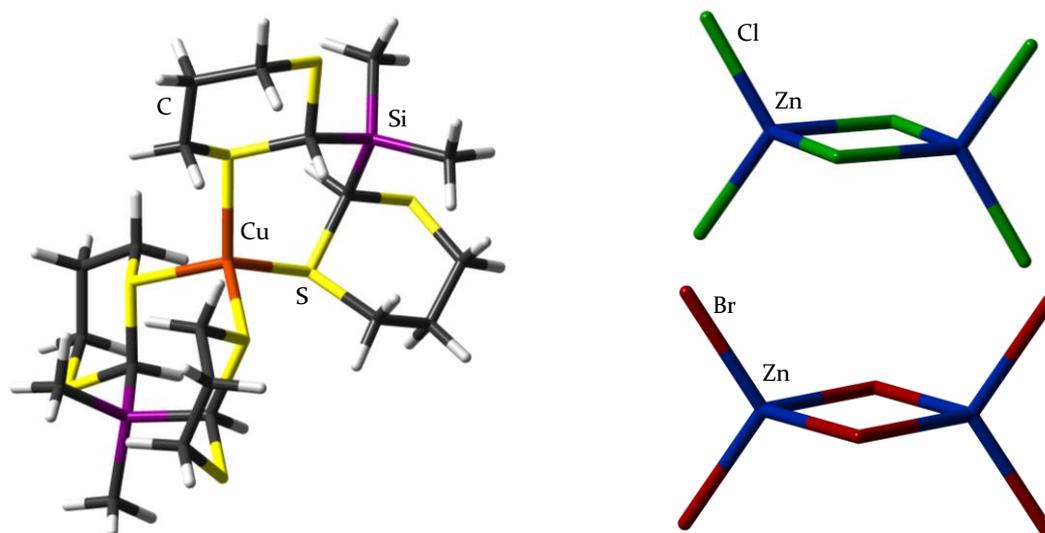
Komplex	Übergang 1 [°C]	$\Delta m$ [%]	Übergang 2 [°C]	$\Delta m$ [%]	$\Delta m$ (bis 600 °C) [%]	Massenanteil Ligand <sup>a</sup> [%]
<b>59-Cl</b> CuCl/ZnCl <sub>2</sub>	228–340, max. 266	ca. -72	–	–	-73.9	35.8, 71.6
<b>59-Br</b> CuBr/ZnBr <sub>2</sub>	223–322, max. 267	ca. -66	–	–	-77.4	30.8, 61.7
<b>58-Cl</b> CuCl/CdCl <sub>2</sub>	215–300, max. 276	ca. -57	315–340, max. 332	ca. -9	-74.8	33.9, 67.8
<b>58-Br</b> CuBr/CdBr <sub>2</sub>	236–345, max. 263	ca. -61	464–575, max. 534	ca. -19	-80.7	29.4, 58.8
<b>58-I</b> CuI/CdI <sub>2</sub>	218–328, max. 249	ca. -46	320–555, max. 482	ca. -36	-82.2	25.8, 51.6
<b>57-Cl</b> CuCl/HgCl <sub>2</sub>	185–305, max. 225	ca. -75	–	–	-86.5	30.8, 61.6
<b>57-Br</b> CuBr/HgBr <sub>2</sub>	210–310, max. 254	ca. -88	–	–	-90.7	27.0, 54.1
<b>57-I</b> CuI/HgI <sub>2</sub>	184–325, max. 256	ca. -77	–	–	-83.0	24.0, 47.9

<sup>a</sup> Der erster Wert steht für den Verlust von einem Ligand Molekül, der zweite Wert für zwei.

## 2.5.2.4.4 Infrarot-Schwingungsspektroskopie

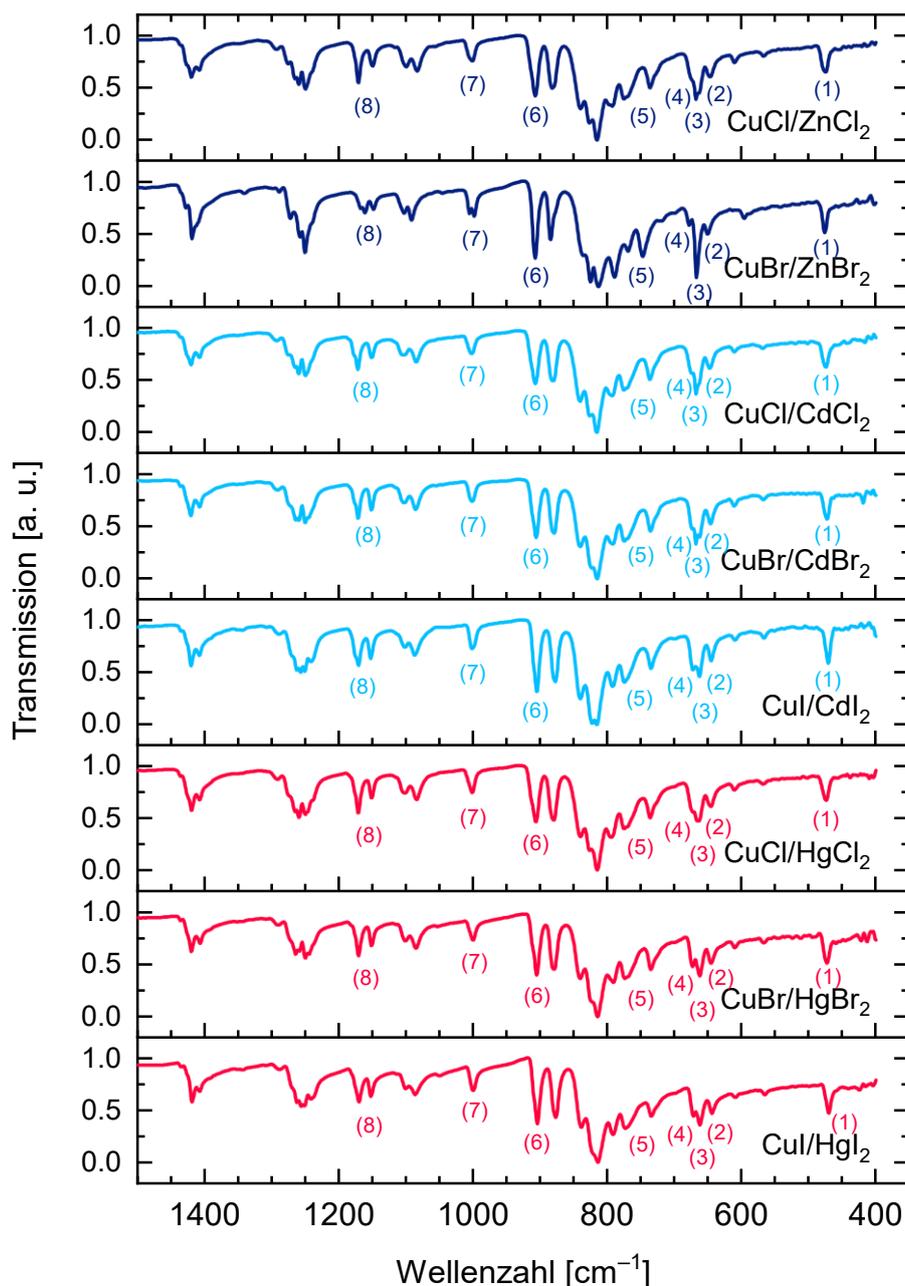
Ähnlich wie auch schon für die centrosymmetrischen Kupfer(I)-halogenid Komplexe **40** wurden auch die bimetallicen Komplexe **57–59** mittels IR-Spektroskopie im Festkörper untersucht. In Abbildung 2-34 sind die *Fingerprint*-Bereiche ( $400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ ) der Messungen graphisch aufgetragen. Der gesamte untersuchte Bereich ( $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) ist in Abbildung 10-4 in Abschnitt 10.1 zu dargestellt.

Alle aufgenommenen Schwingungsspektren weisen eine hohe Ähnlichkeit auf. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass das IR-Spektrum hauptsächlich vom chelatisierten Komplexation  $[\text{L}_2\text{Cu}]^+$  ( $\text{L} = \mathbf{37}$ ) bestimmt wird. Die Schwingungen der jeweiligen Dianionen fallen wahrscheinlich erneut außerhalb des untersuchbaren Frequenzbereichs. Um diese Vermutung zu prüfen wurde versucht das Komplexation und die Reihe der Dianionen separat voneinander zu geometrieoptimieren und daraus ein Schwingungsspektrum zu simulieren. Bei den Berechnungen der Dianionen, in denen Schwerelemente (I, Hg, Cd) enthalten waren gelang es nicht eine Geometrieoptimierung durchzuführen.<sup>a</sup> Für  $[\text{Zn}_2(\mu_2\text{-X})_2\text{X}_4]^{2-}$  – wobei X für Chlorid und Bromid steht – hingegen gelang es eine Grundzustandsstruktur zu erhalten und somit ein Schwingungsspektrum zu simulieren. Die geometrieoptimierten Molekülstrukturen sind in Abbildung 2-33 gezeigt. Die erhaltenen Ergebnisse wurden als repräsentativ für alle weiteren Dianionen eingestuft. Beide zeigten Vibrationsmodi in einem Frequenzbereich zwischen  $0\text{--}350\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 10-5) wodurch die Vermutung bestätigt werden konnte, dass nur das Komplexation mittels MIR-Spektroskopie untersucht werden kann.



**Abbildung 2-33:** Berechnete Grundzustandsstrukturen des Komplexations (links) und der Zink(II)-halogenid-Dianionen: Chlorid (rechts, oben), Bromid (rechts, unten). Berechnungsniveau: PBEo/def2-TZVP.<sup>[34,35]</sup>

<sup>a</sup> Das Konvergieren des *self-consistent field* (SCF) war nicht möglich. Für Iod wurden die relativistischen Pseudopotentiale von Peterson *et al.*,<sup>[40]</sup> für Cadmium und Quecksilber die quasirelativistischen Pseudopotentiale von Andrae *et al.*<sup>[41]</sup> verwendet. Letztere sind vermutlich verantwortlich dafür, dass keine SCF Konvergenz erzielt werden konnte.



**Abbildung 2-34:** *Fingerprint*-Bereich ( $400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ ) der experimentell aufgenommenen IR-Spektren für die bimetallicen Kupfer(I)/Gruppe 12(II)-Halogenid Komplexe **57–59**.

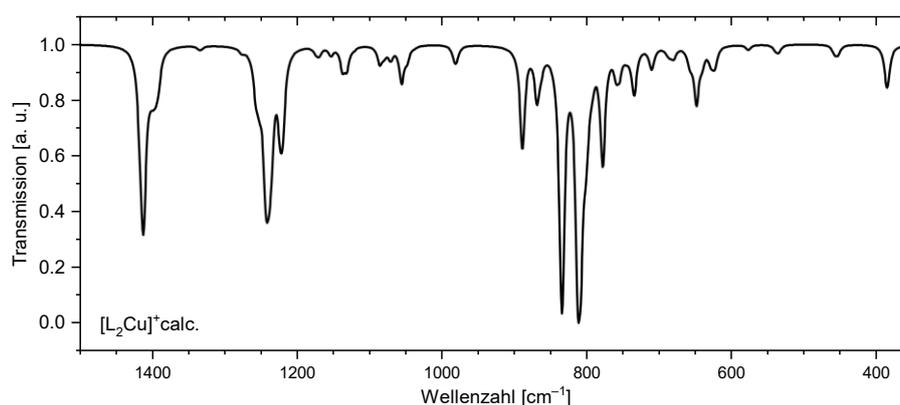
Wie bereits erwähnt wiesen die experimentellen IR-Spektren der bimetallicen Komplexen **57–59** untereinander große Ähnlichkeiten auf. Gleiches gilt für den Vergleich von **57–59** mit den centrosymmetrischen Kupfer(I)-halogenid Komplexen **40**. Die meisten identifizierten Banden von **40** konnten auch für **57–59** wieder beobachtet werden, manche mit geringfügig unterschiedlichen Frequenzen. Die mit (5) gekennzeichneten Bereiche konnten zuvor für **40** unter Zuhilfenahme von simulierten Spektren C–S-Streckschwingungen zugeordnet werden. Für **57–59** gelang es nicht der Schwingung einer spezifischen Bande zuzuordnen. Ein weiterer Unterschied trat bei der mit (7) gekennzeichneten Vibration auf: Für **40** spaltete die Bande ausgehend vom freien Liganden in zwei nahe beieinander liegende Banden auf. Für **57–59** konnte der umgedrehte Fall beobachtet werden, die beiden Schwingungen fallen wieder zusammen; die Ausnahme

bildete dabei **59-Br**. Alle verbleibenden Banden konnten analog zu **40** identifiziert und folgenden Schwingungen zugeordnet werden: (1) Ringbiegung, (2)–(5) C–S-Streckschwingung und (6)–(8) C–C-Streckschwingung. Die genauen beobachteten Frequenzen sind in Tabelle 2-7 zusammengefasst.

**Tabelle 2-7:** Identifizierte IR-Schwingungen im *Fingerprint*-Bereich für die bimetalischen Komplexe **57–59**.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
<b>59-Cl</b> CuCl/ZnCl <sub>2</sub>	476	648	667	ca. 675	nicht eindeutig	907	1002	1149, 1170
<b>59-Br</b> CuBr/ZnBr <sub>2</sub>	476	651	668	678	nicht eindeutig	907	998, 1005	1148, 1161
<b>58-Cl</b> CuCl/CdCl <sub>2</sub>	475	647	668	675	nicht eindeutig	907	1002	1151, 1171
<b>58-Br</b> CuBr/CdBr <sub>2</sub>	473	646	668	674	nicht eindeutig	906	1001	1151, 1171
<b>58-I</b> CuI/CdI <sub>2</sub>	471	645	663	672	nicht eindeutig	904	1001	1152, 1170
<b>57-Cl</b> CuCl/HgCl <sub>2</sub>	475	645	666	673	nicht eindeutig	906	1001	1150, 1170
<b>57-Br</b> CuBr/HgBr <sub>2</sub>	473	646	662	673	nicht eindeutig	905	1000	1151, 1170
<b>57-I</b> CuI/HgI <sub>2</sub>	470	644	662	672	nicht eindeutig	904	999	1152, 1169

Das berechnete Schwingungsspektrum für das Komplexkation  $[L_2Cu]^+$  zeigt gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Daten. Der *Fingerprint*-Bereich ( $400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ ) aus der quantenchemischen Berechnung ist in Abbildung 2-35 dargestellt.



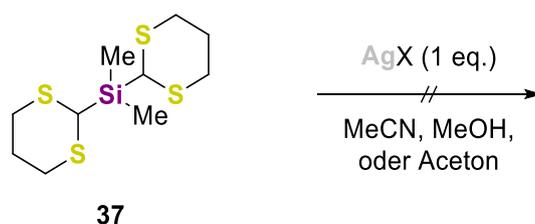
**Abbildung 2-35:** *Fingerprint*-Bereich des berechneten IR-Spektrums für das Komplexkation  $[L_2Cu]^+$ , wobei L = Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**). Berechnungsniveau: PBEo/def2-TZVP.<sup>[34,35]</sup>

Eine Auftragung des gesamten berechneten Frequenzbereichs ( $0\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) ist in Abbildung 10-6 in Abschnitt 10.1 zu finden.

### 2.5.2.5 Untersuchung der Silber(I)-halogenide

Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) bildete mit den Kupfer(I)-halogeniden sowie den Gruppe 12-halogeniden, wie oben gezeigt, eine interessante Vielzahl an Komplexen. Dies lies die Fragestellung aufkommen, ob zusammen mit den Halogeniden der verbleibenden Gruppe 11 Elemente, Silber und Gold, ein vergleichbares Spektrum an Komplexen erhalten werden könnte. Es wurde sich unter anderem auf Grund des hohen Preises von Gold zunächst auf die Silber(I)-halogenide fokussiert.

Wie anfangs bereits kurz angeschnitten sind in der Literatur Silber(I)-nitrat, -triflat, -hexafluorophosphat, -tetrafluoroborat und -chlorid/-tetrafluoroborat Komplexe mit 1,3-Dithian (**37**) als Ligand bekannt.<sup>[24]</sup> Die Autoren, von denen die Synthese für **37** verwendet wurde, synthetisierten 2-Silyl-substituierte Liganden des 1,3-Dithians um diese unter anderem in der Komplexierung von Silber(I)-triflat einzusetzen.<sup>[31]</sup> Aus diesem Grund schien es vielversprechend **37** mit den Silber(I)-halogeniden umzusetzen. Beim Arbeiten mit Silber(I)-halogeniden ist es wichtig die Reaktionen vor Lichteinstrahlung zu schützen, da diese zur lichtinduzierten Zersetzung zu elementarem Silber neigen.<sup>[42]</sup>

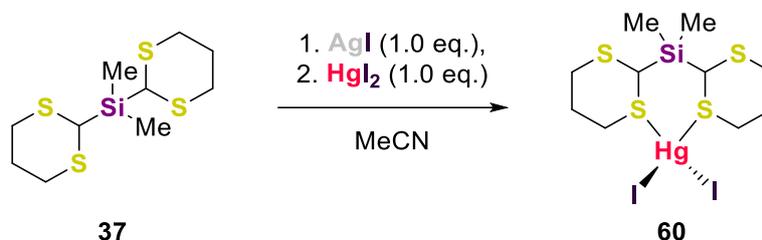


**Schema 2-16:** Versuchte Synthesen von Silber(I)-halogenid Komplexen mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) als Ligand.

Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) wurde mit jeweils einem Äquivalent Silber(I)-halogenid unter Ausschluss von Lichteinstrahlung bei Raumtemperatur umgesetzt. Zum Einsatz kamen dabei sowohl Acetonitril, Methanol oder Aceton als Lösungsmittel. Das Lösen der Silbersalze in den Lösungsmitteln war dabei nicht zu beobachten. Die Reaktionsgemische wurden dennoch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei keine erkennbare Veränderung des enthaltenen Feststoffs zu beobachten war. Versuche die Suspension durch Erhitzen bis zum Reflux in Lösung zu bringen ergaben ebenfalls keine Veränderung. Es wurde versucht den enthaltenen Feststoff mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse zu charakterisieren, jedoch wieder ohne Erfolg. Die Vermutung lag somit nahe, dass der Ligand und die Silbersalze keine koordinierende Interaktion miteinander eingehen.

Die Kombination der Kupfer(I)- und der Gruppe 12-halogeniden zeigte zuvor, dass das  $\text{MX}_2$ -Salz das Halogenid von der Kupfer(I)-Spezies abstrahierte. Vielleicht wäre es so möglich den Liganden und das Silber(I)-Atom in eine Koordination zu zwingen. Um dies zu prüfen wurde Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) erst mit einem Äquivalent Silber(I)-halogenid für eine Stunde bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Lichteinstrahlung umgesetzt. Zur Suspension wurde dann ein Äquivalent des entsprechenden Quecksilber(II)-halogenids hinzugefügt und

über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag waren keine erkennbaren Unterschiede auszumachen. Der enthaltene Feststoff glich den vorherigen Silber(I)-halogenid Ansätzen. Da keine Veränderungen auszumachen waren, wurden die Reaktionsgemische lichtgeschützt eingelagert. Nach mehreren Wochen bildete sich im Iodid-haltigen Reaktionsgemisch ein großer, farbloser, stark verwachsener Kristall, welcher mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden konnte.



Schema 2-17: Synthese des einkernigen Quecksilber(II)-iodid-Komplexes **60**.

Wie sich zeigte, bildete sich der einkernige Quecksilber(II)-iodid Komplex **60**. In der Festkörperstruktur ist keine Silberspezies enthalten. Auch zeigten die Chlorid- und Bromid-haltigen Reaktionsgemische keine vergleichbaren Komplexe. Vorherige Versuche Quecksilber(II)-halogenid mit **37** als Ligand in refluxierendem Toluol umzusetzen ergaben zudem keine Komplexbildung.

**60** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P2_1/c$  in Form farblosen, verwachsenen Nadeln im Zeitraum von mehreren Wochen bei Raumtemperatur aus Acetonitril. Der molekulare, einkernige Komplex ist vollständig in der asymmetrischen Einheit enthalten. Das Ligand Molekül chelatisiert über zwei Schwefel-Atome ein Quecksilber(II)-iodid. Die anderen zwei Thioether-Funktionen gehen keine Koordination ein. Es lagern sich nicht zwei Einheiten zu dimeren Strukturen zusammen. Eine vergleichbare Struktur konnte bei der Verwendung von Methyltris[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (**61**) in einer Komplexbildung von Quecksilber(II)-iodid beobachtet werden (Diskussion der Struktur siehe Abschnitt 4.8.2).<sup>[43]</sup> Am Quecksilber(II)-Zentrum entstehen durch die zwei Iodide und die zwei koordinierenden Schwefel-Atome eine verzerrt tetraedrische Geometrie, wobei der S–Hg–S-Winkel ( $87.27(2)^\circ$ ) deutlich kleiner als der I–Hg–I-Winkel ( $135.288(8)^\circ$ ) ist. Der auftretende Winkel ist dabei durch die Geometrie des Liganden und der Größe des Quecksilbers bestimmt. Die Bindungslänge eines Hg–S-Kontakts ist signifikant kürzer

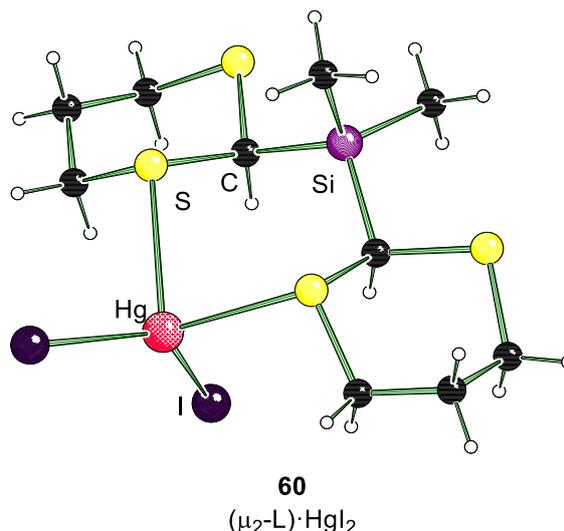


Abbildung 2-36: Komplexstruktur im Festkörper von **60**. L = Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Hg–I 2.6795(2), 2.6401(2), Hg–S 2.8016(6), 2.7084(7), I–Hg–I 135.288(8), S–Hg–S 87.27(2).

(2.7084(7) Å) als der andere (2.8016(6) Å) und somit auch stärker. Ein ähnliches, jedoch weitaus weniger stark ausgeprägtes Phänomen ist für die Hg–I-Kontakte zu beobachten (2.6795(2) Å vs. 2.6401(2) Å). In **60** sind die Hg–S-Kontakte insgesamt länger als in der Literatur,<sup>[32]</sup> was die äußerst schwache Bindung und die Besonderheit, dass **60** gebildet wurde verdeutlicht. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-9 in Abschnitt 8.3.2 zusammengefasst.

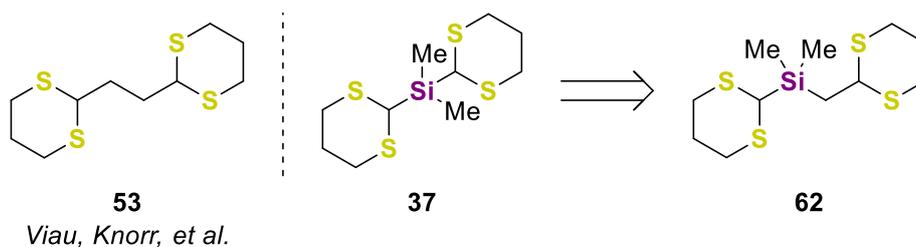
Es stellte sich heraus, dass **37** keine Komplexe mit den Silber(I)-halogeniden bildete. Aus diesem Grund wurden keine Untersuchung der Gold(I)-halogeniden durchgeführt.

Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) zeigte in Kombination mit den Kupfer(I)-halogeniden und den Halogeniden der Gruppe 12 Elemente eine bislang unvorhergesehene Vielzahl an Komplexen. Dabei konnte eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung von diskreten, molekularen Komplexen, anstelle von Koordinationspolymeren nachgewiesen werden. Untersuchungen der Silber(I)-halogenide zeigten, dass unter den untersuchten Bedingungen **37** keine Wechselwirkungen mit dem Metallsalz einging. Zwar wurden keine Gold(I)-Untersuchungen durchgeführt, dennoch zeichnet sich der besondere Charakter des Kupfers innerhalb der Kupfergruppe ab.

Die bimetallichen, ionenseparierten Komplexe **57–59** konnten mittels thermogravimetrischer Analysen und Infrarot-Spektroskopie analysiert werden. Durch die IR-Analysen wurde eine Vergleichbarkeit zwischen den bimetallichen Komplexen **57–59** und den centrosymmetrischen Komplexen **40** deutlich.

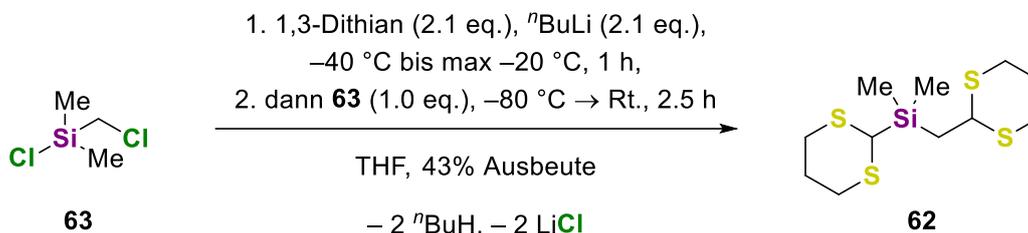
### 2.5.3 [(1,3-Dithian-2-yl)methyl](1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**62**) als Ligand

Die Bildung der ionenseparierten, bimetallichen Kupfer(I)-/Gruppe 12(II)-halogenid Komplexe **57–59**, anstelle von Insertionskoordinationspolymeren, wurde unter anderem der entstehenden Ringgröße im Chelatkomplex zugeschrieben. Im Umkehrschluss könnte dies bedeuten, wenn der eingesetzte Ligand **37** wie **53**<sup>[32]</sup> modifiziert, also um eine Atomgruppe verlängert wird, sollte ein anderes Komplexbildungsverhalten beobachtet werden können.



**Schema 2-18:** Vergleich der Liganden **53**<sup>[32]</sup> und **37** und Modifikation zu **62**.

Die Synthese von **37** konnte für **62** modifiziert werden, indem das Dichlordimethylsilan durch Chlor(chlormethyl)dimethylsilan (**63**) ersetzt wurde. **62** konnte gemäß Schema 2-19 als nicht-kristalliner weißer Feststoff erhalten werden.



Schema 2-19: Synthese vom verlängertem Liganden **62**.

In der vorliegenden Arbeit konnte **62** erstmals synthetisiert und über GC/EI-Massenspektrometrie, multinuklearer NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse vollständig charakterisiert werden.

### 2.5.3.1 Kupfer(I)-halogenid Komplexierungen

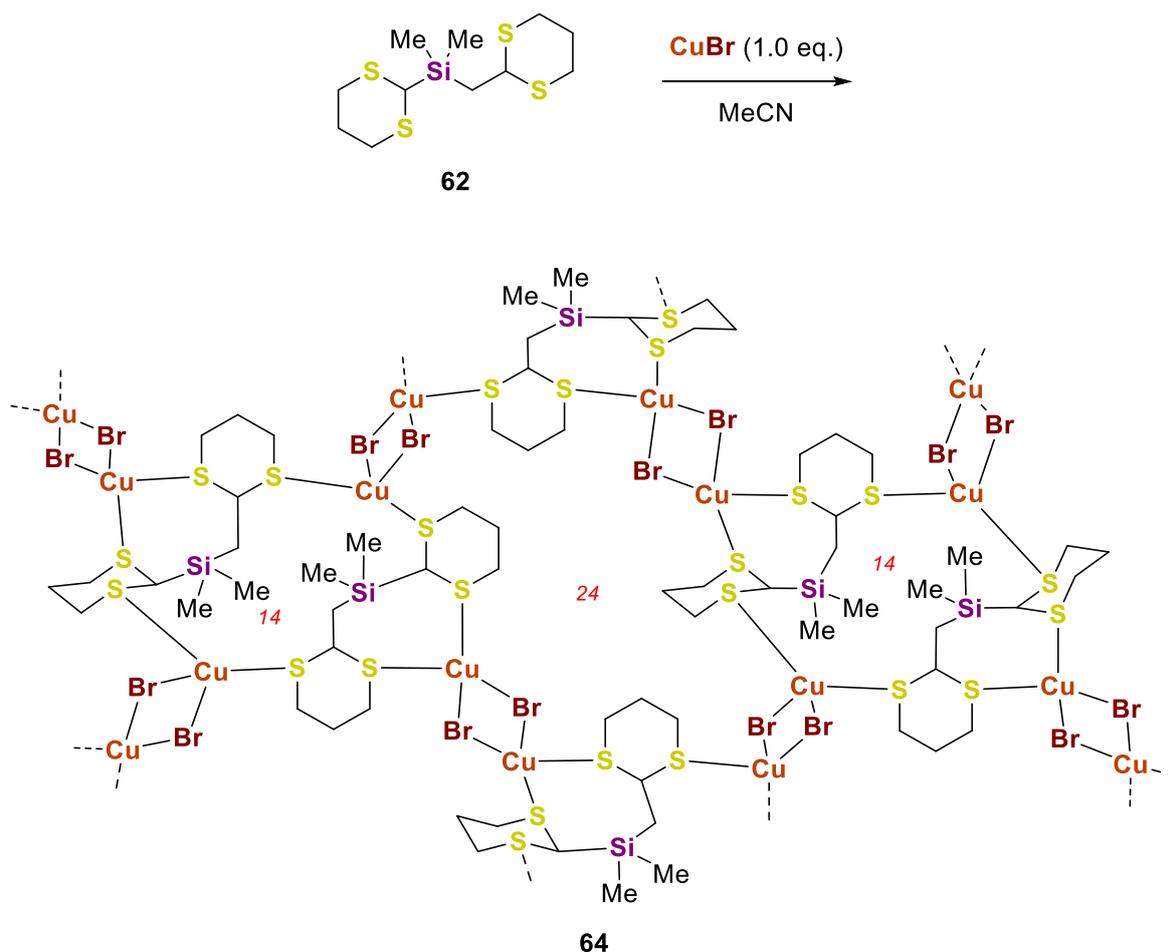
#### Kupfer(I)-chlorid

Nach erfolgreicher Synthese wurde **62** in Komplexierungen zusammen mit den Kupfer(I)-halogeniden eingesetzt. Ein Äquivalent Ligand sollte mit einem Äquivalent Kupfer(I)-halogenid bei Raumtemperatur in Acetonitril umgesetzt werden. Anders als mit **37** war es mit **62** nicht möglich einen Kupfer(I)-chlorid-Komplex zu erhalten. Grund dafür war, dass das Kupfer(I)-chlorid zu Kupfer(II)-chlorid oxidiert wurde. Dies kann so gedeutet werden, dass eine theoretische Komplexbildungsrate deutlich kleiner ist gegenüber den oben beschriebenen centrosymmetrischen Komplexen **40**, sodass die Oxidation konkurrenzfähig wird. Jedoch sollte die Komplexierung nochmals wiederholt werden um sicherzustellen, ob es sich hierbei um ein Problem der Komplexbildung handelt.

#### Kupfer(I)-bromid

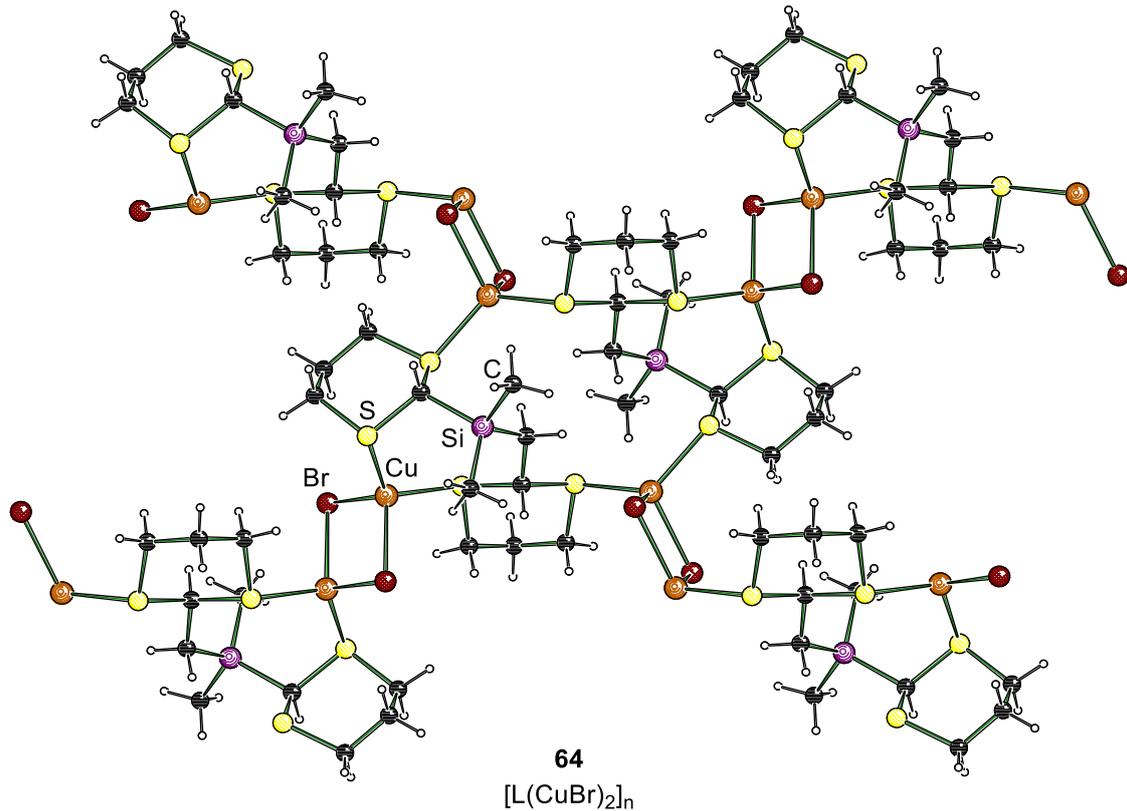
Die Reaktion von einem Äquivalent Kupfer(I)-bromid mit einem Äquivalent [(1,3-Dithian-2-yl)methyl](1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**62**) bei Raumtemperatur über Nacht in Acetonitril ergab das zweidimensionale Koordinationspolymer **64** in Form eines weißen Niederschlags. Anzeichen von Oxidationsprodukten waren dabei nicht zu erkennen.

## 1,3-Dithiane



**Schema 2-20:** Synthese des zweidimensionalen Koordinationspolymers **64**. Ringgrößen sind in rot angegeben.

Durch Erhitzen bis zum Reflux konnten zunächst alle festen Bestandteile in Lösung gebracht und anschließend durch langsames Abkühlen zurück auf Raumtemperatur Einkristalle von **64** erhalten werden. In Abbildung 2-37 ist eine Darstellung der Komplexstruktur im Festkörper dargestellt.

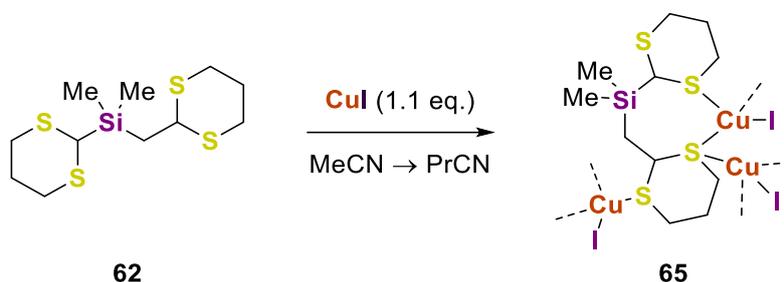


**Abbildung 2-37:** Komplexstruktur von **64** im Festkörper. L = [(1,3-Dithian-2-yl)methyl](1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**62**). Zusätzliche monomere Einheiten wurden durch Symmetrie erzeugt. Das in der Elementarzelle enthaltene Acetonitril Molekül wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Cu–Cu 3.0404(4), 3.1863(4), Cu–Br 2.4562(2), 2.5097(3), 2.5097(3), 2.4861(3), 2.5098(3), 2.5098(3), Cu–S 2.2596(4), 2.2949(4), 2.3209(4), 2.2792(4), 2.3209(4).

**64** kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  in Form von farblosen Blöcken beim Abkühlen zurück auf Raumtemperatur aus Acetonitril. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein Ligand Molekül und zwei Kupfer(I)-bromid Einheiten. Ein Kupfer(I)-Zentrum wird von den beiden 1,3-Dithian-Substituenten chelatisiert, das zweite wird nur über eine Thioether-Funktion koordiniert. Zusätzlich lagerte sich ein Acetonitril Molekül in die Elementarzelle ein, welches jedoch nicht mit dem Komplex wechselwirkt. Durch Symmetrieeoperation kann das in Abbildung 2-37 gezeigte zweidimensionale Koordinationspolymer **64** erzeugt werden. **64** besteht aus centrosymmetrischen  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Br})_2]$ -Einheiten, die durch Ligand Moleküle miteinander zu anellierte Ringe mit Ringgrößen von 14 und 24 Atomen verbrückt werden. Das größere Ringsystem wird aus vier  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Br})_2]$ -Einheiten gebildet, von denen in zwei Dimeren nur chelatisierte Koordinationen vorliegen, während in den verbleibenden Dimeren nur verbrückende Koordinationen vorliegen. Der kleinere Ring wird von zwei  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Br})_2]$ -Einheiten und zwei Liganden, die nur verbrückend auftreten gebildet. Somit entstehen zwei unterschiedliche  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Br})_2]$ -Einheiten. Die chelatisierten Kupfer(I)-bromid-Bausteine weisen einen kürzeren Cu–Cu-Abstand (3.0404(4) Å) als die verbrückenden (3.1863(4) Å) auf. In **64** koordinieren alle vier Thioether-Gruppen an Kupfer(I)-Atome. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-10 in Abschnitt 8.3.6 zusammengestellt.

## Kupfer(I)-iodid

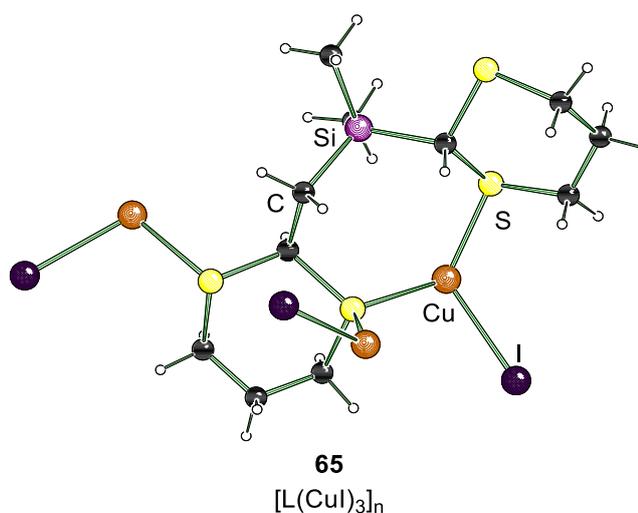
Als letztes Halogenid wurde Kupfer(I)-iodid mit **62** als Liganden gemäß Schema 2-21 umgesetzt.



**Schema 2-21:** Synthese des zweidimensionalen Koordinationspolymer **65** ausgehend von [(1,3-Dithian-2-yl)methyl]-(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**62**) als Ligand und Kupfer(I)-iodid. Auf Grund der Komplexität der Struktur ist hier nur die asymmetrische Einheit gezeigt.

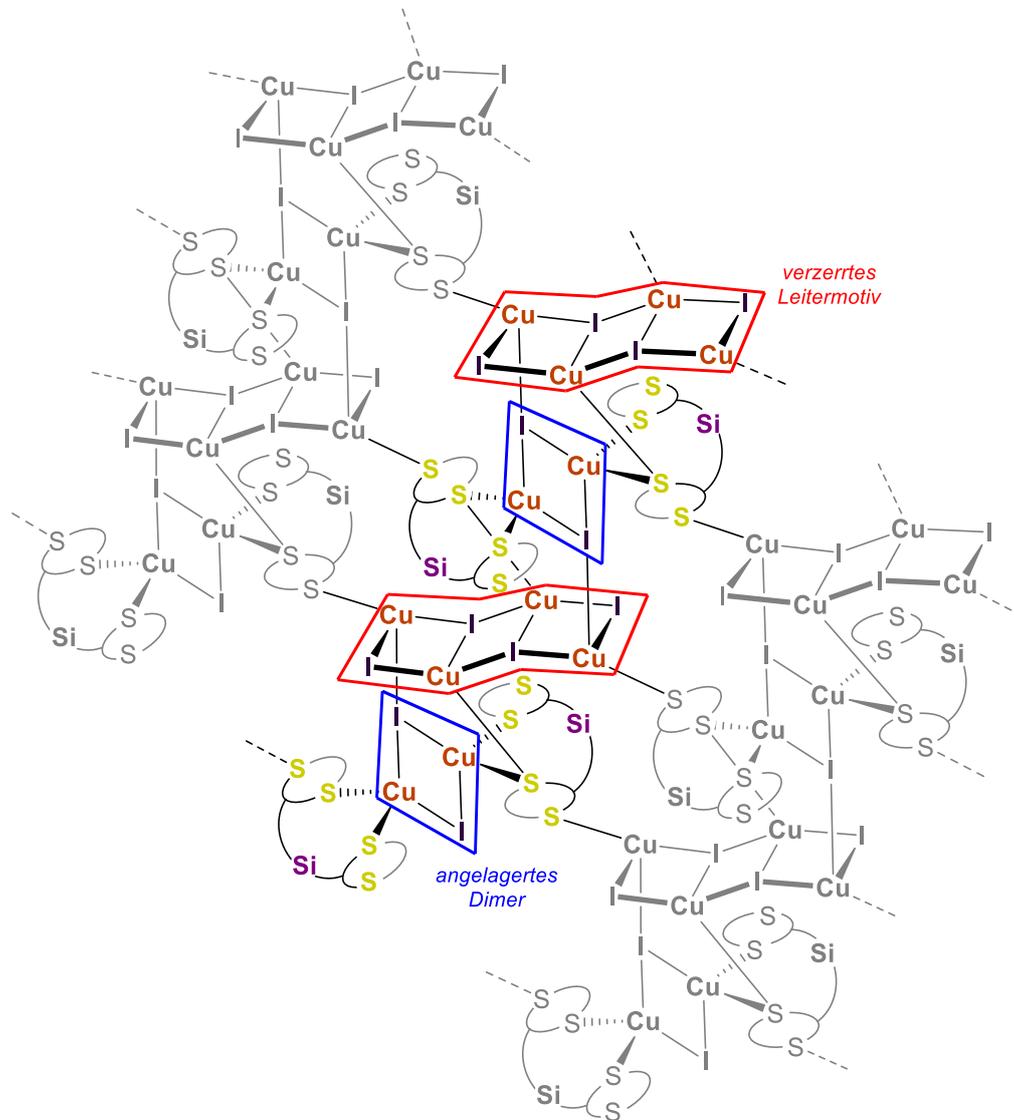
Kupfer(I)-iodid wurde in Acetonitril gelöst und **62** bei Raumtemperatur hinzugegeben. Ähnlich wie mit **37** bildete sich sofort ein weißer, schwerlöslicher Feststoff. Versuche den Niederschlag in Acetonitril durch Erhitzen bis zum Reflux in Lösung zu bringen waren erfolglos, sodass das Lösungsmittel durch das höher siedende Butyronitril ersetzt wurde. Durch Erhitzen bis zum Reflux gelang es nahezu alle festen Bestandteile aufzulösen, woraufhin durch langsames Abkühlen zurück auf Raumtemperatur farblose Kristalle vom Koordinationspolymer **65** erhalten werden konnten. Abbildung 2-38 zeigt die Komplexstruktur im Festkörper anhand der asymmetrischen Einheit. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-10 in Abschnitt 8.3.6 zusammengefasst.

**65** kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  in Form von farblosen Plättchen beim Abkühlen zurück auf Raumtemperatur aus Butyronitril. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Ligand Molekül, welches insgesamt drei Kupfer(I)-iodid-Einheiten koordiniert. Zudem befindet sich ein Acetonitril Molekül in der asymmetrischen Einheit – das Lösungsmittel der Komplexierung, welches keine Wechselwirkungen mit dem Komplex eingeht. Drei der vier vorhandenen Thioether-Funktionalitäten koordinieren Kupfer(I)-Zentren, einer koordiniert nicht. Dabei tritt der Ligand über je eins der Schwefel-Atome unterschiedlicher 1,3-Dithian-Bausteine als Chelat-Ligand auf. Eins der chelatisierenden Schwefel-Atome, welches im [(1,3-Dithian-2-yl)methyl]-Substituenten positioniert ist, tritt zudem als zwei-Elektronenpaar-Donator auf. Es koordiniert mit beiden freien Elektronen-



**Abbildung 2-38:** Komplexstruktur von **65** im Festkörper. L = [(1,3-Dithian-2-yl)methyl](1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**62**). Dargestellt ist die asymmetrische Einheit, ohne das enthaltene nicht-koordinierende Acetonitril Molekül.

paaren jeweils ein Kupfer(I)-iodid. Die dritte Koordination wird über die zweite Donor-Gruppe desselben Substituenten gebildet. Durch Symmetrieoperationen kann dann das zweidimensionale Koordinationspolymer **65** erzeugt werden. In Abbildung 2-39 wurde die erhaltene Struktur vereinfacht dargestellt.



**Abbildung 2-39:** Vereinfachte Darstellung des zweidimensionalen Koordinationspolymers **65**.

In **65** lagern sich zwei  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2]$ -Einheiten an ein zentrales drittes an, sodass sie sich je eine gemeinsame Cu–I-Seite teilen und ein verzerrtes Leitermotiv gebildet wird. An dem so gebildetem  $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_2(\mu_2\text{-I})_2]$ -Motiv lagert sich dann ein weiterer  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2]$ -Baustein an, jedoch ist es zur Leiterstruktur verdreht und bildet über das Iodid einen zusätzlichen Cu–I-Kontakt aus. Zusätzlicher Verbindungspunkt der Leiterstruktur und des anlagernden Dimers bildet die zwei-Elektronenpaar-Funktion des 1,3-Dithian-Substituentens. Auf der gegenüberliegenden Seite des anlagernden Dimers wird dann äquivalent über das Iodid ein Cu–I-Kontakt zu einem weiten Leitermotiv gebildet und so die unendliche Kette erzeugt. Die chelatisierten Kupfer(I)-Zentren bilden das angelagerte Dimer. Der verbleibende Cu–S-Kontakt des Liganden

verbindet dann zwei der Polymerstränge zu einem zweidimensionalen Koordinationspolymer (vgl. Abbildung 2-39). Auf Grund der geringen Qualität des aufgenommenen Datensatzes, bedingt durch die Qualität des Kristalls können keine Bindungslängen oder -winkel diskutiert werden.

Durch die Koordinationspolymere **64** und **65** konnte gezeigt werden, dass durch das zusätzliche Methylen-Kettenglied des Liganden [(1,3-Dithian-2-yl)methyl](1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**62**) dem literaturbekannten 1,3-Bis(1,3-dithian-2-yl)ethan (**53**) ähnelt.<sup>[32]</sup> Die verlängerte Brücke zwischen den beiden 1,3-Dithian-Substituenten scheint die Bildung von molekularen Komplexen zu Gunsten von polymeren Strukturen zu benachteiligen. Dies ist besonders interessant, da äquimolare Mengen der Kupfer(I)-halogenide und des Liganden eingesetzt wurden und trotzdem Metallhalogenid-angereicherte Strukturen gebildet wurden.

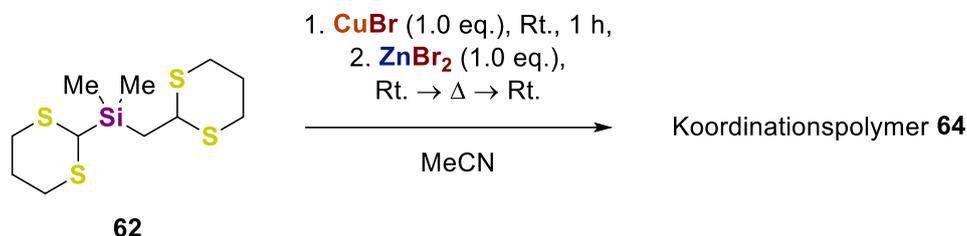
### 2.5.3.2 Untersuchungen von bimetalischen Systemen

Für Ligand **62** wurde anschließend untersucht, ob eine Kombination der Kupfer(I)- und der bivalenten Gruppe 12 Halogenide die Bildung von ionenseparierten, bimetalischen Komplexen, wie **57–59**, oder bimetalische Insertionspolymere bekannt aus der Literatur zur Folge hat.<sup>[32]</sup> Zu diesem Zweck wurde eine orientierende Versuchsreihe durchgeführt, in der ein Äquivalent des Kupfer(I)-halogenids mit einem Äquivalent von **62** bei Raumtemperatur in Acetonitril umgesetzt wurde. Nach einer Stunde wurde dann ein Äquivalent des passenden bivalenten Gruppe 12 Halogenids hinzugegeben und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Experimentelle Details, wie Einwaagen der Reagenzien sind in Abschnitt 7.3.7 zusammengefasst. Für die meisten Kombinationen konnten keine eindeutigen Ergebnisse erhalten werden. So ergaben die Komplexierungen mit CuCl/ZnCl<sub>2</sub>, CuBr/CdBr<sub>2</sub>, CuBr/HgBr<sub>2</sub>, CuI/CdI<sub>2</sub>, und CuI/HgI<sub>2</sub> keinen Feststoff, der umkristallisiert werden konnte. Auch ein langsames Abdampfen des Lösungsmittels, um das Löslichkeitsprodukt zu überschreiten, zeigte keine Veränderung. Interessanterweise konnte bei den Reaktionslösungen, in denen Kupfer(I)-chlorid oder -bromid enthalten war auch keine Verfärbung beobachtet werden, welche auf eine Oxidation der Kupfer(I)-Spezies deuten würde.

In den Ansätzen für CuCl/CdCl<sub>2</sub> und CuCl/HgCl<sub>2</sub> konnte zwar ein schwerlöslicher Feststoff beobachtet werden, welcher durch Erhitzen in Acetonitril bzw. Benzonitril in Lösung gebracht werden konnte, jedoch gelang es daraufhin nicht analysierbare Kristalle zu erhalten. Für CuCl/CdCl<sub>2</sub> bildete sich ein amorpher Feststoff, für CuCl/HgCl<sub>2</sub> blieb eine erneute Bildung von Feststoff aus.

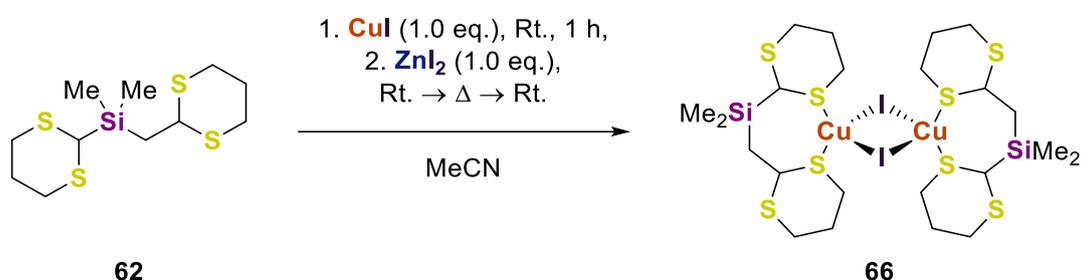
Die Reaktion von **62** mit einem Äquivalent Kupfer(I)-bromid, gefolgt von einem Äquivalent Zink(II)-bromid bildete einen schwerlöslichen, weißen Feststoff. Erhitzen bis zum Reflux und anschließendes Abkühlen aus Raumtemperatur führte zur Bildung von farblosen Einkristallen.

Durch einen Vergleich der Zellparameter konnte die Bildung eines neuen, unbekanntenen Komplexes ausgeschlossen werden. Vielmehr konnte das zuvor beschriebene zweidimensionale Kupfer(I)-bromid Koordinationspolymer **64** identifiziert werden. Das Zink(II)-bromid konnte scheinbar nicht mit der Komplexbildung konkurrieren.



**Schema 2-22:** Versuchte Synthese eines bimetallischen Komplexes durch die Reaktion von **62** mit Kupfer(I)- und Zink(II)-bromid mit dem Ergebnis, dass das bereits synthetisierte zweidimensionale Koordinationspolymer **64** gebildet wurde.

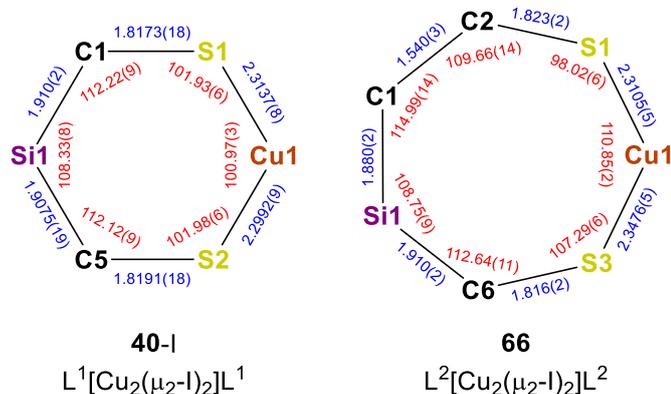
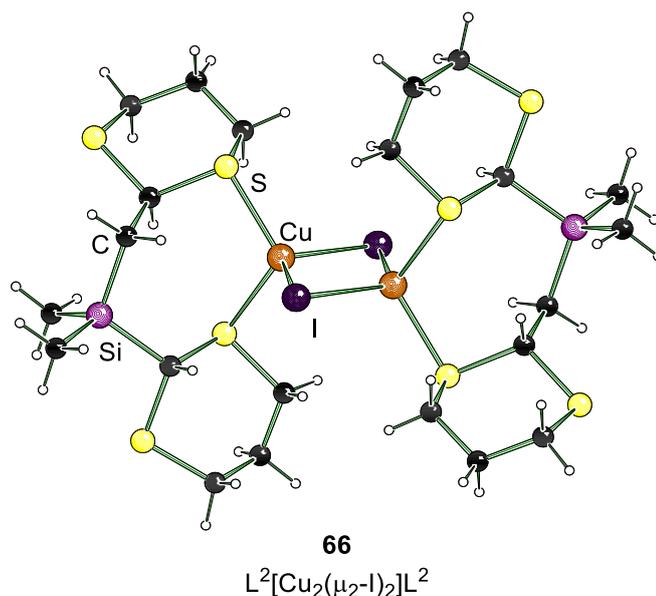
Der weiße Niederschlag, welcher während der Komplexbildung von Kupfer(I)- und Zink(II)-iodid mit **62** als Ligand angefallen war, konnte am nächsten Tag durch Erhitzen bis zum Reflux in Acetonitril vollständig gelöst werden. Verglichen mit der Komplexbildung von nur Kupfer(I)-iodid mit **62** als Ligand war dies ein deutlicher Unterschied. Zuvor war Benzolnitril und Temperaturen um 140 °C notwendig um die festen Bestandteile aufzulösen, und auch dann war es nicht rückstandslos möglich. Durch langsames Abkühlen zurück auf Raumtemperatur war es möglich Einkristalle des molekularen und centrosymmetrischen Komplexes **66** zu erhalten, welche mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten.



**Schema 2-23:** Synthese des centrosymmetrischen, molekularen Kupfer(I)-iodid Komplex **66**.

Der centrosymmetrische Kupfer(I)-iodid Komplex **66** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  in Form von farblosen Blöcken beim Abkühlen zurück auf Raumtemperatur aus Acetonitril. Die asymmetrische Einheit besteht aus der Hälfte des Komplexes, gebildet durch ein vollständiges Ligand Molekül, welches über je eine Thioether-Funktion der 1,3-Dithian-Substituenten ein Kupfer(I)-Zentrum chelatisiert. Im zentralen  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2]$ -Motiv befindet sich ein Inversionszentrum, über das der vollständige Komplex durch Symmetrieoperationen erzeugt werden kann. Durch die zusätzliche Methylengruppe

von **62** entsteht am Kupfer(I)-Zentrum ein siebengliedriger Ring. In diesem können signifikante Unterschiede für die unterschiedlichen 1,3-Dithian-Substituenten beobachtet werden. Am deutlichsten ist dies bei einem Vergleich der auftretenden Winkel zu erkennen. Der C-S-Cu-Winkel im Methylen-verbrückten Substituenten ist mit  $98.02(6)^\circ$  deutlich kleiner als der im direkt ans Silicium gebundene 1,3-Dithian mit  $107.29(6)^\circ$ . Dadurch bindet die Thioether-Funktion des Methylen-verbrückten 1,3-Dithians stärker ans Kupfer(I)-Zentrum. Erkennbar ist dies am kürzeren S-Cu-Abstand,  $2.3105(5) \text{ \AA}$  für das verbrückte und  $2.3476(5) \text{ \AA}$  für das direkt gebundene 1,3-Dithian. Wird der centrosymmetrische Kupfer(I)-iodid Komplex **40-I** und **66** miteinander verglichen, so können deutliche Unterschiede beobachtet werden. Der sechsgliedrige Ring in **40-I**, gebildet vom Chelatliganden und dem Kupfer(I)-Zentrum zeigt eine ausgeprägte Symmetrie in Bindungslängen und -winkel. Die beiden 1,3-Dithian-Substituenten erzeugen eine nahezu identische Geometrie. Die C-S-Cu-Winkel an den koordinierenden Thioether-Funktionen ist mit  $101.93(6)^\circ$  und  $101.98(6)^\circ$  gleich und liegt damit zwischen den beiden C-S-Cu-Winkeln in **66**. Ebenso sind die Bindungslängen der Cu-S-Kontakte mit  $2.3137(8) \text{ \AA}$  und  $2.2992(9) \text{ \AA}$  deutlich ähnlicher. Interessanterweise bindet der Methylen-verbrückte 1,3-Dithian-Substituent in **62** mit  $2.3105(5) \text{ \AA}$  vergleichbar stark ans Kupfer(I)-Atom. Der direkt ans Silicium gebundene Substituent, welcher dem Liganden in **40-I** ähnlich ist, bildet in **66** eine merklich schwächere Bindung aus. Der S-Cu-S-Winkel in **40-I** ist mit  $100.97(3)^\circ$  deutlich spitzer als in **66** (S-Cu-S  $110.85(2)^\circ$ ). Die beobachteten Winkel am zentralen Silicium-Atom sind ( $108.33(8)^\circ$  für **40-I** und  $108.75(9)^\circ$  für **66**) für beide Komplexe gleich. In Abbildung 2-40 unten ist ein graphischer Vergleich der beobachteten Bindungslängen und -winkel für die Komplexe **66** und **40-I** gezeigt.



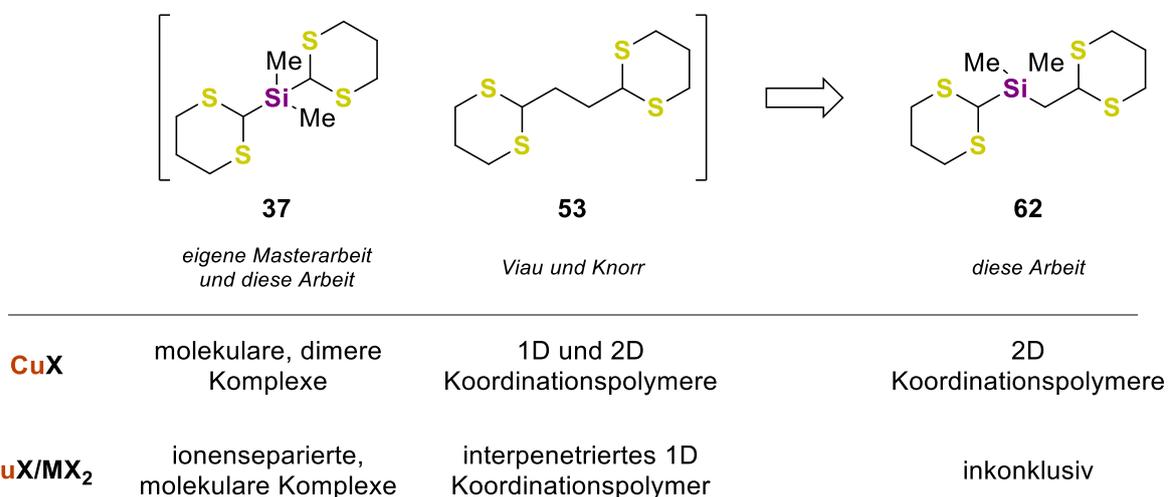
**Abbildung 2-40:** Oben: Komplexstruktur von **X** im Festkörper. Die zweite Hälfte des Komplexes wurde durch Symmetrie erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Cu-Cu  $2.6461(5)$ , Cu-I  $2.6279(3)$ ,  $2.6537(3)$ , Cu-S  $2.3105(5)$ ,  $2.3476(5)$ , S-Cu-S  $110.85(2)$ ; unten: Vergleich der Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] (blau) und -winkel [ $^\circ$ ] (rot) in den centrosymmetrischen Chelatkomplexen **40-I** und **66**.  $L^1$  = Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**),  $L^2$  = [(1,3-Dithian-2-yl)methyl](1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**62**).

Die orientierenden Untersuchungen mit [(1,3-Dithian-2-yl)methyl](1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**62**) zeigten, dass sich durch Verlängerung der Kette, die Komplexbildungseigenschaften des Liganden deutlich veränderten, verglichen mit dem Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**). **62** neigte zusammen mit Kupfer(I)-halogeniden zur Bildung von Metall-angereicherten Koordinationspolymeren, wobei durch **37** molekulare Komplexe gebildet wurden. Somit ähnelt **62** eher dem in der Literatur untersuchtem 1,3-Bis(1,3-dithian-2-yl)ethan (**53**) als **37**.<sup>[32]</sup>

Erste Versuche zur Synthese von bimetallicen Komplexen zeigte die unerwartete Bildung des centrosymmetrischen, dimeren Kupfer(I)-iodid Komplexes **66**, welcher durch die Kombination von Kupfer(I)-iodid und Zink(II)-iodid zusammen mit **62** erhalten wurden. Die anderen Kombinationen der Kupfer(I)-halogenide und der bivalenten Halogenide der Gruppe 12 Elemente zeigten keine eindeutigen Ergebnisse und sollten nochmals genauer untersucht werden.

## 2.6 Fazit

Die drei verwandten Bis-1,3-dithian-2-yl-Liganden **37**, **53** und **62** zeigten unterschiedliche Komplexbildungsverhalten. In Abhängigkeit der Anzahl von Atomgruppen, die die zwei 1,3-Dithian-Substituenten mit einander verbunden zeigten sich eindeutige Tendenzen der Bildung von molekularen oder polymeren Koordinationsverbindungen. In Abbildung 2-41 ist eine Übersicht der beobachteten Komplexe zu sehen.



**Abbildung 2-41:** Zusammenfassung der Komplexbildungseigenschaften der Bis-1,3-dithian-2-yl-Liganden **37**, **53** und **62**, untersucht im Rahmen der eigenen Masterarbeit, dieser Arbeit und in der Literatur.<sup>[32]</sup>

**37** bildete sowohl mit den Kupfer(I)-halogeniden als auch einer Kombination von Kupfer(I)- und Gruppe-12-(II)-halogeniden molekulare Komplexe. Durch chelatisierende Koordination am Kupfer-Atom wurden thermodynamisch stabile Sechsringe gebildet, was vermutlich eine der Triebkräfte zur Bildung kleiner Aggregate war. Der in der Literatur intensiv untersuchte Ligand **53** bildete in Kombination mit den Kupfer(I)-halogeniden in Abhängigkeit der Initial-

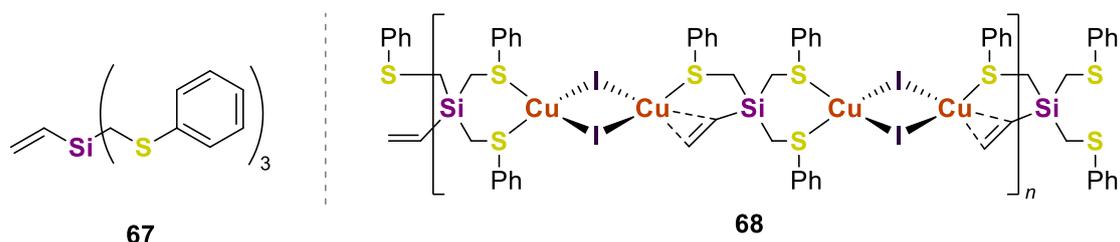
bedingungen ein- und zweidimensionale Koordinationspolymere. In den erhaltenen Komplexen koordinierten die 1,3-Dithiane eines Liganden immer an unterschiedliche Kupfer(I)-halogenid Motive, sodass der Ligand nur als Brückenligand auftrat. Die Bildung von siebgliedrigen Ringen, die durch eine chelatisierende Koordination entstünden, sind offenbar weniger bevorzugt. Der aus den vorherigen beiden Liganden abgeleitete Ligand **62** zeigte zusammen mit Kupfer(I)-bromid und -iodid eine Tendenz zur Bildung von zweidimensionalen Koordinationspolymeren. In diesen trat der Ligand gleichzeitig als Chelat- und als Brückenligand auf, was eine Kombination der ursprünglichen Eigenschaften zu sein scheint. Jedoch konnte auch der centrosymmetrische, dimere Komplexe mit Kupfer(I)-iodid erhalten werden, sodass dieser Ligand nochmals intensiver untersucht werden sollte. Vor allem bezieht sich dies auf die Untersuchung der bimetallischen Komplexierungen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten keine eindeutigen Trends abgeleitet werden. Eine detaillierte Zusammenfassung ist in Abschnitt 6.1 zu finden.

### 3 Element-Vinyl

Das folgende Kapitel thematisiert die Bindungssituation in einem Kupfer(I)-iodid Koordinationspolymer, welches im Rahmen der Dissertation von *Pedro Emilio Braun Streb* im eigenen Arbeitskreis erstmals synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden konnte.<sup>[17]</sup>

#### 3.1 Kupfer(I)-iodid Koordinationspolymer von *Braun Streb*

Tris[(phenylthio)methyl]vinylsilan (**67**) bildete mit Kupfer(I)-iodid das eindimensionale Koordinationspolymer **68**, mit einem Stoffmengenverhältnis von 1:2 (L:CuI). Abbildung 3-1 zeigt die *Lewis*-Formeln des Liganden und des Komplex.



**Abbildung 3-1:** *Lewis*-Formeln des formal tridentaten Liganden **67** (links) und des Kupfer(I)-iodid Koordinationspolymers **68**, in dem eine selten beobachtete  $\pi$ -Koordinations einer C–C-Doppelbindung an Kupfer(I)-Zentren auftraten (rechts).<sup>[17]</sup>

Die Kupfer(I)-Zentren innerhalb der centrosymmetrischen  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2]$ -Einheiten wiesen dabei unterschiedliche Koordinationsmodi auf. Das eine wurde durch zwei Thioether-Funktionen koordiniert. Beim anderen bildete sich eine  $\pi$ -Koordination der Vinyl-Gruppe zusätzlich zu einer dativen Bindung eines Thioanisol-Substituenten. Beide Kupfer(I)-Atome wurden dann über zwei verbrückende Iodide miteinander verbunden. Der formal tridentate Ligand **67** trat somit als tetradentater Ligand auf.

#### 3.2 $\pi$ -Koordination an Kupfer(I)-Spezies

C–C-Doppelbindungen gelten allgemein als schwache Liganden in Kombination mit Kupfer(I)-halogeniden. Mit steigender Ordnungszahl des Halogenids nimmt die Ligandenstärke weiterhin ab. Beispiele für Kupfer(I)-chlorid, in denen eine  $\pi$ -Koordination vorliegt, sind zahlreicher als für Kupfer(I)-bromid. Für Kupfer(I)-iodid sind nochmals weniger Beispiele bekannt. Eine Recherche in der *Cambridge Structural Database*<sup>[18]</sup> (CSD) nach Kupfer(I)-halogenid Verbindungen, in denen eine  $\pi$ -koordinierende C–C-Doppelbindung vorliegt, ergab für Chlorid 197, für Bromid 82 und für Iodid 7 Strukturen, die im Festkörper aufgeklärt werden konnten.<sup>a</sup> Dies verdeutlicht die Außergewöhnlichkeit von Polymer **68**.

<sup>a</sup> Stand 30.03.2023

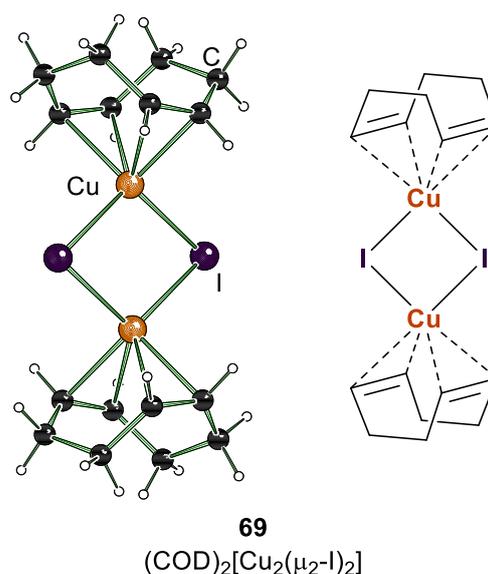
Die Ligandenstärke der Halogenide nimmt von Chlorid zu Iodid hin ab. Dies führt dazu, dass die Ligandenfeldaufspaltung für Kupfer(I)-chlorid verglichen mit den anderen Kupfer(I)-halogeniden am größten und für Kupfer(I)-iodid am kleinsten ist. Die energetische Lage der Orbitale des Metalls nimmt somit von Chlorid zu Iodid hin zu, sodass schwache Liganden, wie C-C-Doppelbindungen, immer weniger in der Lage sind koordinative Bindungen zu bilden.

Eine andere Argumentation kann über die Elektronegativitäten der Atome geführt werden: Die Elektronegativität innerhalb der Halogene nimmt von Chlor zu Iod hin ab. Gemäß der *Pauling-Skala* weist Chlor eine Elektronegativität von 3,16, Brom 2,96, Iod 2,66 und Kupfer 1,90 auf. Demnach entzieht Chlorid am stärksten und Iodid am schwächsten die Elektronendichte vom Kupfer. Das formale Kupfer(I)-Atom ist somit im Kupfer(I)-chlorid positiver geladen als im Kupfer(I)-iodid. Die nucleophile C-C-Doppelbindung sollte somit am besten mit Kupfer(I)-chlorid und am schlechtesten mit Kupfer(I)-iodid wechselwirken können. Beide Argumentationen erklären die abnehmende Anzahl der bekannten Beispiele, in denen eine  $\pi$ -Wechselwirkung von einer C-C-Doppelbindung an einem Kupfer(I)-Zentrum vorliegt.

### 3.2.1 Literaturbekannte Kupfer(I)-iodid $\pi$ -Komplexe

Wie eingangs beschrieben sind in der CSD-Datenbank sieben Strukturen von Kupfer(I)-iodid Komplexen hinterlegt, die  $\pi$ -Koordinationen von C-C-Doppelbindungen enthalten. Zwei der Strukturen sind dabei polymorphe Strukturen desselben Komplexes. Die bekannten Koordinationsverbindungen sollen nun im Folgenden nacheinander beschrieben werden.

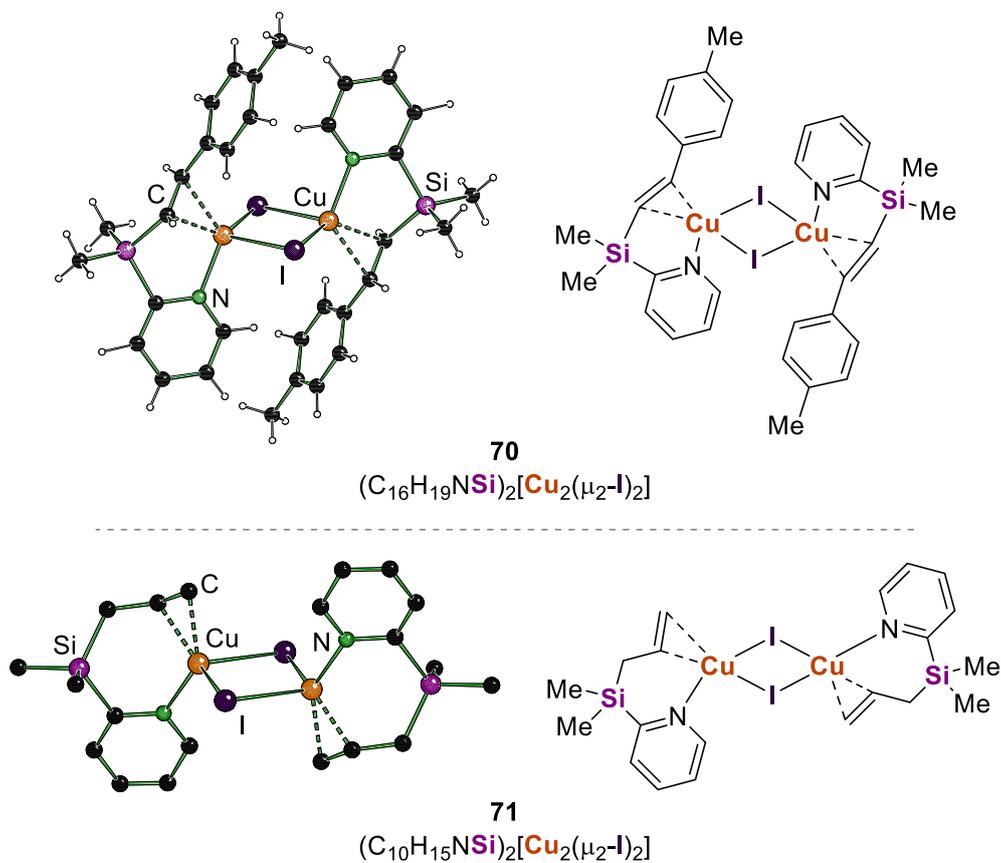
Das erste Beispiel ist der, in Abbildung 3-2 gezeigte, dimere Komplex **69-I**. **69-I** war einer der ersten aufgeklärten Strukturen, die eine  $\pi$ -Koordinierung am Metall-Zentrum von Kupfer(I)-iodid beinhaltet. *Kok, Skelton* und *White* synthetisierten **69**, indem sie Kupfer(I)-iodid mit 1,5-Cyclooctadien in einem äquimolaren Stoffmengenverhältnis in Methanol umsetzten. In **69** koordinierten zwei Moleküle von 1,5-Cyclooctadien mit beiden Doppelbindungen an ein centrosymmetrisches  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2]$ -Motiv. 1,5-Cyclooctadien trat formal als zweizähniger Chelatligand auf.<sup>[44]</sup> Das Chlorid-Analogon von **69**, welches über 40 Jahre zuvor aufgeklärt wurde, war das erste Beispiel einer  $\pi$ -koordinierenden C-C-Doppelbindungen an einem Kupfer(I)-Zentrum, für das eine Strukturaufklärung im Festkörper durchgeführt werden konnte.<sup>[45]</sup> Die Autoren, die **69** synthetisiert und strukturell aufklärten, zogen einen Vergleich zwischen den mit 1,5-Cyclooctadien gebildeten Kupfer(I)-halogenid Komplexen. Sie zeigten anhand von neueren Datensätzen, dass die drei Komplexe strukturell mit der



**Abbildung 3-2:** Centrosymmetrischer Kupfer(I)-iodid Komplex **69** mit 1,5-Cyclooctadien (COD) als Ligand.<sup>[45]</sup>

ersten Festkörperstruktur übereinstimmen. Jedoch zeigte sich für den Kupfer(I)-chlorid Komplex eine systematische Fehlordnung des gesamten Komplexes. Die Bromid- und Iodid-Komplexe hingegen stellten sich als isostrukturell heraus und wiesen keine Fehlordnungen auf. Insgesamt zeigten die drei Kupfer(I)-halogenid Komplexe große Ähnlichkeiten untereinander.<sup>[44]</sup>

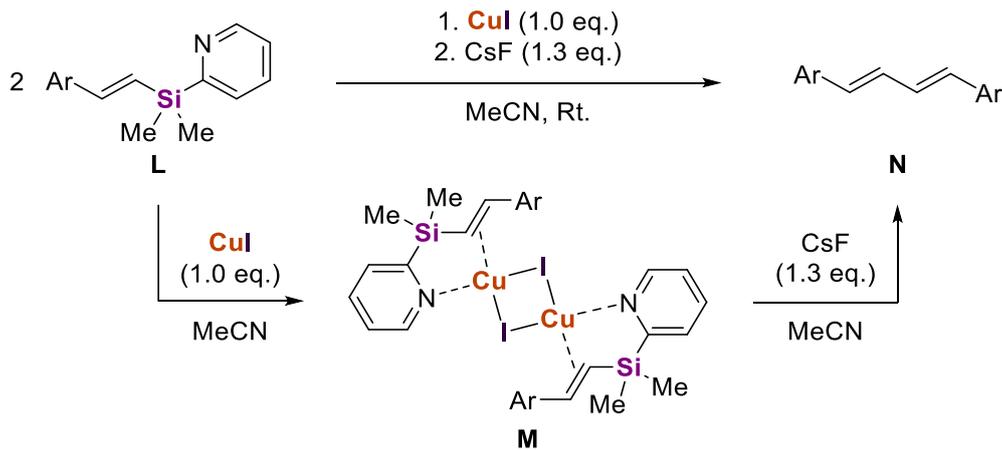
Die nächsten zwei Beispiele wurden von *Yoshida et al.* synthetisiert und strukturell aufgeklärt. Beides sind dimere Komplexe mit einem Inversionszentrum innerhalb eines  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2]$ -Vier-rings. Beide Komplexe wurden durch 2-Silylpyridin Liganden gebildet.<sup>[46]</sup>



**Abbildung 3-3:** Dimere Kupfer(I)-iodid Komplexe synthetisiert von *Yoshida et al.* Oben: **70** ist das Zwischenprodukt der Homokopplung von 2-[Dimethyl(4-methylstyryl)silyl]pyridin;<sup>[46a]</sup> unten: **71** ist das Zwischenprodukt der Allylierung von Carbonylen mit 2-(Allyldimethylsilyl)pyridin. Wasserstoffe sind auf Grund der geringen Datenqualität nicht dargestellt.<sup>[46b]</sup>

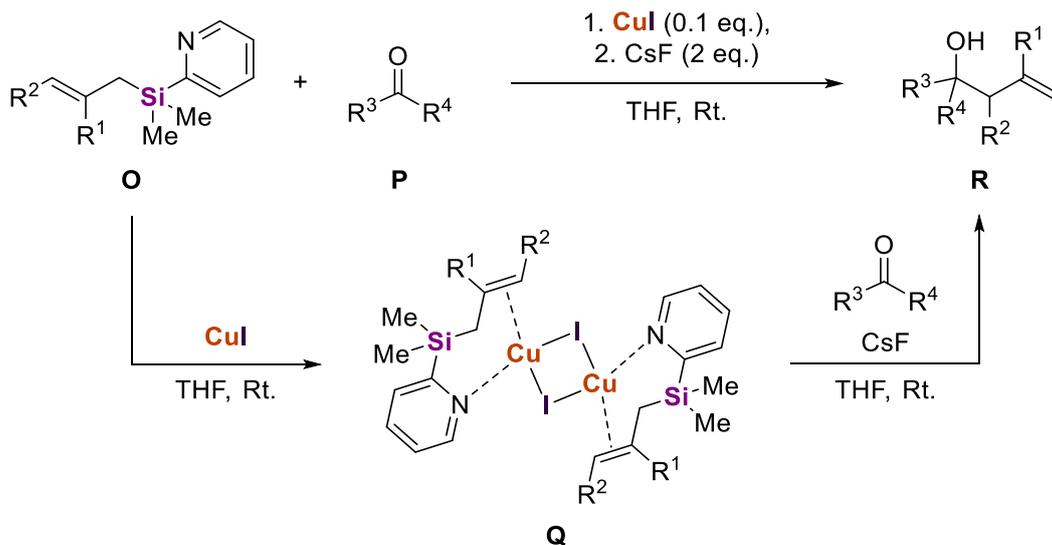
**70** war der erste Kupfer(I)-iodid Komplex, indem eine  $\pi$ -Koordination einer C-C-Doppelbindung im Festkörper nachgewiesen werden konnte. *Yoshida* und Mitarbeiter stellten fest, dass es mit 2-Pyridin-substituierten Vinylsilanen L (vgl. Schema 3-1) möglich war über dimere Kupfer(I)-iodid Komplexe, wie **70** und anschließender Fluorid-induzierte Spaltung Aryl-substituiertes 1,3-Butadienen **N** zu synthetisieren. Mithilfe dieser Homokupplungsreaktion gelang es ihnen ein weites Spektrum von unterschiedlichst funktionalisierten 1,3-Butadienen zu synthetisieren, die wiederum Substituenten-abhängige lumineszente Eigenschaften zeigten.

Element-Vinyl



**Schema 3-1:** Kupfer(I)-iodid und Cäsiumfluorid induzierte Homokupplung von Alkenyl(2-pyridyl)silanen **L** zu Aryl-substituierten 1,3-Butadienen **N**; Ar = Aryl-Substituenten.<sup>[46a]</sup>

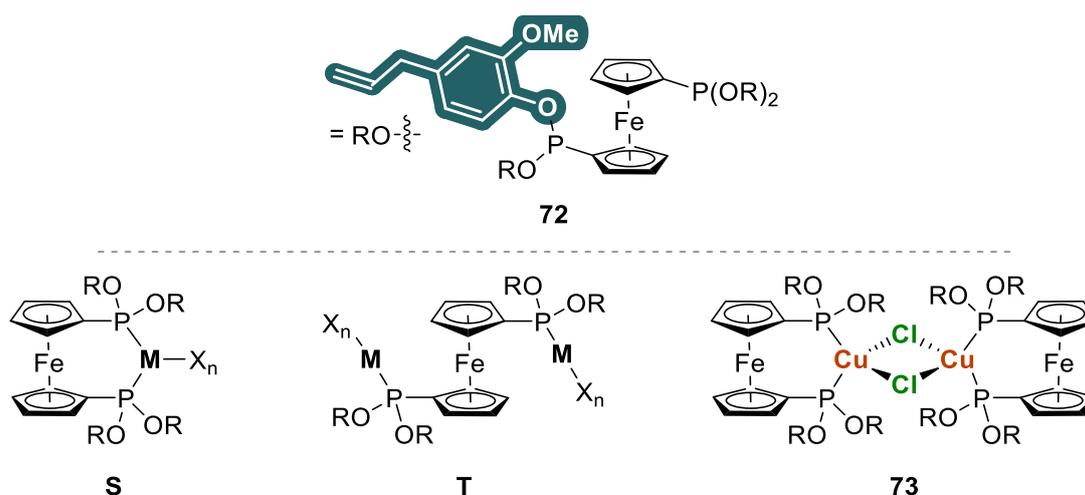
In **M** koordinierte der Pyridin-Substituent des Liganden **L** an ein Kupfer(I)-iodid und induzierte eine  $\pi$ -Koordination der Silicium-gebundenen C-C-Doppelbindung. Zwei der so gebildeten Monomere lagerten sich dann zu dem dimeren, centrosymmetrischen Komplex **M** zusammen. Die Autoren konnten zeigen, dass die initiale Koordination des Pyridins für die Bildung des Komplexes notwendig war. Eine Reaktion, indem der Pyridin-Substituent durch Phenyl ausgetauscht wurde, führte zu keiner Produktbildung. Nach Bildung von **M** konnte dann durch die Reaktion mit Cäsiumfluorid der Komplex gespalten und die entsprechenden 1,3-Butadiene gebildet werden. Die Autoren gingen davon aus, dass mit Kupfer(I)-bromid und -chlorid vergleichbare Komplexe gebildet wurden, konnten jedoch keine Festkörperstrukturen aufklären. Der Kupfer(I)-bromid Komplex konnte ebenfalls durch Zugabe von Cäsiumfluorid gespalten und das gewünschte Produkt erhalten werden. Für den entsprechenden Kupfer(I)-chlorid Komplex war dies nicht möglich.<sup>[46a]</sup>



**Schema 3-2:** Kupfer(I)-iodid und Cäsiumfluorid induzierte Allylierungsreaktion von Ketonen **P** mit Allyl(2-pyridyl)silanen **O** zu But-3-en-1-olen **R**. R = organische Substituenten.<sup>[46b]</sup>

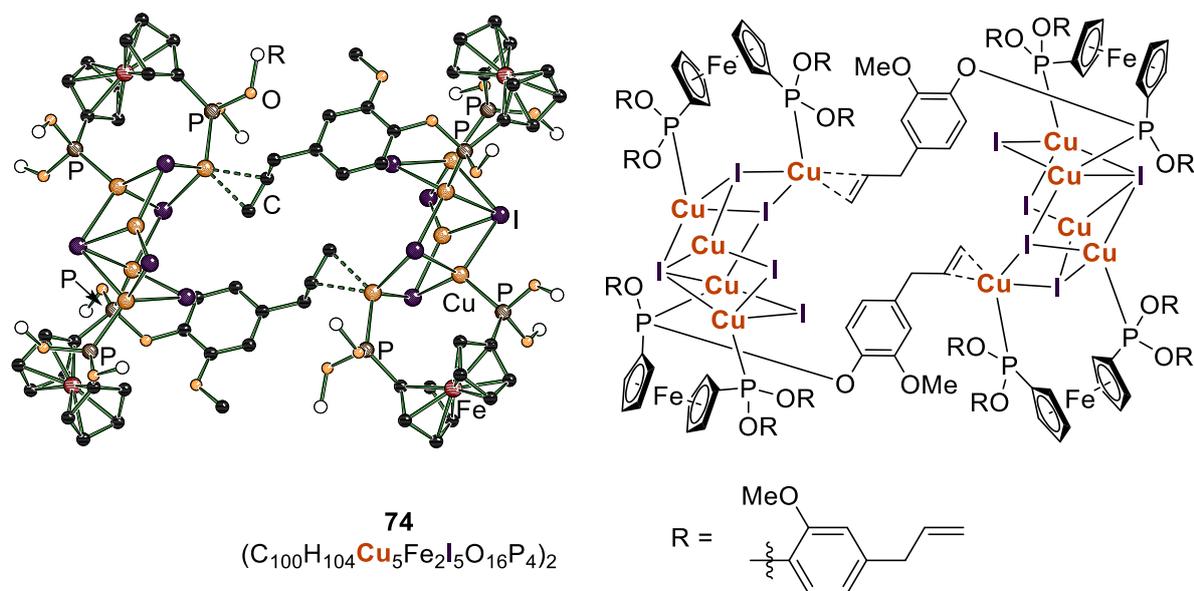
Yoshida und Mitarbeiter nutzen das Prinzip der Kupfer(I)-iodid und Cäsiumfluorid induzierten Reaktion von 2-Pyridinylsilanen kurz darauf zur Allylierung von Ketonen und Iminen durch Silicium-gebundene Allyl-Funktionen (vgl. Schema 3-2). Die zweischrittige Synthese verlief ähnlich wie die oben beschriebene Reaktion. Im ersten Schritt bildete ein 2-Pyridinylsilan **O** eine Koordination über das Stickstoff-Atom der Pyridin-Substituenten zu Kupfer(I)-iodid aus und induzierte dadurch eine  $\pi$ -Koordination der Allyl-Funktion. Als Zwischenprodukt wurde so der dimere Komplex **Q** gebildet, welcher durch Zugabe von Cäsiumfluorid gespalten und mit dem Keton zur Reaktion gebracht wurde. Die Autoren konnten erneut zeigen, dass die Pyridin-Funktionalität essentiell für die Reaktion war. Kontrollexperimente mit Triorganylallylsilanen, ohne koordinierenden Gruppen zeigten keine Produktbildung. Zudem untersuchten sie den Einfluss der Kupfer-Spezies und die Notwendigkeit des Cäsiumfluorids. Ohne die Verwendung von Letzterem konnte keine Bildung des But-3-en-1-ols **R** nachgewiesen werden. Nähere Angaben, warum kein Produkt gebildet wurde, sind nicht angegeben, jedoch ist zu vermuten, dass die Reaktion beim Zwischenprodukt, dem Kupfer(I)-iodid Komplexe, zum Erliegen kommt. Untersuchungen bezüglich des Einfluss der Kuper-Spezies zeigten, dass Kupfer(II)-Spezies ( $\text{CuF}_2$  und  $\text{CuCl}_2$ ) nicht geeignet waren. Andere Kupfer(I)-Spezies, wie  $[(\text{MeCN})_4\text{Cu}]\text{PF}_6$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuBr}$  oder  $\text{CuCN}$  sind zwar auch in der Lage die Reaktion zu initiieren, jedoch erzielten die Reaktionen geringere Ausbeuten als bei der Verwendung von Kupfer(I)-iodid.<sup>[46b]</sup>

Der in Abbildung 3-4 gezeigte Ferrocenyldi(phosphonat) Ligand **72** wurde in Komplexierungsstudien zusammen mit verschiedensten Übergangsmetall-Verbindungen eingesetzt. Dabei wurden unter anderem einkernige Chelatkomplexe wie **S** (mit Molybdän- oder Wolframpentacarbonyl, Palladium(II)- oder Platin(II)-chlorid, Ruthenium(II)-cyclopentadienylchlorid, Palladium(II)-allyltriflat), zweikernige Komplexe wie **T** (mit Palladium(II)-(p-cymol)dichlorid, Gold(I)-chlorid) oder der dimere Kupfer(I)-chlorid Chelatkomplex **73** synthetisiert.<sup>[47]</sup>



**Abbildung 3-4:** Verwendeter Ferrocenyldi(phosphonat) Ligand **72** und schematische Darstellung der Übergangsmetall Komplexe.  $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ru}, \text{Au}$ ;  $\text{X} = \text{CO}, \text{Cl}, \eta^5\text{-Cp}, \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5, \eta^6\text{-p-Cymol}$ .<sup>[47]</sup>

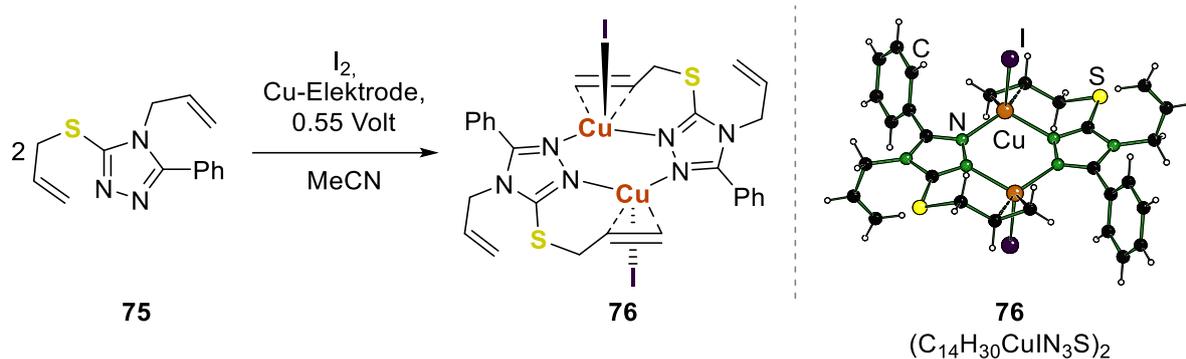
Alle genannten Komplexe wurden durch Phosphor-Metall-Koordinationen gebildet. Die Methoxy- oder Allyl-Funktionalitäten gingen in den oben genannten Komplexen keine Wechselwirkungen mit den Metallen ein. Anders bei der Verwendung von Kupfer(I)-bromid und -iodid. Durch die Reaktion von Ligand **72** mit Kupfer(I)-iodid in einem Stoffmengenverhältnis von 1:2 oder 2:5 (L:CuI) in einem Acetonitril/Dichlormethan Gemisch konnten die Autoren den in Abbildung 3-5 dargestellten dimeren, pentanuklearen Kupfer(I)-iodid-Komplex **74** synthetisieren und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse strukturell aufklären.<sup>[47]</sup>



**Abbildung 3-5:** Dimerer, pentanuklearer Kupfer(I)-iodid Komplex **74** synthetisiert von *Balakrishna et al.*<sup>[47]</sup> Als Ligand wurde der bidentente Ligand 1,1'-Di[bis(4-allyl-2-methoxyphenyl)phosphonat]ferrocen (**72**) verwendet. Die nicht-koordinierenden 4-Allyl-2-methoxyphenyl-Substituenten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Im Komplex trat **72** als Chelatligand auf, welcher über die Phosphor-Atome an ein formales [Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-I)<sub>2</sub>]-Motiv überbrückend koordinierte. Ein Kupfer(I)-iodid verband dann zwei [Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-I)<sub>2</sub>]-Ligand-Motive zu einem offenen, korbformigen, fünfkernigen Monomer. Zwei dieser Monomere wurden dann über π-Bindungen der Allyl-Funktionen an einem terminalen Kupfer(I)-Zentrum verbunden. Ein vergleichbarer Komplex wurde für Kupfer(I)-bromid mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Autoren fokussierten sich neben der Strukturaufklärung der beschriebenen Komplexe auf die *Suzuki*-Kreuzkupplung von Arylbromiden und Arylborsäuren. Diese katalysierten sie mit einem Palladium(II)-chlorid Komplex wie **S** (s. Abbildung 3-4). Mit den Kupfer(I)-halogenid Komplexen wurden keine weiteren katalytischen Untersuchungen berichtet.<sup>[47]</sup>

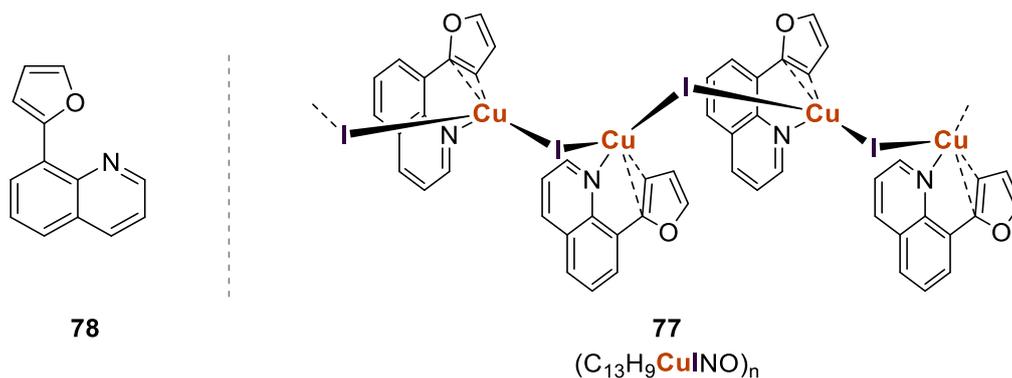
Der nächste Komplex wurde durch das Anlegen einer Spannung von 0,55 V an eine Lösung von dem Triazol-Liganden **75** und elementarem Iod in Acetonitril mithilfe von Kupfer-Elektroden erhalten. Durch die Oxidation des Elektrodenmaterials und der Reduktion des Iods bildeten sich im Laufe eines Tage Einkristalle von **76**. In Schema 3-3 (rechts) ist die Komplexstruktur im Festkörper dargestellt.<sup>[48]</sup>



**Schema 3-3:** Elektrochemische Synthese von **76**, ausgehend vom 4-Allyl-3-(allylthio)-5-phenyl-4H-1,2,4-triazol (**75**). Rechts: Komplexstruktur im Festkörper von **76**.<sup>[48]</sup>

**76** ist ein Beispiel für ein nicht-klassisches Dimer eines Kupfer(I)-halogenid Komplexes, da die Iodide nicht als verbrückende Liganden auftraten. Zwei Ligand-Moleküle koordinierten über die imidischen Stickstoffe an zwei Kupfer(I)-Atome, sodass ein sechsgliedriger Ring entstand. Die Iodide standen zur aufgespannten Ebene näherungsweise orthogonal, eins oberhalb, das andere unterhalb der Ringebene. Die Koordinationsphären der Metalle wurden dann durch  $\pi$ -Koordinationen der Schwefel-gebundenen Allyl-Funktion vervollständigt. Die Allyl-Gruppe, die am aminischen Stickstoff gebunden war ging keine koordinativen Wechselwirkungen ein. Die Autoren schrieben dies der elektronischen Natur der beiden Allyl-Gruppen und der räumlichen Anordnung zu. Die N-gebundene Allyl-Funktion soll durch den elektronenziehenden Triazol-Ring elektronisch abgereichert worden sein und somit nicht in der Lage sein an Kupfer(I)-Zentren zu koordinieren. Die S-gebundene Allyl-Gruppe erfährt dies nicht. Für **76** konnte eine zweite polymorphe Festkörperstruktur erhalten werden. Diese ist in Abbildung 10-1 in Abschnitt 10 dargestellt. Die beiden Strukturen unterschieden sich darin, dass in der zweiten Struktur eine zweite Komplexhälfte in der asymmetrischen Einheit enthalten war. Durch Symmetrie konnten dann zwei kristallographisch unabhängige Moleküle von **76** erzeugt werden, die ca. 9.7 Å voneinander entfernt und um 36.6° zueinander verkippt vorlagen (bezogen auf den Mittelpunkt der  $[-\text{Cu}-\text{N}=\text{N}-]_2$ -Sechsringe).<sup>[48]</sup>

Das letzte literaturbekannte Beispiel ist das eindimensionales Koordinationspolymer **77**, gebildet von 8-(Furan-2-yl)chinolin (**78**) und Kupfer(I)-iodid. In Abbildung 3-6 ist eine schematische Darstellung des Komplexes abgebildet. Im Anhang ist in Abbildung 10-2 die Festkörperstruktur dargestellt. Die Festkörperstruktur von **78** wurde in der CSD-Datenbank ohne eine zugehörige Publikation hinterlegt. Informationen zu Synthese und Hintergründe der Komplexierungen sind somit nicht bekannt. Aus diesem Grund soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine nähere Beschreibung des Komplexes durchgeführt werden.<sup>[49]</sup>

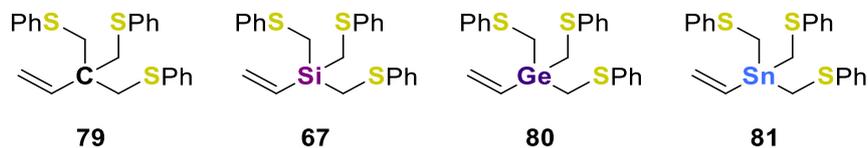


**Abbildung 3-6:** Lewis-Formel des 8-(Furan-2-yl)chinolins (**78**) und schematische Darstellung des 1D-Koordinationspolymers **77** gebildet von **78** und Kupfer(I)-iodid.<sup>[49]</sup>

Alle literaturbekannten Kupfer(I)-iodid  $\pi$ -Komplexe, mit Ausnahme von **69** beinhalteten starke  $\sigma$ -Donoren, die das Kupfer(I)-Atom koordinierten. Dadurch wurde die  $\pi$ -Koordination der C–C-Doppelbindungen über den *complex induced proximity* Effekt induziert oder zumindest begünstigt. Für die 2-Pyridinylsilane konnte sogar nachgewiesen werden, dass ohne den  $\sigma$ -koordinierenden Pyridin-Substituenten keine Koordination der Doppelbindung stattfand. Dies trifft nicht auf das Koordinationspolymer **68** aus dem eigenen Arbeitskreis und dem Kupfer(I)-iodid Komplex **69** des 1,5-Cyclooctadiens zu. In Letzterem liegen keine zusätzlichen Donor-Funktionalitäten vor. Thioether und Kupfer(I)-Kationen gelten nach dem HSAB-Konzept nach Pearson<sup>[50]</sup> zwar beides als weiche Base bzw. Säure, bilden aber dennoch keine starken Wechselwirkungen aus. Vielmehr werden Thioether oftmals genau aus diesem Grund für die Komplexierung von Kupfer(I)-halogeniden verwendet. Aufgrund der schwachen koordinativen S–Cu-Bindung entstehen kurze Cu–Cu-Abstände, was wiederum vorteilhaft für die Synthese von lumineszenten Materialien ist. Im späteren Verlauf dieser Arbeit wird dies nochmals genauer thematisiert. An dieser Stelle soll dies die Besonderheit der Bildung eines solchen Koordinationsmusters von **68** verdeutlichen.

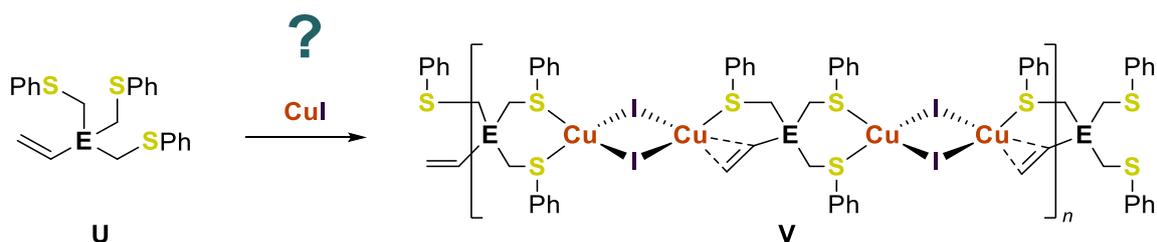
### 3.3 Zielsetzung

Im folgenden Kapitel sollen zunächst die vier Element-Vinyl-Liganden (Abbildung 3-7) synthetisiert werden, die an einem zentralen Atom aus der vierten Hauptgruppe neben der Vinyl-Gruppe noch drei Thioether-Substituenten tragen. Durch die Variation des Zentralatoms soll untersucht werden, inwiefern die elektronische Natur der Substituenten beeinflusst wird.



**Abbildung 3-7:** Element-Tris[(phenylthio)methyl]vinyl Liganden **67**, **79–81** mit dem Zentralatom aus der vierten Hauptgruppe.

Anschließend sollen diese in Kupfer(I)-iodid Komplexierungen eingesetzt werden, um Analoga **V** des Silylvinyl-Koordinationspolymers **68** (Schema 3-4) zu synthetisieren. Anhand dieser soll untersucht werden, inwiefern die elektronischen Eigenschaften der Vinyl-Gruppe verantwortlich sind für das Ausbilden der selten beobachteten  $\pi$ -Koordination einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung an Kupfer(I)-iodid.



#### Einfluss von E auf $\pi$ -Koordination der Vinyl-Gruppe?

**Schema 3-4:** Welchen Einfluss hat das Zentralatom auf die  $\pi$ -Koordination der Vinyl-Gruppe?

Um Einblicke in die Eigenschaften der Liganden und der Koordinationspolymere zu erhalten, soll eine Kombination aus unterschiedlichsten Analysemethoden eingesetzt werden. Sowohl Untersuchungen in Lösung, in Form von NMR-Spektroskopie, als auch im Festkörper sollen eingesetzt werden. Dabei wird wieder der Hauptfokus auf der Strukturaufklärung mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse liegen, jedoch auch andere Methoden wie IR-Schwingungsspektroskopie oder thermogravimetrischen Analysen und experimentelle Elektronendichtebestimmungen, gekoppelt mit quantenchemischen Berechnungen sollen Auskunft über die ablaufenden Prozesse geben.

### 3.4 Liganden Synthese

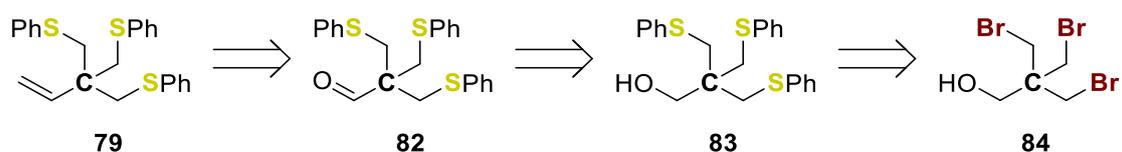
Im folgenden Abschnitt wird die Synthese von Thioanisol-substituierten Element-Vinyl Liganden mit Zentralatom aus der vierten Hauptgruppe beschrieben. Dabei werden die Elemente der vierten Hauptgruppe in chronologischer Reihenfolge behandelt.

#### 3.4.1 Kohlenstoff-Vinyl

Die Planung und Durchführung der Synthese wurde in Zusammenarbeit mit *Tobias Schrimpf* und *Pinar Kübra Celik-Bicici*, im Rahmen angeleiteter Praktika, sowie mit *Paul Erik Schneider*, im Rahmen eines Hilfskräfteverhältnisses durchgeführt. Teile der Ergebnisse konnten in Kooperation mit *Jan Frederik Wappelhorst* bereits im Journal *Acta Crystallographica* publiziert werden.<sup>[1]</sup>

##### 3.4.1.1 Syntheseplanung

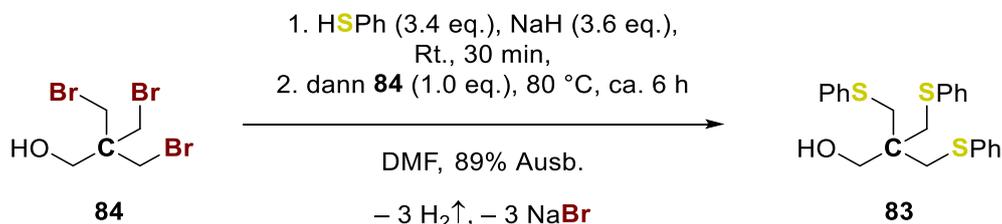
Das Zielmolekül {2-[(Phenylthio)methyl]-2-vinylpropan-1,3-diyl}bis(phenylsulfan) (**79**) wurde über eine mehrstufige Synthese ausgehend vom kommerziell erhältlichen 3-Bromo-2,2-bis(brommethyl)propan-1-ol (**84**) synthetisiert.



**Schema 3-5:** Mehrstufige Retrosynthese von {2-[(Phenylthio)methyl]-2-vinylpropan-1,3-diyl}bis(phenylsulfan) (**79**) bis hin zum kommerziell verfügbaren 3-Bromo-2,2-bis(brommethyl)propan-1-ol (**84**).

##### 3.4.1.2 Schritt 1 – nucleophile Substitution der Brom-Substituenten

Im ersten Schritt wurden die Thiophenol-Substituenten ins Molekül eingeführt. Als Grundlage wurde die Synthese von *D. Nawrot et al.* verwendet.<sup>[51]</sup> Schema 3-6 zeigt die Reaktionsgleichung der ablaufenden Reaktion.

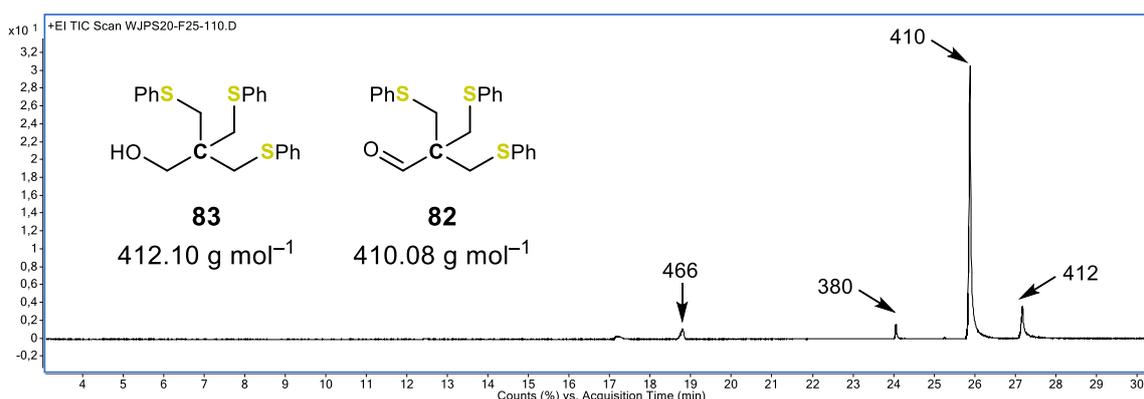


**Schema 3-6:** Nucleophile Substitution der Brom-Substituent am 3-Bromo-2,2-bis(brommethyl)propan-1-ol (**84**) durch Natriumthiophenolat.

Thiophenol und Natriumhydrid wurden bei Raumtemperatur für 30 Minuten in *N,N*-Dimethylformamid gerührt, umso *in situ* das Nucleophil Natriumthiophenolat zu erzeugen. Anschließend wurde 3-Bromo-2,2-bis(brommethyl)propan-1-ol (**84**) bei Raumtemperatur zur Lösung hinzugegeben. Natriumthiophenolat wurde im leichten Überschuss, bzw. **84** im leichten

Unterschuss eingesetzt, da immer Teile von 1,2-Diphenyldisulfid gebildet werden. Nach Zugabe von **84** wurde das Reaktionsgemisch bei 80 °C gerührt, wobei der Reaktionsverlauf regelmäßig mittels GC/EI-MS Analysen überwacht wurde. Nach sechs Stunden wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktion durch Zugabe von VE-Wasser beendet. Nach Extraktion mit Diethylether und säulenchromatographischer Aufreinigung konnte 3-(Phenylthio)-2,2-bis[(phenylthio)methyl]propan-1-ol (**83**) als farblose hochviskose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 89% erhalten werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte **83** erstmals synthetisiert werden. Die Vollcharakterisierung erfolgte dabei mittels Elementaranalyse, GC/EI-MS und multinuklearer NMR-Spektroskopie.

Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie zeigten das Vorliegen einer reinen Produktfraktion. Im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektrum konnten neben dem Signalsatz von **83**, Signale für das NMR-Lösungsmittel und dem enthaltenen Wasser und Tetramethylsilan (**50**) beobachtet werden. Zusätzliche Signale waren nicht enthalten. Analysen der Produktfraktion nach säulenchromatographischer Aufreinigungen mittels GC/EI-MS ergaben ein weniger eindeutiges Bild. In Abbildung 3-8 ist das Chromatogramm für die Produktphase gezeigt.



**Abbildung 3-8:** Chromatogramm der Produktfraktion von **83** als Minderprodukt.<sup>a</sup> Die angegebenen Werte entsprechen den größten detektierten Massenfragmenten.

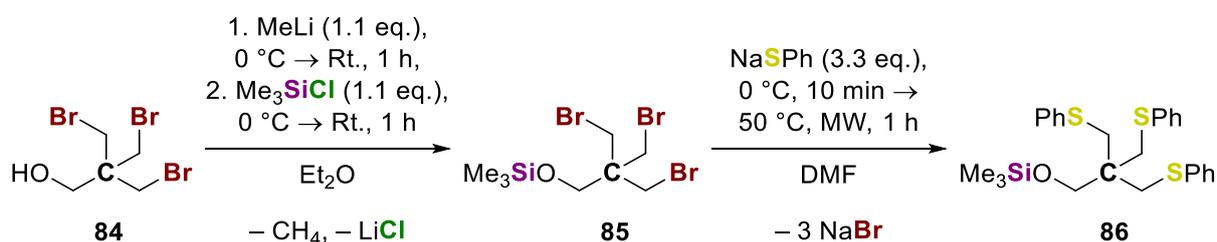
Im Chromatogramm war ein Signal mit hoher und mehrere mit geringer Intensität zu beobachten. Das schwerste Fragment, gemessen für das Signal mit der höchsten Intensität mit einer Retentionszeit von 25.86 min, betrug 410 *m/z*. **83** weist eine exakte Masse von 412.10 *m/z* auf. Das Signal mit einer Retentionszeit von 27.15 min zeigte ein dazu passendes Massenfragment. Allerdings ist dies ungefähr um einen Faktor Zehn weniger intensiv als das zuvor beschriebene Signal. Würde die Alkohol-Funktion zum Aldehyden **82** oxidiert, würde eine exakte Masse von 410.08 *m/z* entstehen. Diese Reaktion sollte im nächsten Schritt durchgeführt werden. Die zusätzlichen Signale mit Retentionszeiten von 18.77 und 24.04 min konnten nicht zu geordnet werden. Isoliert betrachtet suggerierte die GC/EI-MS Analyse, dass **83** zwar gebildet

<sup>a</sup> Ein direkter Rückschluss von der Intensität eines Signals auf den vorliegenden Anteil in der Probe ist durch einen GC/EI-MS Detektor nicht gegeben. Die Intensität eines Signals wird unter anderem von der Konzentration, aber auch von der Ionisierbarkeit der Verbindung bestimmt. Da die vermuteten Verbindungen große chemische Ähnlichkeiten aufweisen und nur eine qualitative Aussage getroffen wird sollte der gemachte Rückschluss legitim sein.

wurde, jedoch nur als deutliches Minderprodukt. Vielmehr schien **83** direkt zum Aldehyden **82** oxidiert worden sein, sodass der nächste Reaktionsschritt überflüssig werden würde. Allerdings zeigten sich in den NMR-Spektren, aufgenommen vor und nach der GC/EI-MS Analysen keine Anhaltspunkte für eine Oxidation. Carbonylische Protonen und Kohlenstoffe weisen eine charakteristische chemische Verschiebung sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR auf, die weit ins Tieffeld verschoben sind. Beides war für die Produktphase von **83** nicht zu beobachten. Der Grund für das Auftreten der verschiedenen Signale in der GC/EI-MS Analyse konnten nicht geklärt werden.

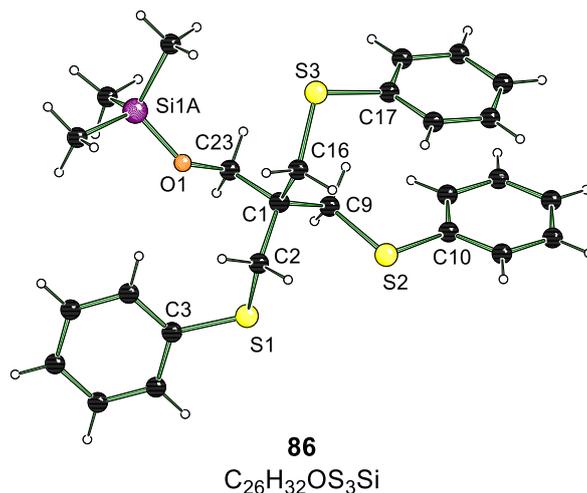
In anfänglichen Arbeiten zur Synthese des Kohlenstoff-Vinyl Liganden wurde der hier beschriebene Schritt in abgeänderter Form durchgeführt. Die Hydroxy-Funktion von **84** wurde vor der nucleophilen Substitution durch Thiophenolat mit Chlortrimethylsilan geschützt. Grund dafür war die Annahme, dass die funktionelle Gruppe unter basischen und nucleophilen Bedingungen unerwünschte Nebenreaktionen eingehen könnte.

Zu einer Lösung von **84** in Diethylether wurde bei  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung von Methyllithium gegeben. Nach Zugabe wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und dann für eine Stunde gerührt. Anschließend wurde bei  $0^\circ\text{C}$  Chlortrimethylsilan hinzugegeben und erneut bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Durch Zugabe von VE-Wasser wurde die Reaktion beendet, worauf eine Extraktion mit Diethylether folgte (vgl. Schema 3-7).<sup>[1]</sup>



Schema 3-7: Synthese des Silyl-geschützten Trithioethers **86**.<sup>[1]</sup>

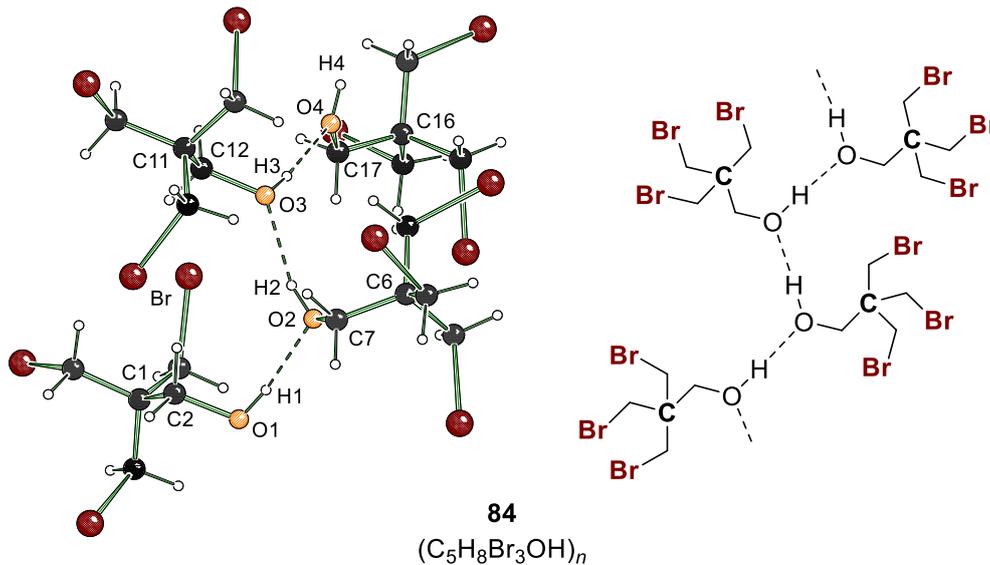
**85** wurde als Rohprodukt in *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Bei  $0^\circ\text{C}$  wurde eine Lösung von Natriumthiophenolat in *N,N*-Dimethylformamid – hergestellt wie weiter oben beschrieben – hinzugegeben. Die Lösung wurde zehn Minuten bei tiefer Temperatur gerührt. Es folgte eine Bestrahlung mit Mikrowellenstrahlung (150 Watt) für eine Stunde bei  $50^\circ\text{C}$ . Anschließend wurden alle reaktiven Spezies durch Zugabe von VE-Wasser neutralisiert, das Reaktionsgemisch mit Diethylether extrahiert und anschließend unter vermindertem Druck destillativ aufgereinigt. Eine Umkristallisation ergab **86** als kristallinen Feststoff.<sup>[1]</sup>



**Abbildung 3-9:** Verkürztes Nummerierungsschema und Molekülstruktur im Festkörper von **86**. Die zweite Lage des Me<sub>3</sub>SiO-Fragments ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1–C2 1.5451(14), C1–C9 1.5361(14), C1–C16 1.5428(14), C1–C23 1.5292(14), Si–C2 1.8241(11), Si–C3 1.7664(11), S2–C9 1.8189(10), S2–C10 1.7624(12), S3–C16 1.8215(11), S3–C17 1.7744(13), O1–C23 1.4235(14), O1–Si1A 1.6236(10).

Trimethyl{3-(phenylthio)-2,2-bis[(phenylthio)methyl]propoxy}silan (**86**) kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C<sub>2</sub>/c in Form von farblosen Blöcken bei 0 °C aus Diethylether. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein vollständiges Molekül von **86**. Für die Trimethylsilyl-geschützte Hydroxy-Funktion kann eine zweite stabile Lage mit einem Besetzungsniveau von 49.1(3)% verfeinert werden. Beide Lagen sind um wenige Grad zueinander verwinkelt. Insgesamt zeigt die Molekülstruktur von **86** gute Übereinstimmung mit Strukturen aus der Literatur.<sup>[52]</sup> Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-2 in Abschnitt 8.2.1 zusammengefasst.

Wie sich zeigte, war eine Schützung der Hydroxy-Funktion für die Synthese nicht notwendig, sodass im späteren Verlauf die zuvor beschriebene Synthese verwendet wurde. Nichtsdestotrotz stellte **86** eine interessante Verbindung dar, da sie verglichen mit **82** eine bessere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln aufweisen sollte. Die Trimethylsilyl-Schutzgruppe verhindert das Ausbilden von Wasserstoff-Brückenbindungen. Dies konnte anschaulich für das Edukt **84** im Festkörper nachgewiesen werden.<sup>[1]</sup>

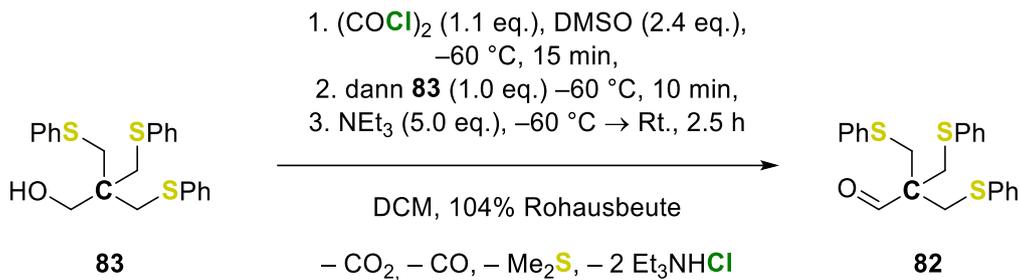


**Abbildung 3-10:** Verkürztes Nummerierungsschema und Molekülstruktur im Festkörper (links) und Lewis-Formel (rechts) von 3-Bromo-2,2-bis(brommethyl)propan-1-ol (**84**). Durch Wasserstoff-Brückenbindungen wird eine 1D-Polymerkette aufgebaut. Abgebildet ist die asymmetrische Einheit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1–H1 0.72(4), H1–O2 2.00(4), O1–O2 2.713(3), O1–H1–O2 172(4), O2–H2 0.72(4), H2–O3 2.06(4), O2–O3 2.770(3), O2–H2–O3 167(4), O3–H3 0.69(4), H3–O4 2.04(4), O3–O4 2.730(3), O3–H3–O4 179(4), O4–H4 0.72(4), H4–O1<sup>i</sup> 2.07(4), O4–O1<sup>i</sup> 2.777(3), O4–H4–O1<sup>i</sup> 167(4), C1–C2 1.534(4), C2–O1 1.433(3), C6–C7 1.545(4), C7–O2 1.433(3), C11–C12 1.541(4), C12–O3 1.428(3), C16–C17 1.544(4), C17–O4 1.432(3).

**84** kristallisierte im triklinen Kristallsystem der Raumgruppe  $P\bar{1}$  in Form von farblosen Platten bei 0 °C aus Diethylether. **84** ist bereits als kristalliner Feststoff kommerziell erhältlich. Die in Abbildung 3-10 abgebildete Struktur wurde jedoch durch Umkristallisation erhalten, wodurch die Qualität der Einkristalle gesteigert werden konnte. In der asymmetrischen Einheit sind vier vollständige Moleküle von **84** enthalten, die über Wasserstoff-Brückenbindungen eine eindimensionale Polymerkette bilden. Alle Protonen, die an Wasserstoff-Brücken beteiligt sind, sind freiverfeinert. Die ausgebildeten Winkel der Wasserstoff-Brücken stimmen mit 172(4)°, 167(4)°, 179(4)° und 167(4)° ungefähr mit dem idealen 180° Winkel überein. Eine Abweichung von diesem wird häufig beobachtet und ist meist durch sterische Effekte der Moleküle bedingt. Es wurden dreimal ein O–H-Donorabstand von 0.72(4) Å und einmal von 0.69(4) Å beobachtet. Die O–H-Akzeptor Abstände sind mit 2.00(4), 2.06(4), 2.04(4) und 2.07(4) Å im Rahmen der Fehlerabweichung gleich lang und somit auch gleich stark.<sup>[1]</sup> Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-2 in Abschnitt 8.2.1 zusammengefasst.

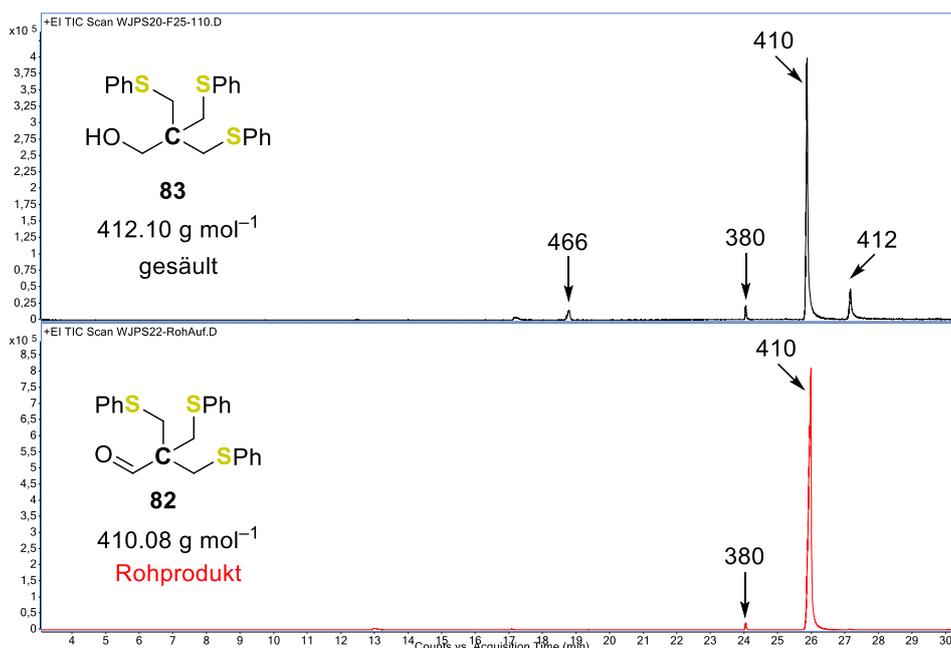
### 3.4.1.3 Schritt 2 – Oxidation der Hydroxy-Funktion

Im nächsten Schritt sollte die terminale Hydroxy-Gruppe zu einer Aldehyd-Funktion oxidiert werden. Um nicht weiter zur Carbonsäure oxidiert zu werden, wurde eine milde Oxidation gewählt. Die Wahl fiel auf die *Swern*-Oxidation, mit welcher primäre und sekundäre Alkohole selektiv zu Carbonyl-Gruppen oxidiert werden können.<sup>[53]</sup>



**Schema 3-8:** Reaktionsgleichung der Swern-Oxidation vom Alkohol **83** zum Aldehyd **82**.<sup>[53]</sup>

Zu einer Lösung von Oxalylchlorid in Dichlormethan wurde bei -60 °C langsam Dimethylsulfoxid hinzugegeben und nach Zugabe für 15 Minuten bei tiefer Temperatur gerührt. Anschließend wurde bei -60 °C Alkohol **83**, gelöst in wenigen Millilitern Dichlormethan, hinzugegeben. Das im ersten Schritt gebildete aktivierte Chlordimethylsulfonium-Ion deprotonierte erst die Hydroxy-Funktion und reagierte in einem nucleophilen Reaktionsschritt mit dem Sauerstoff von **83**. Die Zugabe einer Base, in diesem Fall Triethylamin, bewirkte eine Deprotonierung an einer der Schwefel-gebundenen Methyl-Gruppen. Anschließend folgte eine intramolekulare Deprotonierung an der Sauerstoff-gebundenen Methylen-Gruppe, wodurch Dimethylsulfan abgespalten und eine Carbonyl-Funktionalität gebildet wurde.<sup>[53]</sup> Eine Zugabe von VE-Wasser beendete die Reaktion. Durch Extraktion der wässrigen Phase mit Dichlormethan und anschließendem Entfernen aller leichtflüchtigen Bestandteil unter vermindertem Druck konnte 3-(Phenylthio)-2,2-bis[(phenylthio)methyl]propanal (**82**) als viskoses Öl erhalten werden. Aufreinigungsversuche mittels Kugelrohrdestillation unter Hochvakuum oder Säulenchromatographie früherer Synthesen zeigten keinen Erfolg. Bei Letzterem zersetzte sich das Produkt, sodass auf eine Aufreinigung verzichtet und **81** als Rohprodukt erhalten wurde.

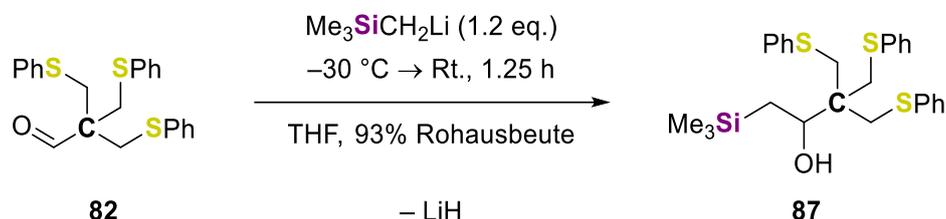


**Abbildung 3-11:** Vergleich der Chromatogramme zwischen der Produktfraktion von **83**, nach säulenchromatographischer Aufreinigung (schwarz) und des Rohprodukts von **82** (rot). Angegeben sind die schwersten beobachteten Massenfragmente.

Im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum von **82** konnten die charakteristischen Signale für die Carbonyl-Funktion beobachtet werden. Das Carbonyl-Proton zeigte ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 9.34 ppm (in  $\text{MeCN-}d_3$ ), der Carbonyl-Kohlenstoff ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 201.9 ppm (in  $\text{MeCN-}d_3$ ). Beide Signale waren in den Spektren vom Alkohol **83** nicht enthalten. Abbildung 3-11 zeigt die Chromatogramme für die Produktphase vom vorherigen Schritt, der Synthese vom Alkohol **83**, und dem Rohprodukt der Oxidation zum Aldehyd **82**. Beide zeigten ein intensives Signal mit einem Massenfragment von 410  $m/z$ , welches dem Molekül-Ion von **82** entspricht.

### 3.4.1.4 Schritt 3 – Olefinierung

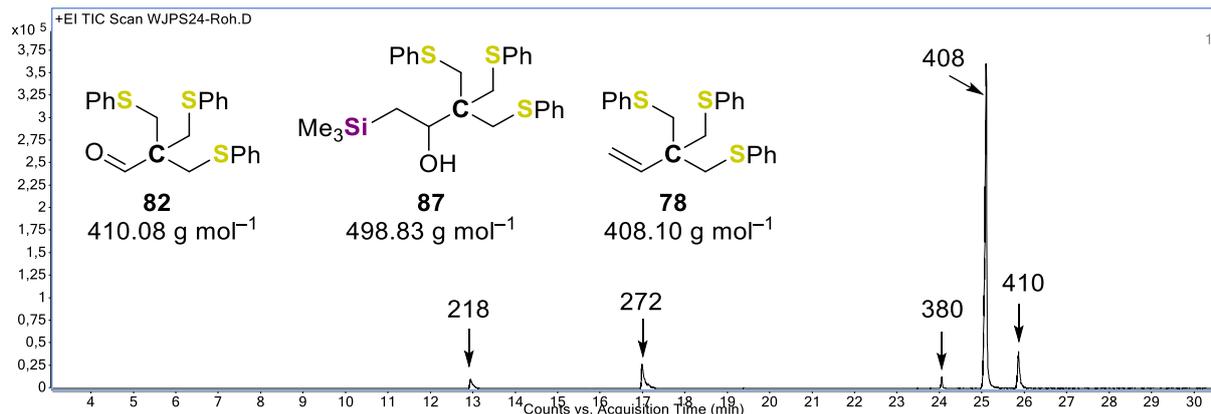
Im letzten Schritt sollte die aufgebaute Carbonyl-Funktion mit einer *Peterson*-Olefinierung in die gewünschte C–C-Doppelbindung überführt werden.<sup>[54]</sup> Prinzipiell ist es über die Wahl der Reaktionsführung möglich die Konfiguration der entstehenden Doppelbindung zusteuern. Da in diesem Fall drei der Substituenten Protonen sind, ist eine Stereokontrolle nicht notwendig. Dennoch wurde eine säure- und basenkatalysierte Abspaltung getestet, um zu prüfen, mit welcher eine bessere Produktbildung erzielt werden kann. In Testreaktionen stellte sich heraus, dass unter Verwendung von Salzsäure keine nachweisbaren Mengen (mittels GC-EI/MS) vom gewünschten Produkt gebildet werden. Anders bei der basischen Reaktionsführung mit Kaliumhydrid. Im Folgendem wird nur die basische *Peterson*-Olefinierung thematisiert.



**Schema 3-9:** Synthese des  $\beta$ -Silylalkohols **87**.<sup>[55]</sup>

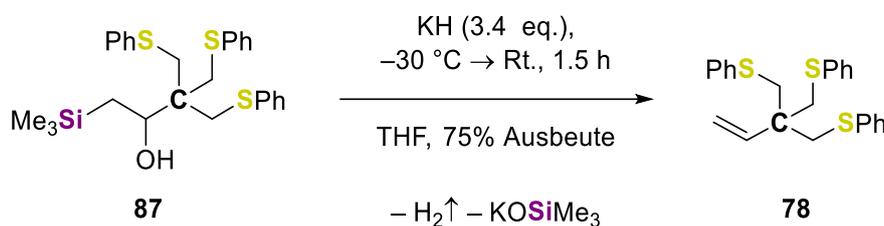
(Trimethylsilyl)methylolithium wurde bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von **82** in Tetrahydrofuran gegeben. Nach anfänglichem Rühren bei tiefer Temperatur wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgetaut. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels GC/EI-MS Analysen überwacht. Abbildung 3-12 zeigt das Chromatogramm der Reaktionsanalyse nach einer Stunde bei Raumtemperatur.

## Element-Vinyl



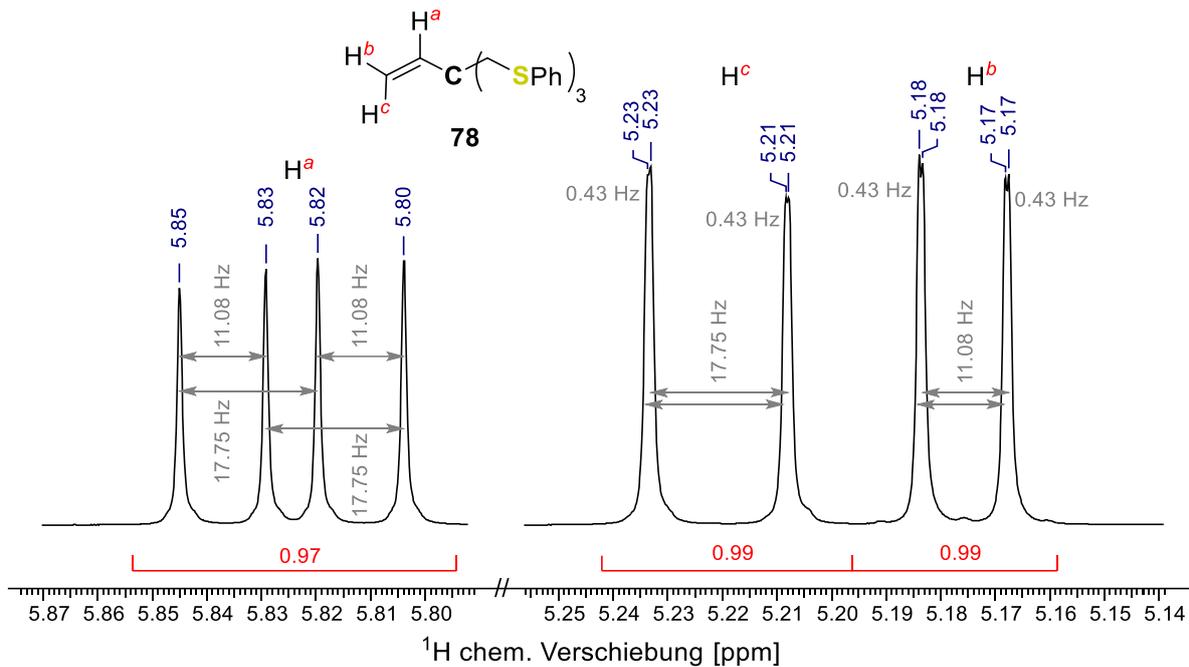
**Abbildung 3-12:** Chromatogramm einer Probe während der Reaktion nach einer Stunde. Angegeben sind die schwersten beobachteten Massenfragmente.

Das Chromatogramm zeigte ein wenig intensives Signal für den Aldehyden **82** und ein intensives Signal mit einem Massenfragment mit  $408 \text{ m/z}$ . Es wurde dem gewünschten Zielmolekül **78** zugeordnet. Die Reaktion wurde durch Zugabe von VE-Wasser beendet, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert und anschließend alle leichtflüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Zur Überprüfung wurden NMR-Spektren vom Rohprodukt aufgenommen. Diese zeigten keine charakteristischen Signale einer C–C-Doppelbindung. Das  $^1\text{H}$ -Spektrum legte die Bildung des  $\beta$ -Silylalkohols **87** nahe.



**Schema 3-10:** Basische Spaltung von **87** und Synthese von {2-[(Phenylthio)methyl]-2-vinylpropan-1,3-diy}bis(phenylsulfan) (**78**).

Das Rohprodukt von **87** wurde bei  $-30^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran gegeben und wenige Minuten bei tiefer Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung bei Raumtemperatur gerührt. Wieder wurde die Reaktion mittels GC/EI-MS Analysen überwacht, wobei jedoch kein Unterschied zu den in Abbildung 3-12 gezeigten Analysen zu erkennen waren. Nach ca. 90 Minuten wurde die Reaktion durch die Zugabe von VE-Wasser beendet und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Nach Entfernen aller leichtflüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde ein viskoses Öl erhalten. Dieses konnte durch Säulenchromatographie aufgetrennt und {2-[(Phenylthio)methyl]-2-vinylpropan-1,3-diy}bis(phenylsulfan) (**78**) ebenfalls als viskoses Öl erhalten werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte **78** erstmals synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Die Vollcharakterisierung erfolgte dabei durch multinukleare NMR-Spektroskopie, GC/EI-MS, Elementaranalyse und IR-Schwingungsspektroskopie. Das IR-Spektrum wird an späterer Stelle diskutiert. Versuche **78** als Einkristalle zu erhalten waren nicht erfolgreich.

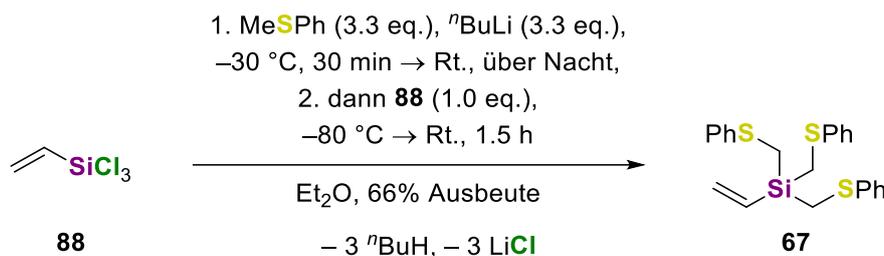


**Abbildung 3-13:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -Spektrum von **78** ( $\text{MeCN-}d_3$ , 700 MHz). Abgebildet ist der charakteristische Bereich der Doppelbindung. Rot: Integralwerte, blau: chem. Verschiebungen, grau: Kopplungskonstanten.

Für **78** konnte im  $^1\text{H}$ -Spektrum ein charakteristisches Multiplett für die Vinyl-Gruppe nachgewiesen werden. Im Bereich zwischen 5.17–5.85 ppm wurden drei Dubletts vom Dublett für die drei Doppelbindungsprotonen beobachtet. Das in Abbildung 3-13 mit  $\text{H}^a$  gekennzeichnete *ipso*-Proton koppelte mit beiden terminalen Protonen  $\text{H}^b$  und  $\text{H}^c$ . Die terminalen Protonen koppelten zudem miteinander über eine  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung. Die Zuordnung verlief über einen Vergleich der Kopplungskonstanten. Zur Abschätzung kann angenommen werden, dass je größer die Entfernung der koppelnden Partner, desto größer die Kopplungskonstante ist.<sup>[56]</sup> Demnach sollte die *geminale* Kopplung von  $\text{H}^b$  und  $\text{H}^c$  somit die kleinste Kopplungskonstante aufweisen, und die Kopplung der *trans*-ständigen  $\text{H}^a$  und  $\text{H}^c$  die größte. Es ergab sich die in Abbildung 3-13 abgebildete Zuordnung.

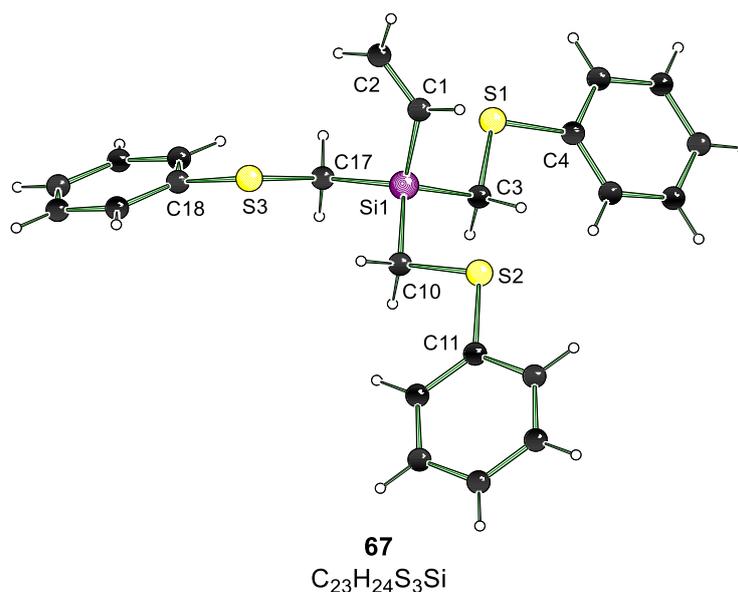
### 3.4.2 Silicium-Vinyl

Die Synthese von Tris[(phenylthio)methyl]vinylsilan (**67**) wurde erstmals von *Strohmann et al.* beschrieben. Die Autoren verwendeten **67** und weitere [(Phenylthio)methyl]organosilane als Zwischenschritt auf dem Weg zu Poly(lithiummethyl)silanen, welche wiederum attraktive Synthesebausteine sein können.<sup>[57]</sup> *Braun Streb* nutzte die entwickelte Synthesemethode für die Synthese verschiedenster [(Phenylthio)methyl]organosilane, um diese dann in Komplexbildungen mit Kupfer(I)-halogeniden einzusetzen. Im Rahmen der Dissertation gelang es erstmals eine Molekülstruktur von **67** im Festkörper zu bestimmen.<sup>[17]</sup>



**Schema 3-11:** Synthese von Tris[(phenylthio)methyl]vinylsilan (**67**) unter der Verwendung der literaturbekannten Synthese Methode.<sup>[57]</sup>

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es möglich **67** nochmals zu synthetisieren. Da die Synthese bereits beschrieben wurde, soll an dieser Stelle nicht nochmal genau auf diese eingegangen werden.<sup>[17,57]</sup> Die kommerzielle Verfügbarkeit des passenden Trichlorvinylsilans (**88**) verkürzt die Synthese von **67**, verglichen mit dem Kohlenstoff-Vinyl Liganden **78** maßgeblich. Durch  $\alpha$ -Deprotonierung von Thioanisol (**89**) und anschließender Reaktion mit **88** ermöglichte es **67** in einem Reaktionsschritt zu erhalten. Durch Umkristallisation war es möglich das Zielmolekül **67** als kristallinen Feststoff zu erhalten und eine hochaufgelöste Molekülstruktur im Festkörper zu bestimmen.



**Abbildung 3-14:** Verkürztes Nummerierungsschema und Molekülstruktur von **67** (Si-Vinyl) im Festkörper. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] auf Niveau des *independent atom model*: Si1-C1 1.8531(4), Si1-C3 1.8842(4), Si1-C10 1.8842(4), Si1-C17 1.8827(4), C1-C2 1.3329(7), S1-C3 1.7934(4), S1-C4 1.7624(4), S2-C10 1.7991(4), S2-C11 1.7640(4), S3-C17 1.8035(4), S3-C18 1.7652(4), C1-Si-C3 108.96(2), C10-Si-C17 112.16(2), Si1-C3-Si-C4 168.81(2), Si1-C10-S2-C11 171.37(2), Si1-C17-S3-C18 173.16(2).

Die erhaltenen Kristalle ermöglichten es einen hochaufgelösten Datensatz aufzunehmen. Dieser ließ es zu, die experimentelle Elektronendichte zu analysieren. Dies erfolgte in Kooperation mit Prof. Dr. Ullrich Englert und Dr. Ruimin Wang von der RWTH Aachen in Deutschland und der Shanxi University in China. Die Ergebnisse aus der experimentellen Elektronendichtebestimmungen werden in Abschnitt 3.5.2.3 beschrieben. An dieser Stelle wird die Festkörperstruktur von **67** auf Niveau des *independent atom model* beschrieben.

**67** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  bei  $-80\text{ °C}$  aus Diethylether in Form von farblosen Blöcken. In der asymmetrischen Einheit ist ein vollständiges Molekül von **67** enthalten. Keine Atome zeigen Fehlordnungen, was eine der Voraussetzungen für experimentelle Elektronendichtebestimmungen ist. Am zentralen Silicium-Atom liegt eine leicht verzerrte tetraedrische Geometrie vor. Der  $C_1-Si_1-C_3$ -Winkel ist mit  $108.96(2)^\circ$  kleiner als der  $C_{10}-Si_1-C_{17}$ -Winkel mit  $112.16(2)^\circ$ . Die  $Si_1-C_1$ -Bindung ist mit  $1.8531(4)\text{ Å}$  länger als die  $Si-C$ -Bindung der Thioanisol-Substituenten. Diese sind mit  $Si_1-C_3$   $1.8834(4)$ ,  $Si_1-C_{10}$   $1.8842(4)$  und  $Si_1-C_{17}$   $1.8842(4)\text{ Å}$  identisch. Die  $S-C$ -Bindung zum aromatischen Kohlenstoff ist in allen Thioanisol-Substituenten kürzer als zum Methylen-Kohlenstoff. Die aromatischen  $S-C$ -Bindungen sind mit  $S_1-C_4$   $1.7624(4)$ ,  $S_2-C_{11}$   $1.7640(4)$  und  $S_3-C_{18}$   $1.7652(4)\text{ Å}$  sehr ähnlich. Gleiches gilt für die längere nicht-aromatische  $S-C$ -Bindung,  $S_1-C_3$   $1.7934(4)$ ,  $S_2-C_{10}$   $1.7991(4)$  und  $S_3-C_{17}$   $1.8035(4)\text{ Å}$ . Der Torsionswinkel der Thioanisol-Substituenten sind mit  $Si_1-C_3-S_1-C_4$   $168.81(2)$ ,  $Si_1-C_{10}-S_2-C_{11}$   $171.37(2)$  und  $Si_1-C_{17}-S_3-C_{18}$   $173.16(2)^\circ$  ähnlich. Die Phenyl-Ringe sind somit leicht verdreht. Idealerweise lägen diese bei  $0^\circ$  bzw.  $180^\circ$ . Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-2 in Abschnitt 8.2.1 zusammengefasst.

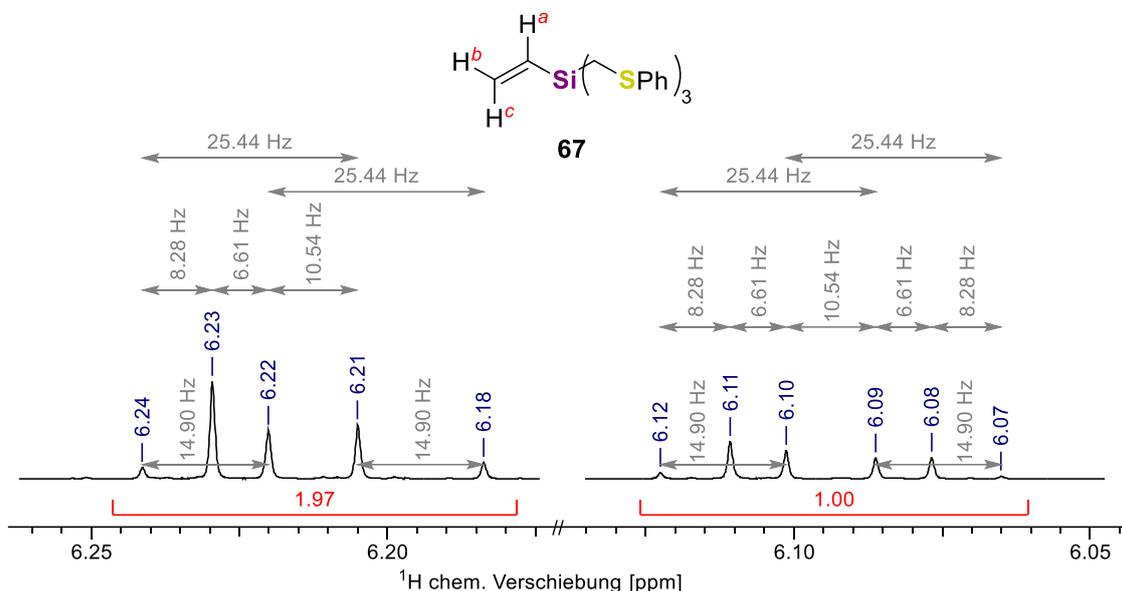
Verglichen mit der Molekülstruktur im Festkörper von **67** von *Braun Streb* zeigt die hier erhaltene Struktur insgesamt gute Übereinstimmung. Im Rahmen dieser Arbeit kristallisierte **67** im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . *Braun Streb* berichtete ebenfalls vom monoklinen Kristallsystem allerdings in der Raumgruppe  $P2_1/n$ .<sup>[17]</sup> In Tabelle 3-1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel der beiden Molekülstrukturen im Festkörper gegenübergestellt.

**Tabelle 3-1:** Gegenüberstellung der wichtigsten Bindungslängen und -winkel von **67** zwischen der vorliegenden Arbeit und der Molekülstruktur im Festkörper, beschrieben von *Braun Streb*.<sup>[17]</sup>

	Diese Arbeit	<i>Braun Streb</i> <sup>[17]</sup>
Si-C <sub>Vinyl</sub> [Å]	1.8531(4)	1.8608(16)
Si-CH <sub>2</sub> [Å]	1.8834(4)	1.8820(15)
	1.8842(4)	1.8829(14)
	1.8827(4)	1.8843(14)
C-C <sub>Vinyl</sub> [Å]	1.3329(7)	1.328(2)
Si-C-S-C [°]	168.81(2)	169.96(8)
	171.37(2)	172.16(7)
	173.16(2)	176.06(7)

Die  $Si-C$ -Bindung zur Vinyl-Funktion ist in beiden Strukturen kürzer als die der Thioanisol-Substituenten. Diese wiederum weisen sehr ähnliche  $Si-C$ -Bindungen auf. Insgesamt ist die Strukturlösung dieser Arbeit von höherer Qualität, erkennbar an den kleiner ausfallenden Standardabweichungen und den Struktur Gütefaktoren (diese Arbeit:  $R_1$  3.60,  $wR_2$  10.15, *Braun Streb*:  $R_1$  4.96,  $wR_2$  10.65 für  $I \geq 2\sigma$ ).

Abbildung 3-15 zeigt den Ausschnitt der Vinyl-Gruppe von **67** beobachtet im  $^1\text{H}$ -Spektrum. Es stellte sich heraus, dass durch den Austausch des Zentralatoms, von Kohlenstoff zu Silicium, ein deutlicher Unterschied für die Aufspaltungsmuster der Vinyl-Protonen zu erkennen war.

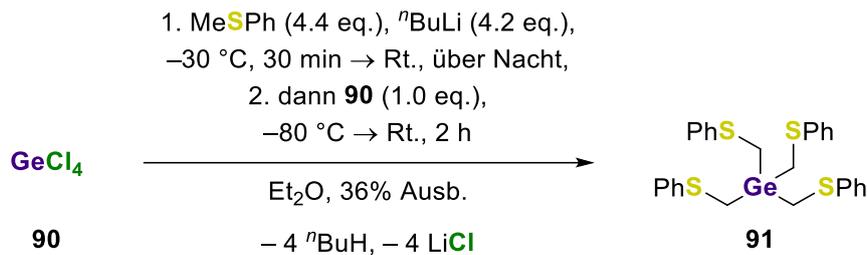


**Abbildung 3-15:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -Spektrum von **67** ( $\text{MeCN-d}_3$ , 700 MHz). Abgebildet ist der charakteristische Bereich der Doppelbindung. Rot: Integralwerte, blau: chem. Verschiebungen, grau: Kopplungskonstanten.

Für **67** war es nicht möglich die Multipletts vollständig aufzulösen, sodass auch keine eindeutige Zuordnung möglich war. Theoretisch wären wieder drei Dubletts vom Dublett zu erwarten gewesen, eins für jedes Proton. Für **79** entstand durch die *geminale* Kopplung nur eine sehr kleine Kopplungskonstante, sodass die Multipletts für die terminale Methylen-Gruppe eng beieinander lagen. Für **67** schienen Signale zu fehlen, gegebenenfalls fielen Signale zusammen, sodass eine verringerte Anzahl zu beobachten war. Für die drei Protonen der Vinyl-Gruppe müssten theoretisch drei Kopplungskonstanten zu finden sein, wobei jede genau viermal auftreten müsste. Für **67** waren jedoch nur zwei Kopplungskonstanten jeweils viermal zu beobachten, 14.90 und 25.44 Hz. Zudem konnten zwei Kopplungskonstanten identifiziert werden, die dreimal auftraten, 6.61 und 8.28 Hz. Und als Letztes eine Kopplungskonstante, die nur zweimal zu finden war, 10.54 Hz. Da das Spektrum bereits mit einer sehr hohen Messfrequenz (700 MHz) aufgenommen wurde blieb nur die Schlussfolgerung, dass die Multiplett-Struktur der Vinyl-Gruppe von **67** nicht aufgelöst werden kann. Insgesamt lässt sich jedoch sagen, dass im charakteristischen Bereich Signale mit stimmigen Integralwerten beobachtet werden konnten.

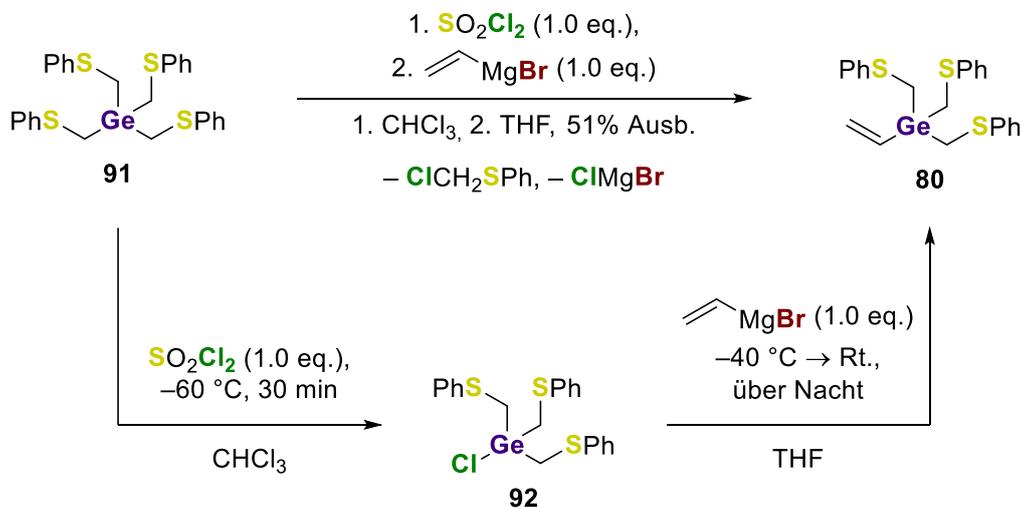
### 3.4.3 Germanium-Vinyl

Trichlorvinylgerman ist kommerziell nicht verfügbar. Daher wurde eine Syntheseroute ausgehend vom Tetrachlorgerman (**90**) gewählt, in der erst das Tetra[(phenylthio)methyl]german (**91**) synthetisiert, dann ein Substituent abgespalten und eine Vinyl-Funktion eingeführt wurde.



**Schema 3-12:** Synthese des Tetra[(phenylthio)methyl]german (**91**) unter Verwendung der literaturbekannten Synthese Methode.<sup>[58]</sup>

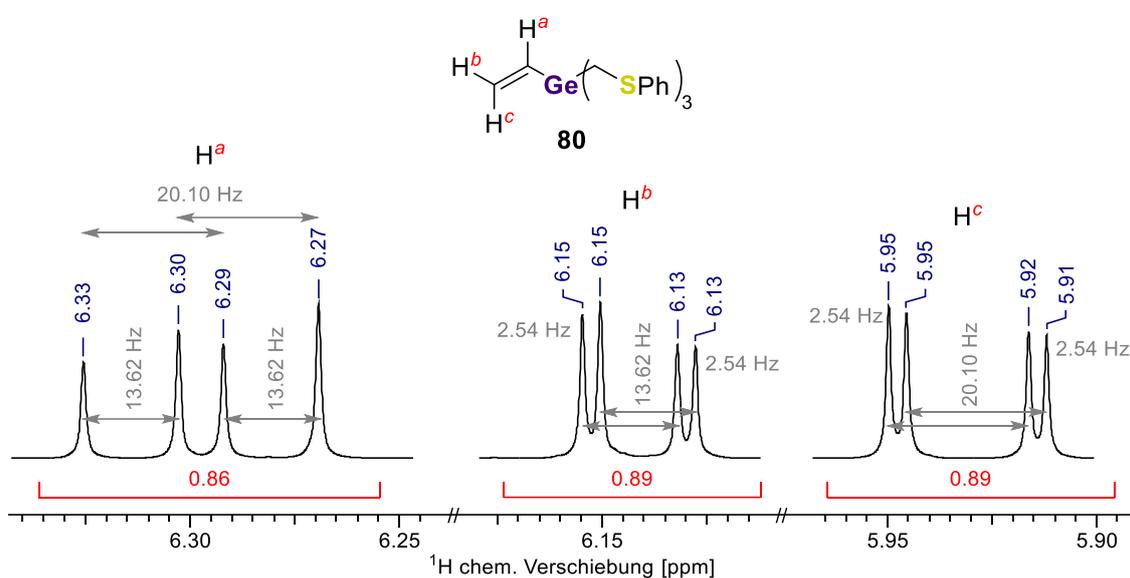
Die Synthese von **91** wurde erstmals 2004 beschrieben. Ähnlich, wie die Synthesen der Silyl-Derivate des Thioanisols wurde **91** synthetisiert, um mit Lithium-Reagenzien eine reduktive C-S-Spaltung durchzuführen und Poly(lithiummethyl)german-Bausteine herzustellen.<sup>[58]</sup> Wieder wurde Thioanisol mit <sup>n</sup>Butyllithium in  $\alpha$ -Position deprotoniert und anschließend mit Tetrachlorgerman (**90**) zur Reaktion gebracht. Mithilfe destillativer und säulenchromatographischer Aufreinigung, gefolgt von einer Umkristallisation konnte **91** als Feststoff erhalten werden. Für **91** ist bereits eine Molekülstruktur im Festkörper in der Literatur beschrieben.<sup>[58]</sup> Versuche im Rahmen dieser Arbeit die Struktur zu bestätigen ergaben, dass **91** zwar kristallin vorlag und Reflexe erzeugte, jedoch eine Strukturlösung des aufgenommenen Datensatzes nicht möglich war. Es wurde vermutet, dass aufgrund der hohen Symmetrie des Liganden kein Lösungsmodell gefunden werden konnte.



**Schema 3-13:** Synthese von Tris[(thiophenyl)methyl]vinylgerman (**80**).

Nach erfolgreicher Synthese konnte **91** im nächsten Schritt eingesetzt werden. Schema 3-13 zeigt die zweischrittige Reaktion. Zunächst wurde ein Äquivalent Sulfurylchlorid zu einer Lösung von **91** in Chloroform gegeben. Die Reaktion verlief nahe dem Gefrierpunkt von Chloroform und es wurde darauf geachtet, Sulfurylchlorid nur in äquimolaren Mengen einzusetzen. Sulfurylchlorid reagierte unter Abspaltung von Schwefeldioxid wie elementares Chlor oder Chlor-Radikale. Dieses inserierte in eine Ge-C-Bindung und bildete das Monochlorgerman **92** und Chlor-substituiertes Thioanisol. Nach 30 Minuten bei tiefer Temperatur wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in trockenem Tetrahydrofuran aufgenommen. Zur Lösung wurde ein

Äquivalent einer Vinylmagnesiumbromid Lösung bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gegeben. Die Lösung wurde über Nacht langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Durch Zugabe von VE-Wasser wurden alle reaktiven Spezies neutralisiert, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert und alle leichtflüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Auftrennung ergab **8o** als viskose Flüssigkeit.<sup>a</sup> Die Spaltungsreaktion wird später ausführlich beschrieben, sodass an dieser Stelle keine weitere Diskussion durchgeführt werden soll. Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich Tris[(thiophenyl)methyl]vinylgerman (**8o**) erstmals zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren. Die Vollcharakterisierung erfolgte durch multinukleare NMR-Spektroskopie, GC/EI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und IR-Schwingungsspektroskopie. Das IR-Spektrum wird wieder an späterer Stelle diskutiert. Versuche Einkristalle von **8o** zu erhalten waren nicht erfolgreich.



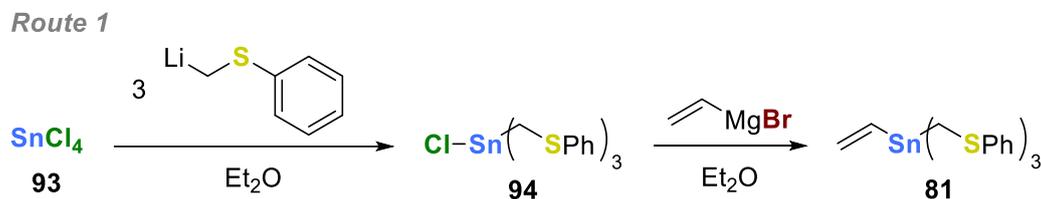
**Abbildung 3-16:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -Spektrum von **8** ( $\text{MeCN-}d_3$ , 600 MHz). Abgebildet ist der charakteristische Bereich der Doppelbindung. Rot: Integralwerte, blau: chem. Verschiebungen, grau: Kopplungskonstanten.

Die Multipllett-Struktur für den Germanium-Vinyl Liganden **8o**, gezeigt in Abbildung 3-16, ist von den drei bislang diskutierten Vinyl-Liganden am deutlichsten aufgelöst. Es wurden drei Dubletts vom Dublett beobachtet, bei denen keine Signale ineinander fielen oder besonders kleine Kopplungskonstanten auftraten. Die eindeutige Zuordnung der Multipletts erfolgte zusammen mit einem HSQC-Spektrum und einem Vergleich der Kopplungskonstanten. Die drei Dubletts vom Dublett mit chemischen Verschiebungen von 5.93, 6.14 und 6.30 ppm wurden der Reihenfolge nach  $H^c$ ,  $H^b$  und  $H^a$  zugeordnet. Die kleinste Kopplungskonstante mit  $^2J_{\text{HH}} = 2.54\text{ Hz}$  wurde durch die *geminale* Kopplung der terminalen Protonen verursacht und ist deutlich größer verglichen mit **79**. Auch die *cis* und *trans* Kopplungskonstanten sind für **8o** größer als im Kohlenstoff-Analogon. Sie betragen hier 13.62 und 20.10 Hz.

<sup>a</sup> **91** und **8o** verhalten sich aufgrund ihrer Substitutionsmuster sehr ähnlich während der säulenchromatographischen Auftrennung. Um eine reine Produktphase zu erhalten war es notwendig mehrmals hintereinander aufzureinigen und die immobile Phase sehr lang zu wählen.

## 3.4.4 Zinn-Vinyl

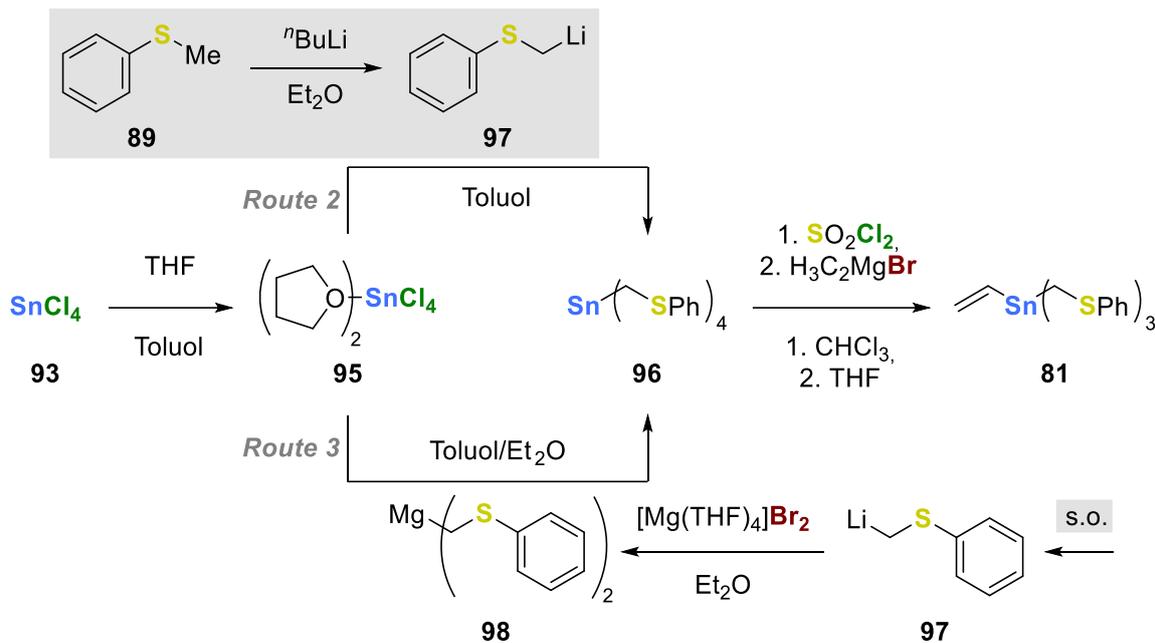
Der letzte Vinyl-Ligand, der synthetisiert werden sollte war das Zinn-Analogon **81**. Als Ausgangsmaterial wurde ähnlich wie für **80** das Tetrachlorstannan (**93**) verwendet.



**Schema 3-14:** Verkürztes Schema der Synthese von **81** über die konzentrationsselektive Substitution der Chloride.

Schema 3-14 zeigt verkürzt den ersten Syntheseversuch vom Zinn-Vinyl Liganden **81**. Anfangs wurde versucht **93** mit lithiiertem Thioanisol umzusetzen. Durch Verdünnung und Einstellen der Äquivalente sollte versucht werden selektiv erst drei der Chloride zu substituieren. Daraufhin wurde Vinylmagnesiumbromid hinzugegeben um den Liganden **81** zu vervollständigen. Ergebnis dieses Versuchs war die Bildung eines in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslicher Feststoff. Nach Trocknung ergab eine Elementaranalyse Massenanteile für Kohlenstoff und Wasserstoff von jeweils unter einem Prozent, sodass sicher war, dass die Syntheseroute nicht erfolgreich war.

Bei der Suche nach einer alternativen Syntheseroute wurde die Hypothese aufgestellt, dass **93** offenbar nicht kontrolliert mit den Nucleophilen reagierte, sodass die Reaktivität vom Tetrachlorstannan angepasst werden sollte. Eine Möglichkeit ist es beispielsweise die Zinn-Spezies erst in eine hexavalente Spezies zu überführen, die dann weniger *Lewis*-acide reagiert.<sup>[59]</sup> Die Wahl fiel dabei auf das Tetrahydrofuran-Addukt **95**. Zudem sollte der Reaktionsweg, welcher sich bereits beim Germanium-Vinyl Liganden **80** als erfolgreich erwies, verwendet werden: Zunächst die Synthese des Tetrakisthioether **96**, gefolgt von der Spaltung eines Substituten durch Sulfurylchlorid und anschließender *Grignard*-Reaktion mit Vinylmagnesiumbromid. Schema 3-15 zeigt die zwei unternommenen Alternativen, die diesen Reaktionsweg befolgen.



**Schema 3-15:** Verkürztes Syntheschema der alternativen Syntheseversuche ausgehend von der hexavalenten Zinn-Spezies **95**.

Im ersten Schritt wurde Tetrachlorstannan (**93**) in trockenem Toluol gelöst und mit zwei Äquivalenten Tetrahydrofuran versetzt. Dabei trübte sich die vorher klare, farblose Lösung, da die entstehende hexavalente Zinn-Spezies ausfiel. Eine Molekülstruktur von **95** konnte 1998 als oktaedrische, hexavalente Spezies aufgeklärt werden. Die beiden Tetrahydrofuran-Moleküle nahmen dabei gegenüberstehende Positionen ein.<sup>[60]</sup> Die so gebildete Suspension wurde dann mit den metallierten Thioanisol-Spezies **97** und **98** umgesetzt.

Die erste alternative Syntheseroute (Schema 3-15, Route 2) verlief über eine Lithiierung von Thioanisol in  $\alpha$ -Position. Diese erfolgte nach der herkömmlichen Methode:  $n$ Butyllithium deprotonierte Thioanisol über Nacht in Diethylether bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wurde unter inerten Bedingungen entfernt und der Feststoff in trockenem Toluol suspendiert. Anschließend wurde die Suspension von **95** zur Suspension der lithiierten Thioanisol-Spezies bei Raumtemperatur gegeben. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel durch Chloroform ersetzt. Es folgte die Spaltung eines Substituenten durch die Zugabe von Sulfurylchlorid bei tiefer Temperatur, dann der Austausch des Lösungsmittels durch Tetrahydrofuran und einer Grignard-Reaktion mit Vinylmagnesiumbromid. Eine  $^{119}\text{Sn}$ -NMR Messung vom Rohprodukt zeigte kein Signal, sodass auch dieser Weg nicht zielführend war.

Die zweite alternative Syntheseroute (Schema 3-15, Route 3) verwendete das bivalente Magnesium-Salz **98**. Dieses wurde durch die Reaktion von lithiiertem Thioanisol mit Tetrakis(tetrahydrofuran)magnesiumbromid (**99**) erhalten.<sup>a</sup> **98** in Diethylether gelöst, wurde bei  $-20^\circ\text{C}$  zur Lösung der hexavalenten Zinn-Spezies **95**, gelöst in trockenem Toluol, gegeben. Nach Zugabe

<sup>a</sup> Synthese von **99** siehe M. Achternbosch, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, 2022.<sup>[61]</sup> Das tatsächliche Vorliegen von **98** wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht mit Sicherheit nachgewiesen.

wurde erst bei tiefer Temperatur und schließlich bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde durch Chloroform ersetzt, sodass eine Suspension des Feststoffs entstand. Eine Reaktion bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Sulfurylchlorid gefolgt vom Austausch des Lösungsmittels durch Tetrahydrofuran resultierte in der Bildung einer klaren, gelbgefärbten Lösung. Dies stellte einen signifikanten Unterschied zu den anderen durchgeführten Syntheseversuchen dar, bei denen in diesem Stadium der Reaktion der Großteil ungelöst vorlag. Es folgte die Reaktion mit Vinylmagnesiumbromid bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  und anschließendem langsamen Auftauen auf Raumtemperatur über Nacht. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Auftrennung wurden von allen erhaltenen Fraktionen NMR-Messungen durchgeführt. Wieder konnte in keinem  $^{119}\text{Sn}$ -Spektrum ein Signal beobachtet werden.

Die unternommenen Versuche den Zinn-Vinyl Liganden **81** zu synthetisieren waren nicht erfolgreich. Die erhaltenen Rohprodukte stellten sich als komplexe Mischungen heraus, in denen keine Anzeichen für die Bildung von **81** oder verwandte Verbindungen zu finden waren. Für zusätzliche experimentelle Details siehe Abschnitt 7.2.3.4.

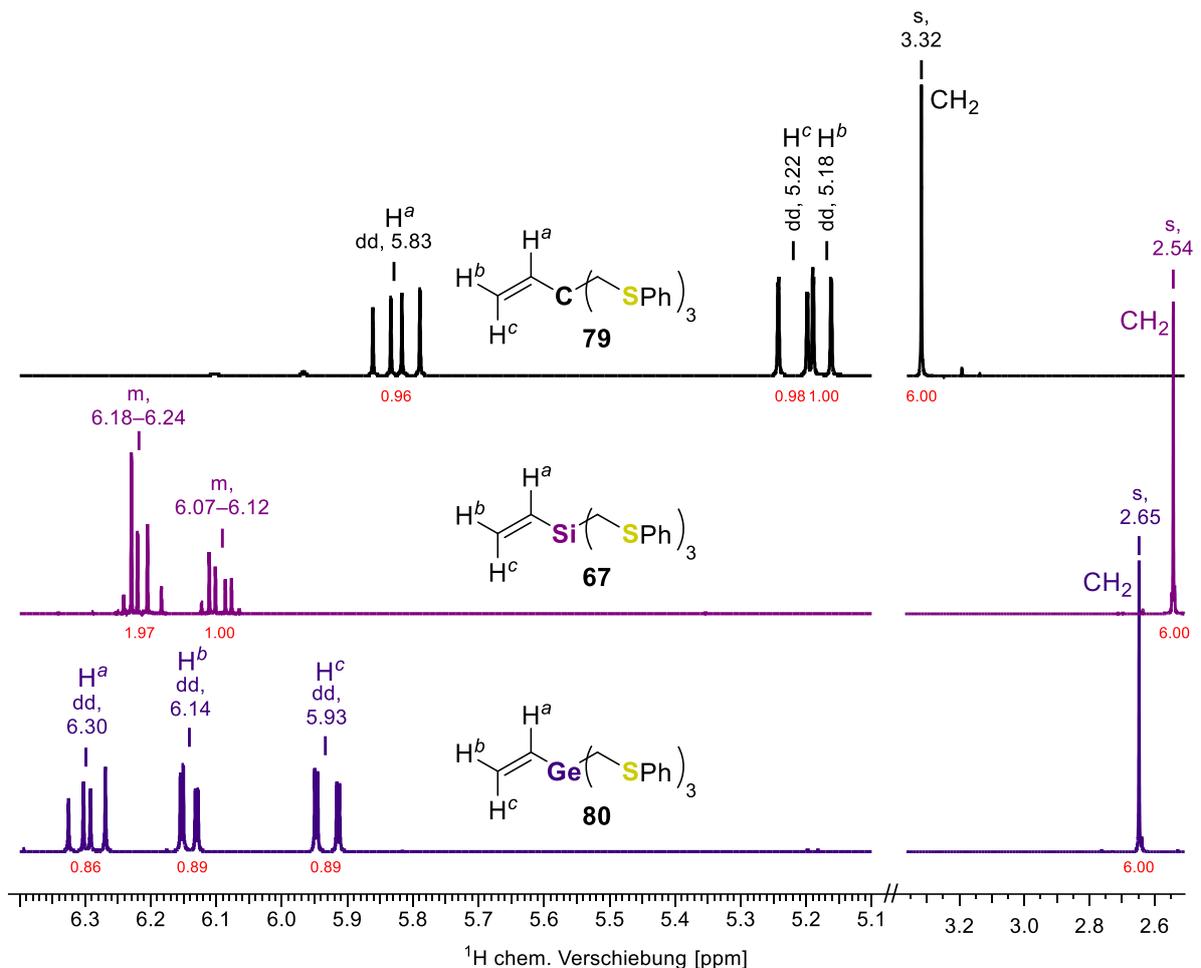
### 3.4.5 Elektronische Natur der Element-Vinyl Liganden

Die Motivation für die Synthesen der Element-Vinyl Liganden war es, diese in Bezug auf die Donoreigenschaften untereinander zu vergleichen. Der Fokus lag dabei in erster Linie auf der Vinyl-Gruppe. Diese sollte in Abhängigkeit zum Zentralatom aus der vierten Hauptgruppe unterschiedliche elektronische Eigenschaften aufweisen.

In **79** ist das Zentralatom und alle benachbarten Atome Kohlenstoff, sodass keine nennenswerten Unterschiede der Elektronegativitäten vorliegt. Polarisierete Bindungen sind somit nicht zu erwarten. Die Vinyl- und die Methylen-Gruppen können somit als Referenz für die elektronische Anregung der schwereren Derivate **67** und **80** verwendet werden.

Silicium und Germanium weisen beide verglichen mit Kohlenstoff eine kleinere Elektronegativität auf. Der *Pauling*-Skala<sup>[62]</sup> nach weist Silicium eine Elektronegativität von 1.90 und Germanium eine von 2.01 auf. Zum Vergleich für Kohlenstoff liegt der Wert bei 2.55. Si-C- und Ge-C-Bindungen sind demnach deutlich zum Kohlenstoff hin polarisiert, wobei die Si-C-Bindung etwas stärker polarisiert ist als die Ge-C-Bindung. Resultat dieser Bindungspolarisation sollte also eine Erhöhung der Elektronendichte für die Vinyl- und Methylen-Gruppe sein. Der Atomradius nimmt von Kohlenstoff zu Germanium hin zu, wodurch die Element-Kohlenstoff-Bindungslänge auch zunimmt. Vermutlich wirkt dies dem Effekt der elektronischen Anreicherung entgegen und schwächt diesen für **80** ab.

Um diesen Effekt experimentell zu untersuchen eignet sich ein Vergleich der chemischen Verschiebungen. Dies wird im Folgenden diskutiert. Dabei sollen nur die Vinyl- und die Methylen-Gruppen betrachtet werden, da diese durch die Nachbarschaft zum Zentralatom am meisten beeinflusst werden sollten.



**Abbildung 3-17:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -Spektren für die synthetisierten Element-Vinyl Liganden **79**, **67** und **80**. Gemessen in  $\text{MeCN-}d_6$ , Messfrequenzen 400 MHz (**79**), 700 MHz (**67**), 600 MHz (**80**). Angegeben sind die Multipllettstruktur und chemische Verschiebung (über dem Signal) und die Integralwerte (in Rot unter dem Signal).

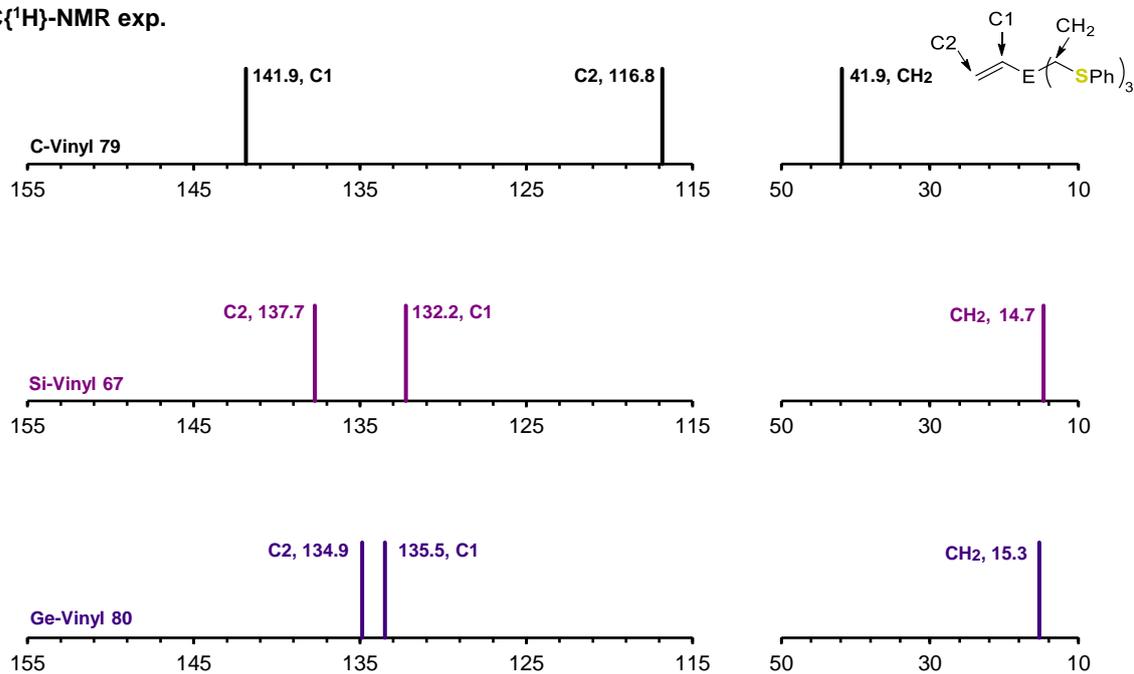
Abbildung 3-17 zeigt die Signale der Vinyl- und Methylen-Gruppen im  $^1\text{H}$ -Spektrum. Die Methylen-Gruppen von **79** erzeugen ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 3.32 ppm. Verglichen dazu treten für **67** und **80** Hochfeld-verschobene Singulett bei 2.54 ppm und 2.65 ppm auf. Das Singulett von **80** erfährt eine geringere Hochfeldverschiebung als im Silicium-Analogon **67**. Je höher die Abschirmung eines Atoms ist, desto weiter ins Hochfeld verschoben tritt das zugehörige Signal auf.<sup>[56]</sup> Dies lässt die Abschätzung zu, dass die Methylen-Gruppen von **67** die höchste Elektronendichte aufweisen, gefolgt von **80** und die geringste Elektronendichte liegt bei der Methylen-Gruppen von **79** vor. Die Abstufung ist somit im Einklang mit der Erwartungshaltung auf Grundlage der Elektronegativitäten nach *Pauling*.<sup>[62]</sup>

Für die Signale der Vinyl-Protonen zeichnet sich kein so eindeutiges Bild. Die nicht-aufgelöste Multipllettstruktur der Vinyl-Gruppe von **67** erschwert die Analyse, da keine eindeutige Zuordnung möglich war. Lediglich eine Tieffeldverschiebung insgesamt für **67** in Relation zu **79** kann ausgemacht werden. Dies ist entgegengesetzt zur Erwartungshaltung, da dies eine Entschirmung, also eine geringere Elektronendichte, bedeuten würde. Auch die Signale für die Protonen von **80** treten in Relation zu **79** Tieffeld-verschoben auf. Insgesamt kann anhand der Vinyl-

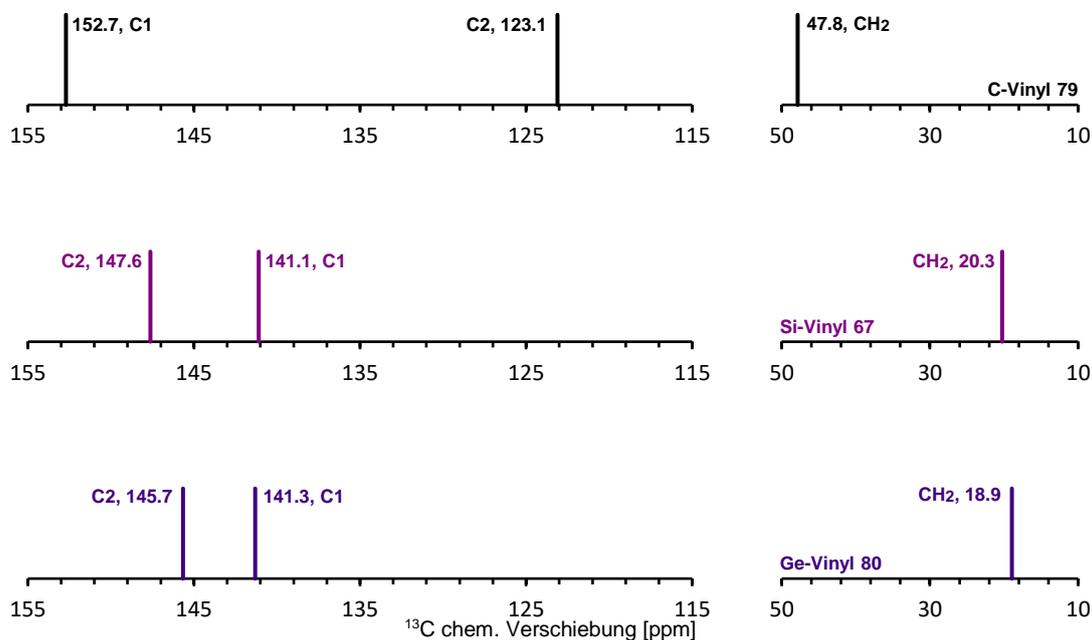
## Element-Vinyl

Protonen keine eindeutige Abschätzung über die elektronische Natur von **67**, **76** und **80** getätigt werden.

### $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR exp.



### $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR calc.



**Abbildung 3-18:** Vergleich zwischen Experiment und Theorie für die chemische Verschiebungen ausgewählter Kohlenstoffe der Element-Vinyl Liganden. Oberen drei experimentell, Messfrequenzen: 101 MHz (**79**, **67**), 151 MHz (**80**) in  $\text{MeCN-}d_3$ . Unteren drei berechnet: Geometrieoptimierung mit [B<sub>3</sub>LYP/6-311+G(d,p)/GD<sub>3</sub>], NMR-Verschiebungen [HF/def2-QZVPPD]. Alle berechneten chemischen Verschiebungen sind auf die chemische Verschiebung von Tetramethylsilan (**50**) referenziert.

Als nächstes werden die  $^{13}\text{C}$ -Spektren miteinander verglichen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Signale der Vinyl- und Methylene-Kohlenstoffe idealisiert dargestellt. Die

restlichen Signale sind nicht abgebildet. Die realen Spektren sind im Anhang in Abbildung 10-11 und Abbildung 10-12 dargestellt. Abbildung 3-18 zeigt einen experimentellen Vergleich zwischen den drei Liganden **67**, **79**, **80** und zusätzlich einen Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Daten.

Die Methylen-Gruppen der Element-Vinyl Liganden **67**, **79** und **80** traten alle im charakteristischen Bereich auf. Für **79** wurde ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 41.9 ppm erhalten. Die gleichen Atomgruppen von **67** und **80** wurden ins Hochfeld verschoben, wobei in beiden Molekülen die Gruppen sehr ähnliche Verschiebungen aufweisen. Die Methylen-Gruppen von **67** sind mit 14.7 ppm geringfügig weiter verschoben als die von **80** mit 15.3 ppm. Die gleichen Effekte wurden bereits im  $^1\text{H}$ -Spektrum beobachtet und stimmen mit der Erhöhung der Elektronendichte und der damit einhergehenden steigenden Abschirmung überein. Das *ipso*-Kohlenstoff der Vinyl-Gruppe in **79** verursachte ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 141.9 ppm und das terminale Kohlenstoff-Atom ein Singulett bei 116.8 ppm. Beide lagen somit im aromatischen Bereich. Eine eindeutige Zuordnung der Signale für alle drei Liganden erfolgte mithilfe von  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC Experimenten. Die *ipso*-Kohlenstoffe von **67** und **80** traten im Vergleich mit **79** hochfeldverschoben auf, wobei das Silicium-gebundene Kohlenstoff Atom wieder stärker verschoben wird als das Germanium-gebundene. Für **67** war das C<sub>1</sub>-Singulett der Vinyl-Gruppe bei 132.2 ppm und für **80** bei 135.5 ppm zu beobachten. Somit passte das Experiment wieder zur elektronischen Anreicherung durch die schwereren Elemente der vierten Hauptgruppe. Die terminalen Kohlenstoffe traten in Relation zu **79** tieffeldverschoben auf. Für **67** ergab sich eine Verschiebung von 137.7 ppm, für **80** 134.9 ppm. Demnach erfahren diese eine Entschirmung, was wiederum auf eine Reduktion der Elektronendichte rückschließen lässt. Dies kann damit erklärt werden, dass Elektronendichte vom terminalen Kohlenstoff Atom auf dem *ipso*-Kohlenstoff Atom konzentriert wird und dadurch attraktive elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem positiv polarisierten Zentralatom und negativ polarisierten *ipso*-Kohlenstoff der Vinyl-Gruppe auftreten. Dies wird in Abschnitt 3.5.2.3 näher beschrieben.

Die quantenchemische Betrachtung erfolgte, indem die Molekülstrukturen von **67**, **79** und **80** und Tetramethylsilan (**50**) auf dem Berechnungsniveau [B<sub>3</sub>LYP/6-311+G(d,p)/GD<sub>3</sub>] geometrieoptimiert wurden. Ausgehend von den erhaltenen Strukturen wurden dann anschließend NMR-Verschiebungen für alle Atome auf dem [HF/def2-QZVPPD]-Niveau berechnet. Die erhaltenen absoluten Verschiebungen von **67**, **79** und **80** wurden dann auf die absoluten Verschiebungen von Tetramethylsilan (**50**) referenziert, um so Werte auf der ppm-Skala zu erhalten. Die Methyl-Gruppen vom Tetramethylsilan können in der Realität um die Si-C-Bindung frei rotieren, sodass keine festen Positionen für die Wasserstoff-Atome vorliegen. In der quantenchemischen Beschreibung ist dies nicht modellierbar, sodass die  $^1\text{H}$ -Verschiebungen deutliche fehlerbehafteter als andere Kerne sind. Zudem ist das reale Aufspaltungsmuster im  $^1\text{H}$ -Spektrum deutlich komplexer als im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum. Aus diesen Gründen werden im Rahmen dieser Arbeit nur Vergleiche zwischen Theorie und Experiment für die Kohlenstoff-Signale durchgeführt.

Insgesamt zeigen Experiment und Theorie den gleichen allgemeinen Trend. Die relative Verschiebung, ausgehend von **79** hin zu **67** und **80** wird abgebildet. Dennoch treten Unterschiede in den tatsächlichen Werten auf, welche jedoch im Rahmen des Modells lagen. In Tabelle 3-2 sind die experimentellen den berechneten Verschiebungen gegenübergestellt.

**Tabelle 3-2:** Vergleich der chemischen Verschiebungen zwischen experimentellen und theoretischen Daten. Experiment: 101 MHz (**79**, **67**) und 151 MHz (**80**) in MeCN-*d*<sub>3</sub>; Berechnungen: [B3LYP/6-311+G(d,p)/GD3] für die Geometrieoptimierungen und [HF/def2-QZVPPD] für die NMR-Berechnungen.

Fragment	Ligand <b>79</b>		Ligand <b>67</b>		Ligand <b>80</b>	
	exp. [ppm]	calc. [ppm]	exp. [ppm]	calc. [ppm]	exp. [ppm]	calc. [ppm]
C1	141.9	152.7	132.2	141.1	133.5	141.3
C2	116.8	123.1	137.7	147.6	134.9	145.7
CH <sub>2</sub>	41.9	47.8	14.7	20.3	15.3	18.9

Die Methylen-Gruppen von **67** und **80** treten in Relation zu **79** hochfeldverschoben auf, wobei die Verschiebung für den Germanium-Liganden geringfügig größer als beim Silicium-Liganden war. Im Experiment war die Reihenfolge für Silicium und Germanium umgekehrt. Da sowohl im Experiment als auch in der Berechnung beide Signale nahe beieinander liegen ist die Abweichung vermutlich der Fehlergrenzen der Berechnungen zuzuschreiben. Die Signale für die *ipso*-Kohlenstoff Atome der Vinyl-Gruppen von **67** und **80** traten in Übereinstimmung mit dem Experiment, in Relation zu **79** als hochfeldverschobene Signale auf. Dieses Mal stimmt auch die Abfolge überein, wobei die Signale von **67** und **80** deutlich näher zusammen liegen als im Experiment. Die chemische Verschiebung des terminalen Vinyl-Kohlenstoffs zeigte ebenfalls gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang es die drei Element-Vinyl Liganden **67**, **79** und **80**, mit Kohlenstoff, Silicium und Germanium als Zentralatom zu synthetisieren. **79** und **80** wurden dabei zum ersten Mal synthetisiert und vollständig charakterisiert. Für **67** war es möglich eine hochaufgelöste Molekülstruktur im Festkörper zu erhalten und dadurch die Ergebnisse von *Braun Streb* zu bestätigen. Mit Hilfe von NMR-Studien und quantenchemischen Berechnungen war es möglich die elektronendichteanreichernden Effekte von Silicium und Germanium auf benachbarte Kohlenstoffe nachzuweisen. Dabei zeigte sich bei einer Betrachtung der Kohlenstoff-Signale ein eindeutigeres Bild als für die Protonen.

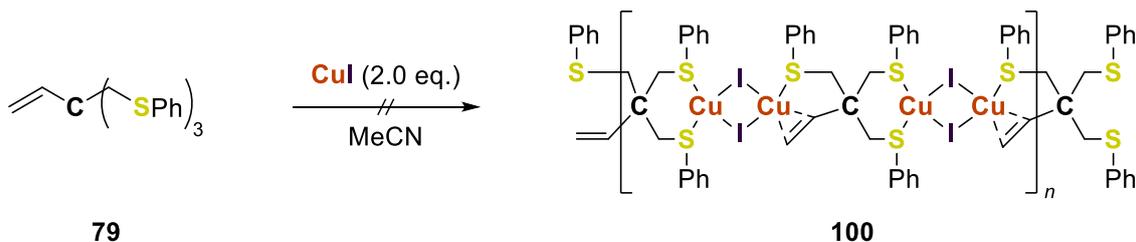
### 3.5 Kupfer(I)-halogenid Komplexierungen

Nachdem die drei Element-Vinyl-Liganden **67**, **79** und **80** erfolgreich synthetisiert worden waren, sollten diese in Komplexierungen zusammen mit Kupfer(I)-halogeniden eingesetzt werden. So sollten Erkenntnisse erhalten werden, welche Rolle die elektronischen Eigenschaften der Vinyl-Funktion für die  $\pi$ -Koordination in **68** spielte oder ob es sich lediglich um eine aufgrund von räumlicher Nähe induzierte Koordination handelte.

### 3.5.1 Komplexierungen mit dem Kohlenstoff-Vinyl Liganden

Zunächst sollen Komplexierungen thematisiert werden, in denen der Kohlenstoff-Vinyl Ligand **79** eingesetzt wurde. In diesem erfährt die Vinyl-Funktion keine elektronische Anreicherung und liegt als klassische C–C-Doppelbindung vor; der Komplex würde sich demnach als Referenz eignen.

#### 3.5.1.1 Konventionelle Komplexierungen



**Schema 3-16:** Komplexierung von Kupfer(I)-iodid mit **79** als Ligand mit der Synthesemethode, abgeleitet von der beschriebenen Komplexierung von *Braun Streb*.

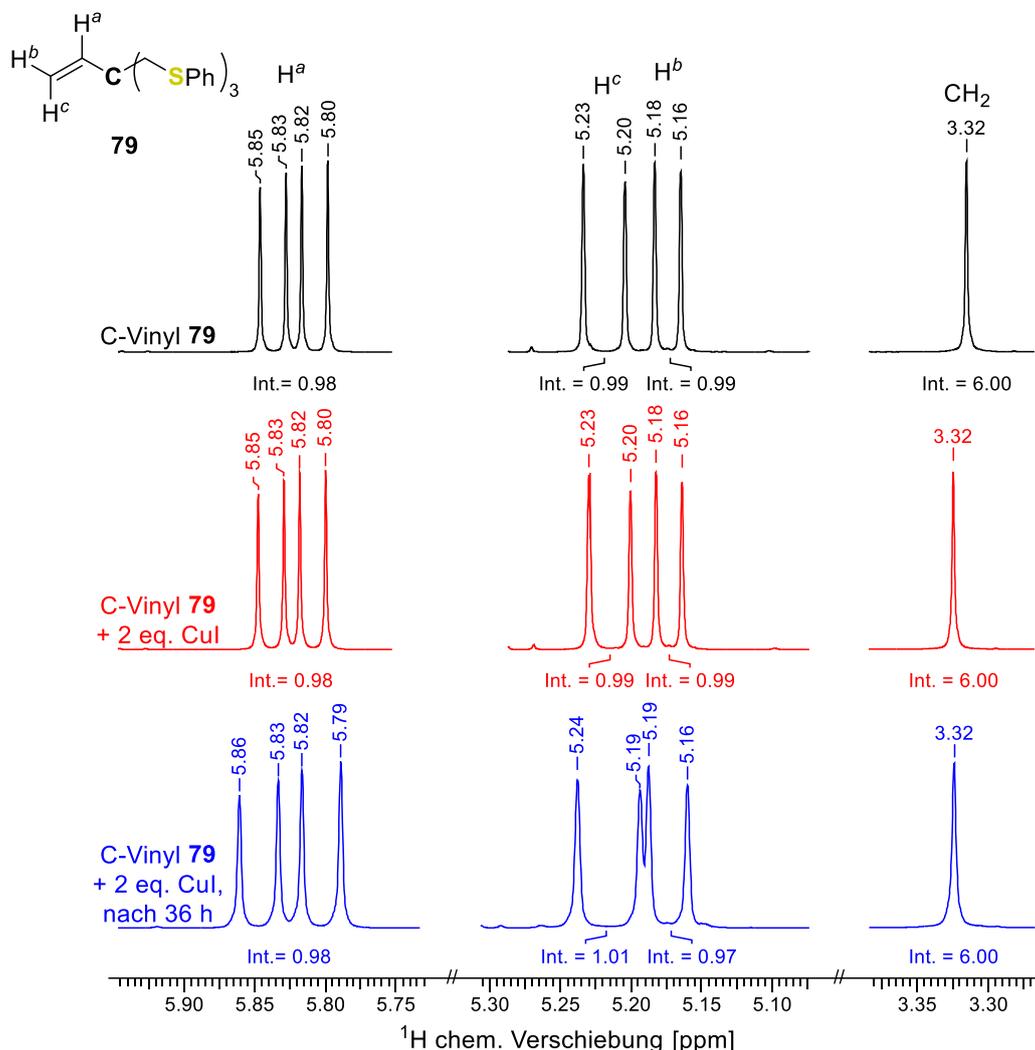
Im ersten Schritt wurde die Methode verwendet, mit der *Braun Streb* Koordinationspolymer **68** synthetisierte: Zwei Äquivalente Kupfer(I)-iodid wurden in Acetonitril gelöst und ein Äquivalent **79** hinzugegeben. Die klare Lösung wurde dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Erwartungsgemäß sollte ein schwerlöslicher Feststoff gebildet werden, der dann durch Erhitzen bis zum Reflux und langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur umkristallisiert werden sollte. Die Lösung blieb jedoch klar und keine Anzeichen von unlöslichen Bestandteilen waren zu erkennen. Dies führte zu der Vermutung, dass das gewünschte Koordinationspolymer **100** ein höheres Löslichkeitsprodukt in Acetonitril als das Silicium-Analogon aufweise, sodass das Reaktionsgefäß ohne Deckel eingelagert wurde. Innerhalb mehrerer Tage verdampfte das gesamte Lösungsmittelvolumen, wobei bei regelmäßiger Betrachtung keine festen Bestandteile zu beobachten waren. Am Ende blieb eine braune, ölige Substanz zurück, die Ähnlichkeit mit dem freien Liganden **79** hatte.

Die beschriebene Komplexierung wurde zudem in Propionitril, Benzotrifluorid, Aceton, <sup>n</sup>Heptan und Toluol durchgeführt. Außerdem wurde Versuche durchgeführt, in denen die Reaktionslösung in Acetonitril mit Aceton überschichtet wurde, oder Kupfer(I)-iodid wurde in wenig Acetonitril gelöst und dann mit einer Ligand-Lösung in wenig Dichlormethan unterschichtet. Ebenfalls wurde versucht über mehrere Tage <sup>n</sup>Heptan in die Acetonitril-Reaktionslösung eindiffundieren zu lassen. Keine der unternommenen Versuche zeigte Anzeichen für eine Komplexbildung.

#### 3.5.1.2 NMR-Untersuchungen

Da keine festen Bestandteile anfielen eigneten sich NMR-spektroskopische Analysen, um den Verlauf der Komplexierung zu untersuchen. Dazu wurden ähnlich, wie bei der Untersuchung der Kupfer(I)-tetrafluoroborat und -hexafluorophosphat Komplexe **47** und **51** Messungen für den

freien Liganden und einer potentiellen Komplex-Lösung durchgeführt. Letzte bestand aus **79** und Kupfer(I)-iodid im Stoffmengenverhältnis 1 zu 2.1 (L:M). Die Messungen erfolgten in deuteriertem Acetonitril. Für experimentelle Details siehe Abschnitt 7.3.8.2.

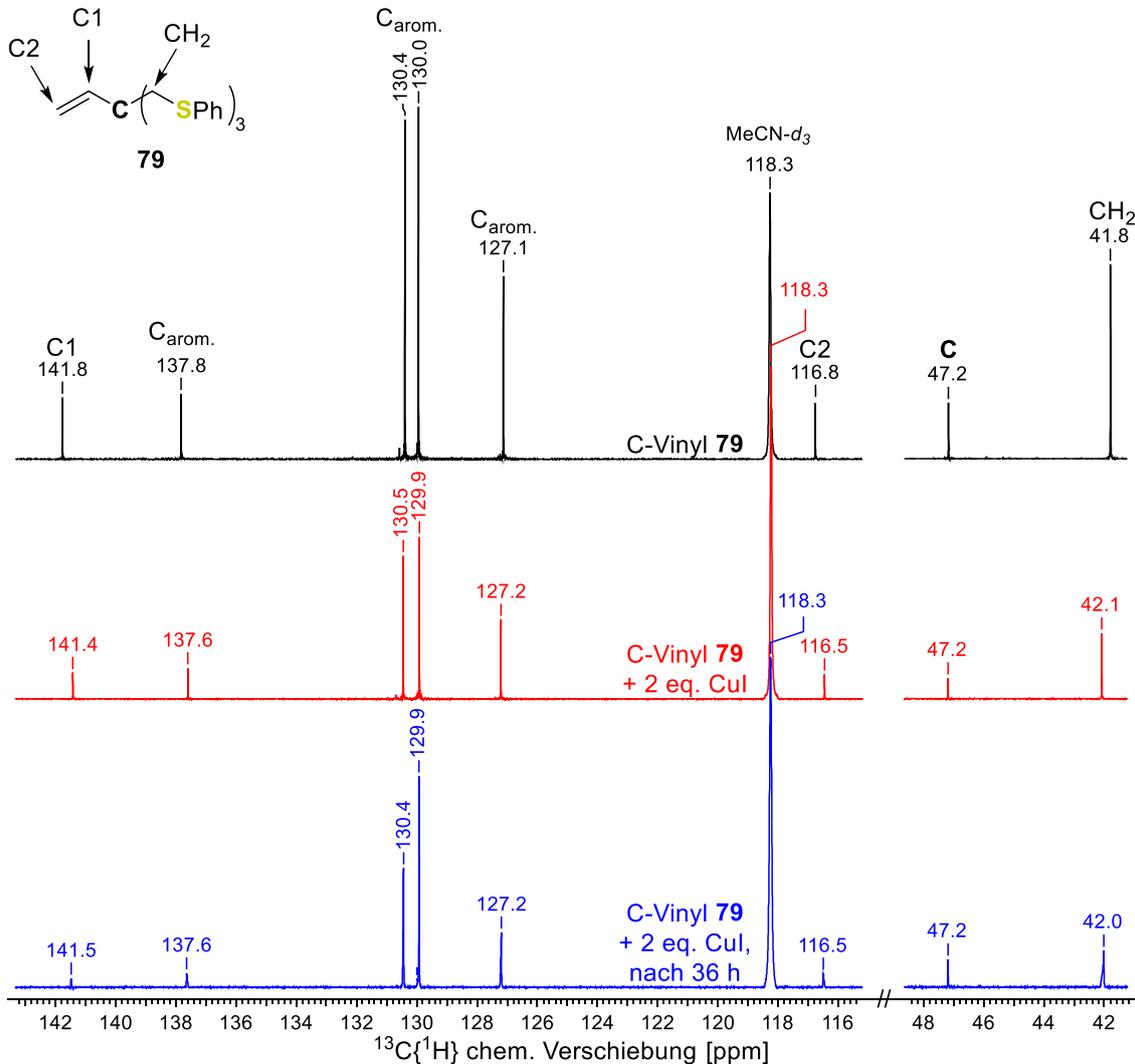


**Abbildung 3-19:** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR Spektren der potentiellen Komplexierung von Kupfer(I)-iodid durch **79**. In Schwarz: freier Ligand **79**, 600 MHz; in Rot: Ligand **79** und CuI im Verhältnis 1:2, 600 MHz; in Blau: Ligand **79** und CuI im Verhältnis 1:2, erneut gemessen nach 36 h, 400 MHz. Messungen erfolgten in Acetonitril- $d_3$ .

In Abbildung 3-19 sind die Signale im  $^1\text{H}$ -Spektrum für den freien Liganden **79** und der Lösung der Komplexierung dargestellt. Die Kupfer(I)-iodid/Ligand Lösung wurde ein weiteres Mal nach circa 36 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur vermessen. Verglichen zum freien Liganden traten die Signale für die potentielle Komplex-Lösung nahezu an identischer Position auf. Für die erste Messung ergaben sich Verschiebungen von  $\leq 0.01$  ppm. Diese marginale Verschiebung ist wahrscheinlich der leicht unterschiedlichen Polarisierung der Lösung zuzuschreiben und nicht einer potentiellen Komplexbildung. Bei **47** und **51** zeigten sich durch die Komplexbildung Verschiebungen zwischen 0.06 und 0.18 ppm. Die Messung nach 36 Stunden zeigte Signale bei geringfügig verschiedenen chemischen Verschiebungen für die Multipllettstrukturen der Vinyl-Protonen. Allerdings wurde dies nicht durch koordinative Bindungen verursacht, sondern ist der abweichenden Messfrequenz geschuldet. Die ersten beiden Spektren wurden mit einer

## Element-Vinyl

Messfrequenz von 600 MHz aufgenommen, das letzte Spektrum mit 400 MHz. Die Breite von Multipllettstrukturen skaliert invers mit der Messfrequenz, die chemische Verschiebung bleibt jedoch gleich. In keinem der Spektren ist die *germinale* Kopplung der Protonen am terminalen Kohlenstoff aufgelöst.



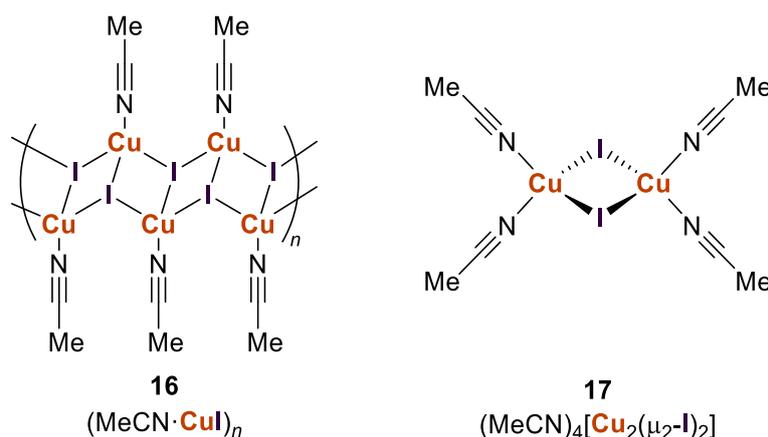
**Abbildung 3-20:** Ausschnitte aus den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren der Komplexbildung Kupfer(I)-iodid mit **79**. In Schwarz: freier Ligand **79**, 151 MHz; in Rot: Ligand **79** und CuI im Verhältnis 1:2, 151 MHz; in Blau: Ligand **79** und CuI im Verhältnis 1:2, erneut gemessen nach 36 h, 101 MHz. Messungen erfolgten in Acetonitril- $d_3$ .

Abbildung 3-20 zeigt einen Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren für die Messreihe. Passend zu den Protonenspektren waren wieder nur kleinste Unterschiede auszumachen. Die Signale verschoben sich um 0.0–0.4 ppm. Verglichen dazu zeigten die Messungen von **47** und **51** Verschiebungen von 0.2–2.2 ppm, in Abhängigkeit des Abstands zu den koordinierenden Atomen. Je näher die Kohlenstoffe zu den Donor-Atomen lagen, desto größer die Verschiebung. Die Signale für die Methylen-Gruppen und die Vinyl-Kohlenstoffe verschoben sich in dieser Untersuchung nur um +0.3 ppm ( $\text{CH}_2$ ), –0.4 ppm (C1) und –0.3 ppm (C2). Wahrscheinlicher ist wieder die veränderte Polarisierung der Lösung durch das gelöste Kupfer(I)-iodid.

Innerhalb der drei Messreihen wurden  $^{63}\text{Cu}$ -NMR Spektren aufgenommen. In keinem Spektrum ist ein verlässliches Signal zu erkennen, was vermutlich auf eine zu geringe Konzentration zu zurückzuführen war.

### 3.5.1.3 IR-Untersuchungen

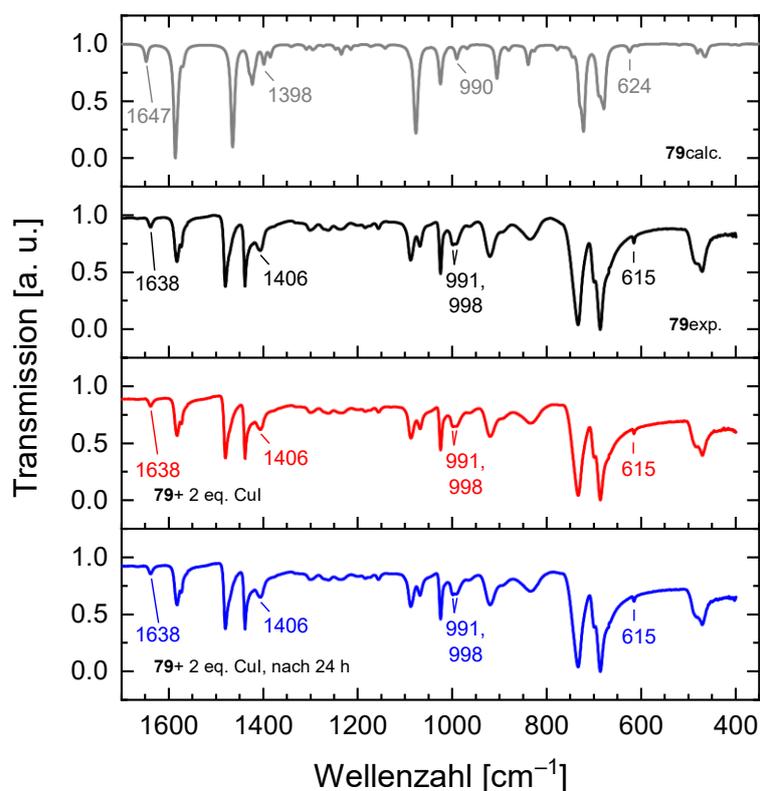
Die erhaltenen Ergebnisse aus den NMR-Untersuchungen deuteten darauf hin, dass der Kohlenstoff-Vinyl Ligand **79** und Kupfer(I)-iodid keine Koordination eingehen. Jedoch wurden bislang nur Untersuchungen in Lösungen durchgeführt. Zudem wurden in allen Untersuchungen Acetonitril als Lösungsmittel verwendet. Es ist bekannt, dass Acetonitril selber als Ligand für Kupfer(I)-iodid auftreten kann. In der Literatur sind zwei Komplexstrukturen im Festkörper bekannt: Das eindimensionale Koordinationspolymer **16**, in dem jedes Kupfer(I)-Zentrum einer Kupfer(I)-iodid-Leiterstruktur durch ein Acetonitril koordiniert wird. **16** weist zudem lumineszente Eigenschaften auf und konnte bereits 1985 von *Holt et al.* aufgeklärt werden. Die zweite Festkörperstruktur ist der dimere, centrosymmetrische Komplex **17** welcher im eigenen Arbeitskreis erhalten und 2015 von *Barth et al.* beschrieben wurde.<sup>[15a,16]</sup> Bis dato ist nicht bekannt wie Kupfer(I)-iodid gelöst in Acetonitril vorliegt.



**Abbildung 3-21:** Literaturbekannte Kupfer(I)-iodid Komplexe mit Acetonitril als Ligand. Links: Das lumineszente Koordinationspolymer **16** von *Holt et al.*;<sup>[15a]</sup> rechts: Der dimere, centrosymmetrische Komplex **17** von *Barth et al.*<sup>[16]</sup>

Die beiden Beispiele verdeutlichen, dass Acetonitril ein konkurrenzfähiger Ligand sein kann. Es bestand somit die Möglichkeit, dass **79** ein schlechterer Ligand als Acetonitril ist und aus diesem Grund keine Komplexbildung zustande kam. Um dies zu untersuchen wurde eine lösungsmittelfreie Komplexbildung durchgeführt. Kupfer(I)-iodid und **79** wurden im Stoffmengenverhältnis von zwei zu eins eingewogen und miteinander verrieben. Nach Vermengung wurde eine beigefarbene, ölige Substanz erhalten. Für diese wurden zwei IR-Spektren aufgenommen. Das erste Mal direkt nach der Vermengung und das zweite Mal nach 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur. Als Vergleich dienten Spektren vom freien Liganden, eins experimentell gemessen und eins durch quantenchemische Berechnungen simuliert. Für experimentelle Details siehe Abschnitt 7.3.8.2. *Abbildung 3-22* zeigt den *Fingerprint*-Bereich ( $400\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ )

aller vier Spektren. Eine Darstellung über den gesamten vermessenen Bereich ist in Abbildung 10-7 in Abschnitt 10.1 zu finden.



**Abbildung 3-22:** Vergrößerung auf den *Fingerprint*-Bereich der IR-Spektren für die lösungsmittelfreie Komplexierung von Kupfer(I)-iodid mit **79**. In grau: berechnetes Spektrum des freien Liganden auf [PBEo/def2-TZVP]-Niveau; in schwarz: experimentell aufgenommenes Spektrum für den freien Liganden **79**; in rot: experimentell aufgenommenes Spektrum der Verreibung von Kupfer(I)-iodid und **79**; in blau: experimentell aufgenommenes Spektrum der Verreibung nach 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur. Die angegebenen Banden entsprechen Schwingungen der Vinyl-Funktion; die Zuordnung erfolgte dabei unter zu Hilfenahme des berechneten Spektrums.

Beim Vergleich des Spektrums vom freien Liganden **79** und den beiden Spektren der lösungsmittelfreien Komplexierung fällt schnell auf, dass es sich bei allen drei sehr wahrscheinlich um dieselbe Verbindung handelt. Keine der beobachteten Banden wird verschoben oder geht verloren.

**Tabelle 3-3:** Zuordnung der beobachteten Schwingungen von **79**.

Experiment [cm <sup>-1</sup> ]	Berechnet [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung
615	624	symm. <i>out-of-plane</i> Schwingung
991 oder 998	990	asymm. <i>out-of-plane</i> Schwingung
1406	1398	symm. CH <sub>2</sub> -Deformationsschwingung
1638	1647	symm. C-C-Streckschwingung

Als Referenz wurde das berechnete Schwingungsspektrum von **79** verwendet. Die Molekülstruktur von **79** wurde zuerst geometrieoptimiert und anschließend eine Frequenzberechnung durchgeführt. So wurde die erhaltene Molekülstruktur als Grundzustand bestätigt und gleichzeitig das abgebildete Spektrum simuliert. Beim Vergleich des berechneten Spektrums und den drei

experimentellen Spektren zeigten sich gute Übereinstimmungen. Mithilfe der Berechnung war es dann möglich insgesamt vier Banden zu identifizieren, die durch Schwingung der Vinyl-Gruppe hervorgerufen wurden. In Tabelle 3-3 sind die Frequenzen aus den Experimenten und der Berechnung gegenübergestellt und den zugehörigen Schwingungen zugeordnet.

Zusammengefasst deuten alle durchgeführten Untersuchungen mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass der Kohlenstoff-Vinyl Ligand **79** keinen Komplex mit Kupfer(I)-iodid bildet. Weder die Thioether- noch die Vinyl-Funktion bildeten koordinative Bindungen. Als Nachweis wurden Untersuchungen in Lösung – konventionelle Komplexierungen und NMR-Untersuchungen – und im Festkörper durchgeführt.

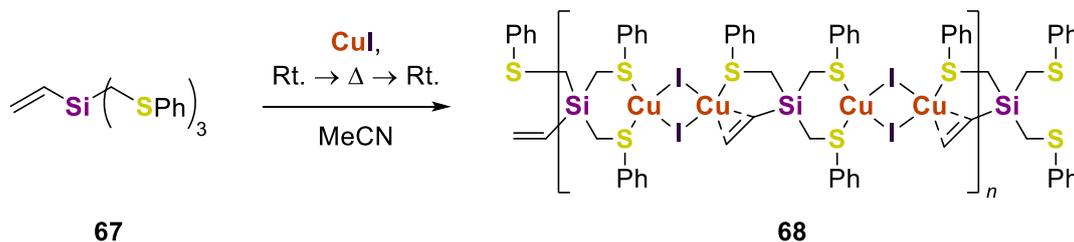
### 3.5.2 Komplexierungen mit dem Silicium-Vinyl Liganden **67**

Im Folgendem Abschnitt werden Komplexierungen mit dem Silicium-Vinyl Liganden **67** beschrieben.

#### 3.5.2.1 Kupfer(I)-iodid Komplexierung

##### Komplexsynthese

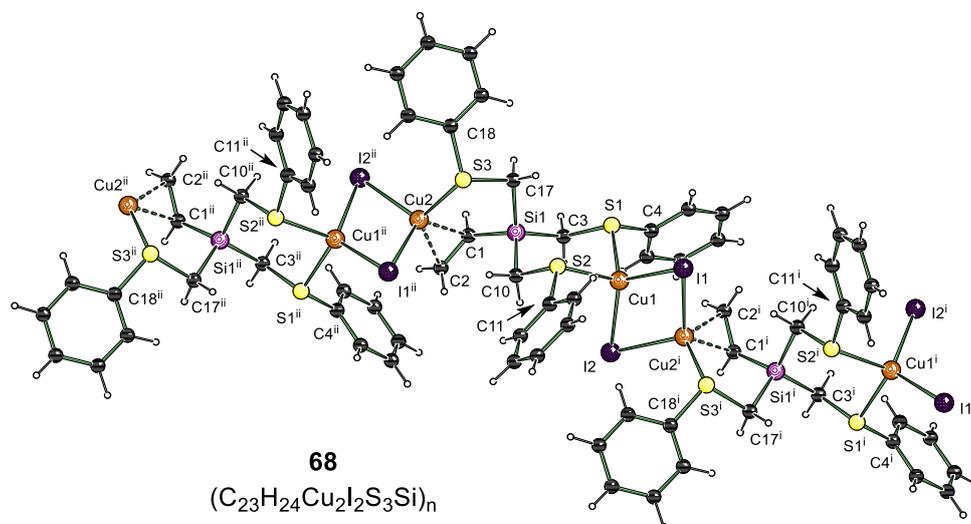
Der Beginn der Untersuchung mit dem Silicium-Vinyl Liganden **67** lag darin die Ergebnisse aus der Dissertation von *Braun Streb* zu reproduzieren. Dazu wurden **67** und Kupfer(I)-iodid zunächst im Stoffmengenverhältnis von 1:2 in Acetonitril gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein weißer, schwerlöslicher Feststoff entstand. Durch Erhitzen bis zum Reflux und langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur konnte **68** als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.<sup>[17]</sup>



**Schema 3-17:** Stoffmengenunabhängige Synthese von Koordinationspolymer **68**.

Komplexierungen in denen das Stoffmengenverhältnisse verändert wurden ergaben immer Koordinationspolymer **68**. Die untersuchten Verhältnisse waren: 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 bezogen auf Kupfer(I)-iodid zu Ligand. Daraus kann gefolgert werden, dass **68** eine thermodynamische Senke bildet und keine nachweisbare Tendenz zur Bildung von molekularen oder oligomeren Komplexen besteht.

## Einkristallröntgenstrukturanalyse



**Abbildung 3-23:** Verkürztes Nummerierungsschema und Komplexstruktur von **68** im Festkörper. Zusätzliche monomere Einheiten wurden durch Symmetrie erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] auf Niveau des *independent atom model*: Cu1–Cu2 2.73374(11), Cu1–Si1 2.33809(13), Cu1–S2 2.35061(13), Cu2–S3 2.35805(14), Cu2–C1 2.1765(4), Cu2–C2 2.2305(5), Cu1–I1 2.57941(9), Cu1–I2 2.59831(9), Cu2–I1 2.67270(9), Cu2–I2 2.66680(9), C1–C2 1.3624(7), Si1–C1 1.8557(4), Si1–C3 1.8878(4), Si1–C10 1.8836(4), Si1–C17 1.8830(5), Si–C3 1.8021(4), Si–C4 1.7696(4), S2–C10 1.7994(4), S2–C11 1.7696(4), S3–C17 1.8124(4), S3–C18 1.7761(5), C1–Si1–C3 110.402(19), C10–Si1–C17 112.06(2).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es möglich für **68** einen Datensatz von hoher Qualität aufzunehmen. Mit diesem war es später möglich experimentelle Elektronendichtebestimmungen durchzuführen und so tiefere Einblicke in die Bindungssituation zu erhalten. Diese wird in Abschnitt 3.5.2.3 beschrieben und diskutiert. An dieser Stelle soll die Struktur auf dem Niveau des *independent atom model* diskutiert werden.

Koordinationspolymer **68** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  beim langsamen Abkühlen zurück auf Raumtemperatur aus Acetonitril in Form von farblosen Blöcken. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein vollständiges Molekül **67** und zwei Kupfer(I)-iodide. Zwei der Thioanisol-Substituenten chelatisieren eins der Kupfer(I)-Atome, der dritte Thioether koordiniert zusammen mit der Vinyl-Gruppe das zweite Metall-Zentrum. Durch Symmetrioperationen kann dann ein eindimensionales Koordinationspolymer erzeugt werden, indem centrosymmetrische [Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-I)<sub>2</sub>]-Einheiten durch den mehrzähligen Liganden **67** miteinander verbunden werden. Aufeinanderfolgende [Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-I)<sub>2</sub>]-Einheiten sind entlang der Polymerkette um 90° verdreht, sodass jede zweite Einheit aus einem seitlichem Blickwinkel deckungsgleich ist. Einer der Cu–S-Kontakt ist mit 2.33809(13) Å signifikant kürzer als die anderen beiden (2.35061(13) und 2.35805(14) Å). Interessanterweise tritt der kürzere Kontakt an dem Kupfer(I)-Zentrum auf, an dem zwei Thioether-Funktionen koordinieren und nicht am Vinyl-kordinierten Metall. Die Kohlenstoffe der Vinyl-Gruppe koordinieren mit C1–Cu2 2.1765(4) Å und C2–Cu2 2.2305(5) Å unterschiedlich stark ans Kupfer(I)-Atom, wobei der Silicium-gebundene Kohlenstoff eine signifikant kürzere und damit stärkere Bindung aufweist. Die Bindungslänge der C–C-Doppelbindung ist mit 1.3624(7) Å verglichen mit dem freien Liganden verlängert; im freien Liganden betrug sie 1.3329(7) Å. Der Doppelbindungscharakter nimmt

durch die Koordination ab. Die Kupfer(I)-Atome rücken aufgrund der schwachen Liganden auf einander zu und unterschreiten mit Cu1-Cu2 2.73374(11) Å den doppelten *van-der-Waals*-Radius von Kupfer.<sup>[63]</sup> Die Metallzentren können mit hoher Wahrscheinlichkeit miteinander wechselwirken. Ähnlich wie in der Struktur des freien Liganden ist auch in **68** die Bindung zwischen Silicium und dem Vinyl-Kohlenstoff (Si1-C1 1.8557(4) Å) signifikant kürzer als zu den Thioanisol-Substituenten. Diese wiederum sind sehr ähnlich, wobei die Si1-C3-Bindung mit 1.8878(4) Å geringfügig länger ist als die anderen beiden (Si1-C10 1.8836(4) und Si1-C17 1.8830(5) Å). Die längere Bindung tritt in dem Thioanisol-Substituenten auf, welcher den stärksten Cu-S-Kontakt aufweist. Verglichen mit dem freien Liganden nehmen die Si-C-Bindungslängen zum Vinyl- und zum am stärksten koordinierenden Thioanisol-Substituenten geringfügig zu. Die zwei weiteren Si-C-Bindungen sind im Rahmen der Fehlergrenzen identisch. In **68** sind, ähnlich wie im freien Liganden, die S-C-Bindungen zum aromatischen Kohlenstoff Atom kürzer als zum Kohlenstoff-Atom der Methylen-Gruppen. Verglichen mit dem freien Liganden verlängern sich fast alle S-C-Bindungen durch die Komplexierung von Kupfer(I)-iodid. In Tabelle 3-4 sind die beobachteten Bindungslängen in **68** und im freien Liganden gegenübergestellt. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturlösung sind in Tabelle 8-11 in Abschnitt 8.3.7 zusammengestellt.

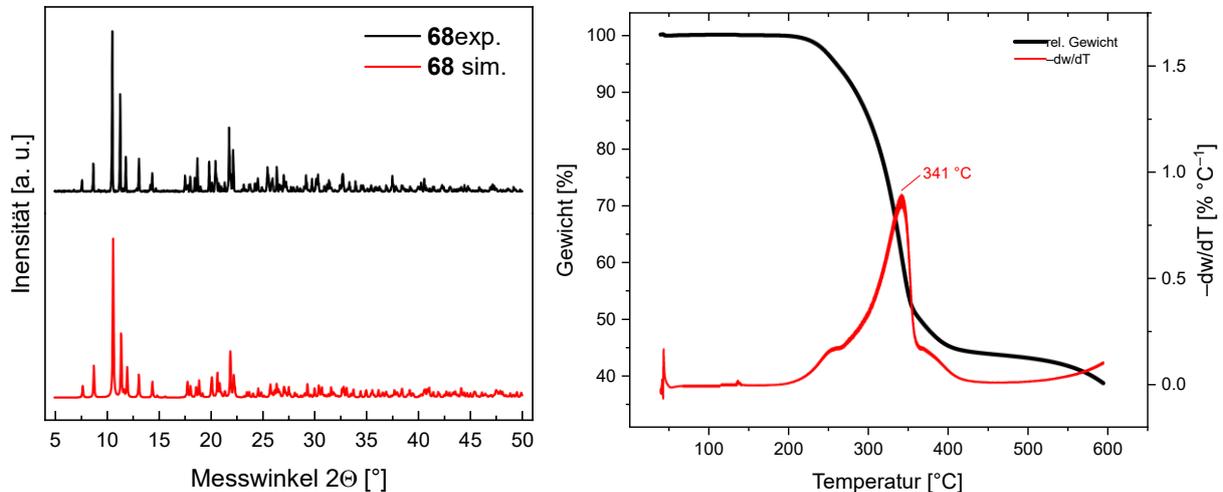
**Tabelle 3-4:** Vergleich der auftretenden Bindungslängen zwischen dem freiem Liganden **67** und Koordinationspolymer **68**.

Bindung	Ligand <b>67</b> [Å]	Komplex <b>68</b> [Å]
Cu1-Cu2	-	2.73374(11)
Cu1-S1	-	2.33809(13)
Cu1-S2	-	2.35061(13)
Cu2-S3	-	2.35805(14)
Cu2-C1	-	2.1765(4)
Cu2-C2	-	2.2305(5)
C1-C2	1.3329(7)	1.3624(7)
Si1-C1	1.8531(4)	1.8557(4)
Si1-C3	1.8834(4)	1.8878(4)
Si1-C10	1.8842(4)	1.8836(4)
Si1-C17	1.8827(4)	1.8830(5)
S1-C3	1.7934(4)	1.8021(4)
S1-C4	1.7624(4)	1.7696(4)
S2-C10	1.7991(4)	1.7994(4)
S2-C11	1.7640(4)	1.7696(4)
S3-C17	1.8035(4)	1.8124(4)
S3-C18	1.7652(4)	1.7761(5)

Im Hinblick auf die Arbeiten von *Braun Streb* konnte Koordinationspolymer **68** reproduziert werden. Beide Komplexstrukturen im Festkörper zeigen gute Übereinstimmungen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltene Struktur verfügt jedoch um eine deutlich höhere Auflösung (hier: bis  $2\theta$  139.428°, *Braun Streb*:  $2\theta$  bis 76°).<sup>[17]</sup>

## Pulverröntgenstrukturanalyse und thermogravimetrische Analysen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde für Koordinationspolymer **68** eine Pulverröntgenstrukturanalyse, sowie eine thermogravimetrische Analyse durchgeführt.



**Abbildung 3-24:** Links: Experimentell aufgenommenes Pulverdiffraktogramm (schwarz) und zum Vergleich ein simuliertes Pulverdiffraktogramm, ausgehend von der Einkristall-Festkörperstruktur (rot) von **68**; rechts: Thermogravimetrische Analysen von **68**. Die schwarze Spur stellt die aufgenommene relative Gewichtsabnahme in Abhängigkeit der Temperatur dar; in rot ist die erste thermische Ableitung der Gewichtsabnahme dargestellt. Unter Inertgas-Atmosphäre ( $N_2$ ) gemessen.

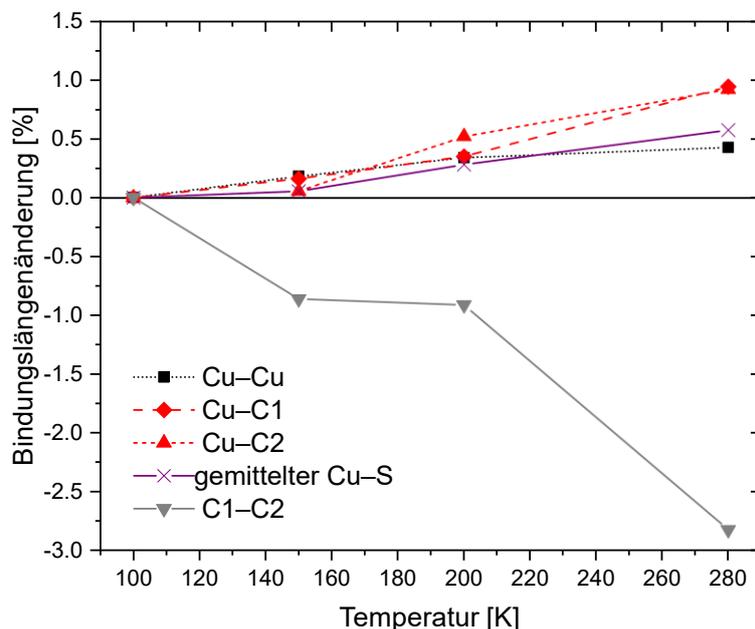
Das experimentell aufgenommene Pulverdiffraktogramm wurde mit einem simulierten Diffraktogramm verglichen. Das berechnete Pulverdiffraktogramm wurde mithilfe des *Mercury 4.3.0* Softwarepaket ausgehend von der Einkristallstruktur simuliert.<sup>[64]</sup> Beide Datensätze zeigen gute Übereinstimmungen und stellen somit die gleiche Verbindung dar.

Im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 600 °C durchlief **68** einen ausgeprägten Prozess des Gewichtsverlusts. Die Probe war bis 228 °C gewichtsstabil und verlor dann mit zunehmender Rate an Masse. Die größte Gewichtsverlustrate lag bei 341 °C. Das Gewicht erreichte ab circa 440 °C ein Plateau. Bis dahin waren 56% der anfänglichen Masse aus der Probe entwichen. Bis zum Ende der Analyse bei 600 °C verlor sie weiterhin an Masse bis am Schluss noch 38,9% der ursprünglichen Masse vorhanden waren. Dies entsprach einem Gesamtverlust von 61,1%. Der ausgeprägte Massenverlust könnte durch den Verlust des Liganden **67** verursacht worden sein. Der theoretische Massenanteil des Liganden im Polymer beträgt 52,7%. Einen bis zum Ende anhaltenden und größer werdenden Massenverlust konnte auch für den Kupfer(I)-iodid Komplex **40-I** beobachtet werden.

### Temperaturabhängige Messungen

Für Koordinationspolymer **68** wurde eine temperaturabhängige Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt. Dabei wurden zusätzlich die Temperaturen 150, 200 und 280 Kelvin untersucht. In Abbildung 3-24 sind die erhaltenen Ergebnisse graphisch dargestellt. Die Bindungslängenänderung wurden als relative Abweichung von der Struktur bei 100 Kelvin angegeben.

Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerungen sind in Tabelle 8-12 in Abschnitt 8.3.7.1 zusammengefasst.



**Abbildung 3-25:** Relative Veränderungen der Bindungslängen bezogen auf die Festkörperstruktur bei 100 K als Funktion der Temperatur aus der temperaturabhängigen Einkristallröntgenstrukturanalyse von Koordinationspolymer **68**.

Innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs traten im Koordinationspolymer **68** keine Phasenübergänge, Dissoziationen oder andere dynamischen Prozesse auf. Durch thermische Vibration nehmen die koordinativen Bindungslängen erwartungsgemäß zu. Dies trifft auf alle Cu-S-, Cu-C- und Cu-Cu-Abstände zu. Die  $\pi$ -Kontakte der Vinyl-Kohlenstoffe und dem Kupfer(I)-Atom nahmen von Beginn bei 100 Kelvin bis zum Ende bei 280 Kelvin um 0.94% (Cu<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>) und 0.92% (Cu<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>) zu. Verglichen dazu nehmen die gemittelten Cu-S-Kontakte mit +0.16% weniger stark zu, was wiederum ein Anzeichen dafür ist, dass die Thioether-Koordinationen stärker als die  $\pi$ -Koordination sind. Alle koordinativen Kontakte wurden durch thermische Vibration geschwächt. Dies führte dazu, dass der Doppelbindungscharakter der Vinyl-Gruppe zunahm und die C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Bindungslänge verkürzt wurde. Bei 280 Kelvin war sie 2.82% kürzer als zu Beginn. Exakte Werte für ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 3-5 angegeben.

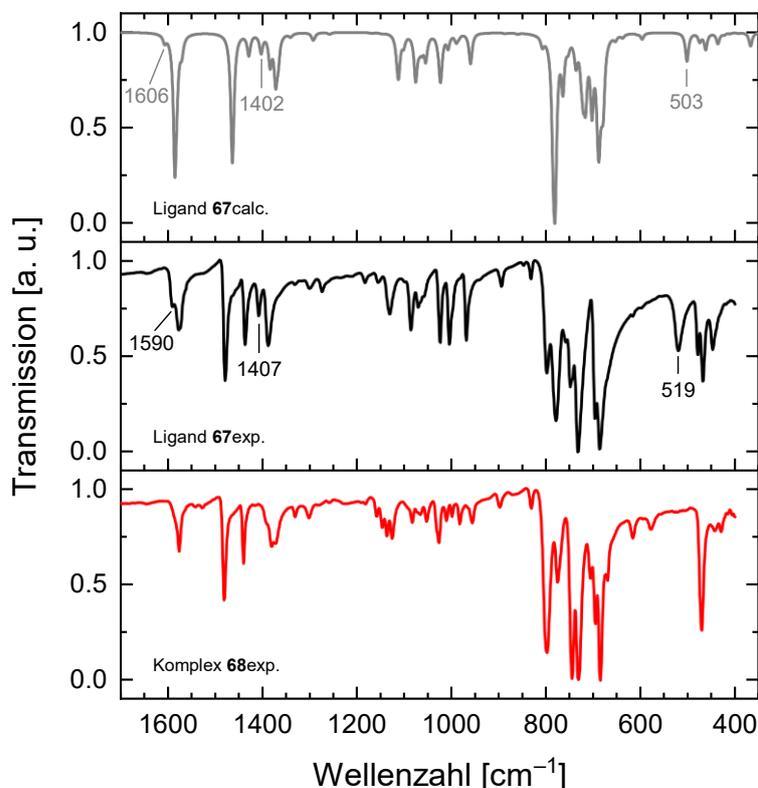
**Tabelle 3-5:** Ausgewählte Bindungslängen in Relation zur Temperatur beobachtet für **68**.

Bindung	100 K [Å]	150 K [Å]	200 K [Å]	280 K [Å]
Cu <sub>1</sub> -Cu <sub>2</sub>	2.73374(11)	2.7387(2)	2.7431(3)	2.7454(4)
Cu <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	2.1765(4)	2.1800(12)	2.1841(15)	2.197(2)
Cu <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>	2.2305(5)	2.2317(14)	2.2421(19)	2.251(3)
Cu <sub>1</sub> -S <sub>1</sub>	2.33809(13)	2.3531(3)	2.3596(4)	2.3658(6)
Cu <sub>1</sub> -S <sub>2</sub>	2.35061(13)	2.3391(3)	2.3425(4)	2.3470(6)
Cu <sub>2</sub> -S <sub>3</sub>	2.35805(14)	2.3583(3)	2.3644(4)	2.3743(7)
gemittelter Cu-S	2.3489	2.3502	2.3555	2.3624
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.3624(7)	1.3507(19)	1.350(3)	1.324(4)

## IR-Analysen

**67** und **68** wurden mit IR-Schwingungsspektroskopie analysiert. Dabei wurden Spektren für den freien Liganden und des Koordinationspolymers in kristalliner Form aufgenommen. Zum tieferen Verständnis und Hilfestellung bei der Auswertung wurde zudem ein Schwingungsspektrum des freien Liganden simuliert. Die Molekülstruktur von **67** wurde auf dem [PBEo/def2-TZVP]-Niveau geometrieoptimiert und anschließend durch eine Frequenzberechnung gleichzeitig als Grundzustandsstruktur bestätigt und ein Schwingungsspektrum simuliert. In Abbildung 3-26 sind die *Fingerprint*-Bereiche ( $400\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ ) der drei Spektren abgebildet. Die vollständigen Spektren sind in Abbildung 10-8 in Abschnitt 10.1 dargestellt.

Das simulierte und experimentell aufgenommene IR-Spektrum des freien Liganden **67** zeigten gute Übereinstimmung. Mithilfe des berechneten Spektrums war es möglich verschiedene Banden zu zuordnen. Beim Vergleich der Spektren des freien Liganden mit dem Spektrum vom Koordinationspolymer **68** konnte der Verlust von drei Banden ausgemacht werden. Die eindeutigste war die breite und intensive Bande bei einer Wellenzahl von  $519\text{ cm}^{-1}$  im freien Liganden. Durch die Koordination ging diese verloren. Im simulierten Spektrum zeigte sich eine vergleichbare Bande bei  $503\text{ cm}^{-1}$ , zugehörig zur symmetrischen *out-of-plane*-Schwingungen der Vinyl-Kohlenstoffe. Durch die  $\pi$ -Koordination ist diese Schwingung stark eingeschränkt, was zu einer höherenergetischen Verschiebung (höheren Wellenzahlen) führen, oder vollständig unterbunden würde. Die scharfe Bande mit  $1407\text{ cm}^{-1}$  und die weniger intensive Bande mit  $1590\text{ cm}^{-1}$



**Abbildung 3-26:** Vergrößerung auf den *Fingerprint*-Bereich der IR-Spektren von **67** und **68**. In grau: berechnetes Spektrum des freien Liganden auf [PBEo/def2-TZVP]-Niveau; in schwarz: experimentell aufgenommenes Spektrum für den freien Liganden **X** (Si-Vinyl); in rot: experimentell aufgenommenes Spektrum des Koordinationspolymers **68**. Die angegebenen Banden entsprechen Schwingungen der Vinyl-Funktion.

im freien Liganden waren im Spektrum von **68** ebenfalls nicht wiederzufinden. Im simulierten Spektrum traten diese Banden mit hoher Wahrscheinlichkeit bei Wellenzahlen 1402 und 1606  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die niederenergetischere Bande wird durch die symmetrische H-C-H-Deformationsschwingung der terminalen  $\text{CH}_2$ -Gruppe der Vinyl-Funktion verursacht. Die höherenergetische Bande konnte der symmetrischen Streckschwingung der Vinyl-Kohlenstoffe zugeordnet werden. Beide Schwingungen sollten durch die Ausbildung der  $\pi$ -Koordination maßgeblich beeinflusst sein. Der Verlust aller drei Schwingungen indiziert somit eindeutig die Koordination der Vinyl-Funktion.

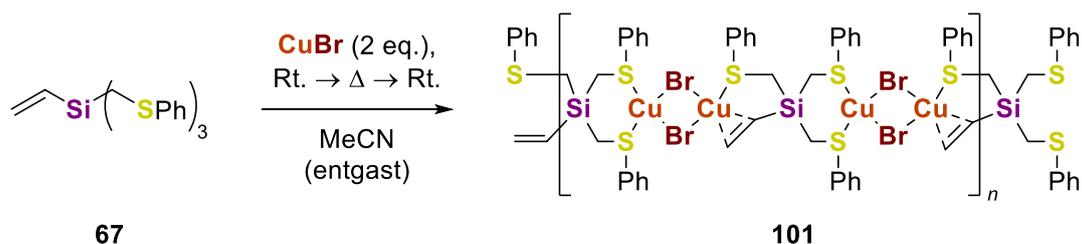
### 3.5.2.2 Komplexierungen der anderen Kupfer(I)-halogenide

Nachdem das Kupfer(I)-iodid Koordinationspolymer **68** von *Braun Streb* reproduziert werden konnte, sollten die Bromid- und Chlorid-Analoga synthetisiert werden. Anfangs wurden zwei Äquivalente vom entsprechenden Kupfer(I)-halogenid in trockenem Acetonitril gelöst und anschließend ein Äquivalent von **67** hinzugegeben. Wie zuvor wurden die Lösungen über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, was dazu führte, dass die Lösungen sich grün bzw. braun verfärbten. Anders als bei den 1,3-Dithian-Komplexen wurden hier also Kupfer(I)-chlorid und -bromid schneller oxidiert als dass sich ein Komplex bilden konnte. Da das Lösungsmittel bereits wasserfrei verwendet wurde, war wahrscheinlich gelöster Sauerstoff für die Oxidation verantwortlich.

#### Kupfer(I)-chlorid

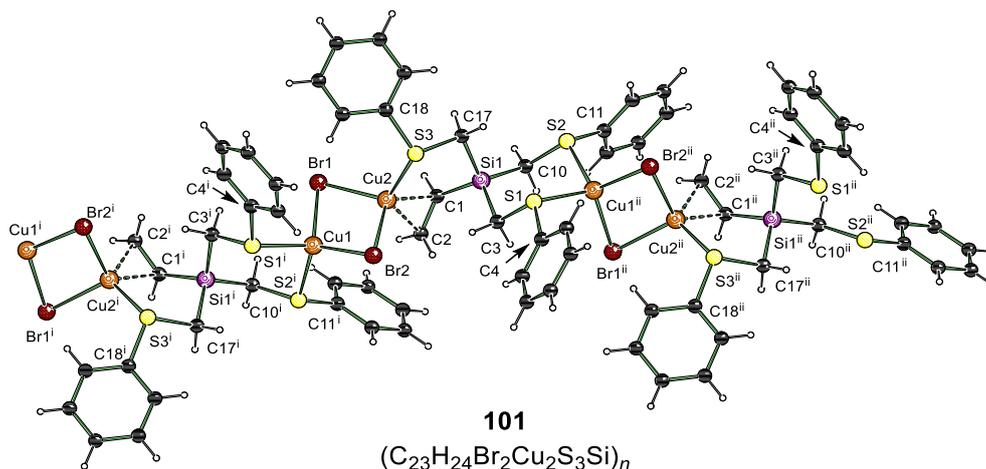
Ein Äquivalent von **67** wurde in trockenem Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde durch mehrere *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Erst dann wurden zwei Äquivalente Kupfer(I)-chlorid hinzugegeben. Die Lösung wurde anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung zeigte am folgenden Tag keine Verfärbung, was auf das Ausbleiben einer Oxidation hindeutete. Allerdings bildete sich auch kein Feststoff, wie es beim Kupfer(I)-iodid Komplex **68** der Fall war und somit auch kein Komplex. Die Reaktion, in der die Kupfer(I)-Spezies nicht oxidiert wurde, wurde nur einmal durchgeführt und bedarf weitere Forschungsarbeit. Es kann daher nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob **67** und Kupfer(I)-chlorid einen Komplex bilden oder nicht.

#### Kupfer(I)-bromid



**Schema 3-18:** Synthese des Kupfer(I)-bromid Koordinationspolymers **101**.

Eine entsprechende Komplexierung von **67** zusammen mit Kupfer(I)-bromid führte über Nacht zur Bildung eines weißen, schwerlöslichen Feststoffs, ähnlich wie **68**. Wieder war in der Suspension keine Verfärbung oder andere Anzeichen einer Oxidation des Kupfer(I)-bromids zu erkennen. Durch Erhitzen bis zum Reflux konnten alle festen Bestandteile vollständig aufgelöst werden. Langsames Abkühlen zurück auf Raumtemperatur führte zur Bildung von kristallinem Feststoff, welcher mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte. Abbildung 3-27 zeigt die Komplexstruktur des eindimensionalen Koordinationspolymer **101** im Festkörper.



**Abbildung 3-27:** Verkürztes Nummerierungsschema und Komplexstruktur von **101** im Festkörper. Zusätzliche monomere Einheiten wurden durch Symmetrie erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–Cu2 2.8172(5), Cu1–Si 2.3106(5), Cu1–S2 2.3230(6), Cu2–S3 2.3379(6), Cu2–C1 2.141(2), Cu2–C2 2.184(2), Cu1–Br1 2.4629(5), Cu1–Br2 2.4228(4), Cu2–Br1 2.5076(4), Cu2–Br2 2.5126(5), Si1–C1 1.851(2), Si1–C3 1.8943(19), Si1–C10 1.8829(19), Si1–C17 1.882(2), Si1–C3 1.7995(19), Si1–C4 1.7736(19), S2–C10 1.7929(19), S2–C11 1.7722(18), S3–C17 1.8159(19), S3–C18 1.778(2), C1–Si1–C3 111.15(9), C10–Si1–C17 111.53(9).

**101** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  beim Abkühlen zurück auf Raumtemperatur aus Acetonitril in Form von farblosen Plättchen. **101** und **68** sind isostrukturell zueinander. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein vollständiges Molekül von **67** und zwei Kupfer(I)-bromide. Durch Symmetrieeoperationen kann ein eindimensionales Koordinationspolymer mit centrosymmetrischen  $[Cu_2(\mu-Br)_2]$ -Einheiten erzeugt werden. Auf einer Seite wird das Metall von zwei Thioether-Funktionen koordiniert. Das zweite Kupfer(I)-Zentrum verfügt nur über einen Cu–S-Kontakt. Die Koordinationssphäre wird wieder durch eine  $\pi$ -Koordination der Vinyl-Funktion vervollständigt.

**Tabelle 3-6:** Gegenüberstellung ausgewählter Bindungslängen für die Kupfer(I)-halogenid Koordinationspolymere **68** und **101**.

<b>Bindung</b>	Komplex <b>101</b> [Å]	Komplex <b>68</b> [Å]
Cu1-Cu2	2.8172(5)	2.73374(11)
Cu1-S1	2.3106(5)	2.33809(13)
Cu1-S2	2.3230(6)	2.35061(13)
Cu2-S3	2.3379(6)	2.35805(14)
Cu2-C1	2.141(2)	2.1765(4)
Cu2-C2	2.184(2)	2.2305(5)
Cu1-X1	2.4629(5)	2.57941(9)
Cu1-X2	2.4228(4)	2.59831(9)
Cu2-X1	2.5076(4)	2.67270(9)
Cu2-X2	2.5126(5)	2.66680(9)

In Tabelle 3-6 sind die Längen ausgewählter Bindungen für die Kupfer(I)-halogenid Koordinationspolymere **68** und **101** gegenübergestellt. Die  $\pi$ -Koordination in **101** ist kürzer und dadurch stärker als in **68**. Dies wiederum passt zur eingehend aufgestellten Erwartungshaltung, dass Kupfer(I)-bromid mit C-C-Doppelbindungen eher  $\pi$ -Komplexe eingeht als Kupfer(I)-iodid. Auch die Thioether-Funktionen bilden in **101** stärkere koordinative Bindungen als in **68**. Die vier auftretenden Cu-Br-Abstände sind durch den geringeren Ionenradius des Bromids deutlich kürzer als die Cu-I-Abstände in **68**. Als Resultat der insgesamt stärkeren koordinativen Bindungen in **101** ist der Cu-Cu-Abstand länger als in **68**.

### 3.5.2.3 Experimentelle Elektronendichtebestimmung

#### Einführung und Hintergrund

Alle bislang beschriebenen Festkörperstrukturen von Molekülen oder Komplexen wurden auf Grundlage des *independent atom model* (IAM)<sup>[65]</sup> gelöst und verfeinert. Dieses beschreibt das Modell der Elektronenverteilung, abgeleitet aus den Beugungsmustern der Einkristallröntgenstrukturanalyse. Die Lage von Atomkernen werden dann aus der Anhäufung von Ladungsdichte abgeleitet. Eine Modellierung von Elektronendichte zwischen Atomkernen oder in anderen Bereichen, die nicht Atomen zugeordnet werden, ist unter Verwendung des IAM-Modells nicht möglich. Dies hat zur Folge, dass die Restelektronendichten von ausreichend guten Strukturösungen auf Bindungen zentriert sind.<sup>[66]</sup>

Um Aussagen über Bindungssituationen auf Grundlage von experimentellen Daten tätigen zu können, ist es von essentieller Wichtigkeit die gesamte Elektronendichte zu beschreiben. Dies ist durch die Verwendung von multipolaren Strukturverfeinerungsmodellen möglich. Die Bezeichnung stammt daher, dass sowohl sphärische als auch asphärische mathematische Modelle verwendet werden. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Modell ist das *multipole model* (MM).<sup>[67]</sup> Dieses nimmt die Restelektronendichte der IAM-Strukturlösung als Startpunkt und beschreibt diese mithilfe der genannten asphärischen Modelle. Zum einen können die Elektronendichten von Atomen als nicht-kugelförmige Körper beschrieben werden, und zum

anderen erfasst dieser Ansatz auch Elektronendichten von beispielsweise chemischen Bindungen oder freien Elektronenpaaren. Anschließend kann die experimentell bestimmte Elektronendichteverteilung mithilfe der *quantum theory of atoms in molecules* (QTAIM), welche auf *Richard Bader*<sup>[68]</sup> zurückgeht, weiter analysiert werden. Mithilfe des QTAIM-Formalismus können Charakteristika von chemischen Bindungen, Atomen und Atomgruppen, oder nicht-kovalenten Wechselwirkungen bestimmt werden. Ein konkretes Beispiel wäre die Beurteilung, ob eine Einfach- oder eine Mehrfachbindung vorliegt, oder ob eine Bindung stärker als eine andere ist. Beides kann mit dem IAM-Formalismus nur indirekt über Abstände von Atomen beurteilt werden, und bei Letzterem kann dies zu falschen Aussagen führen.<sup>[69]</sup>

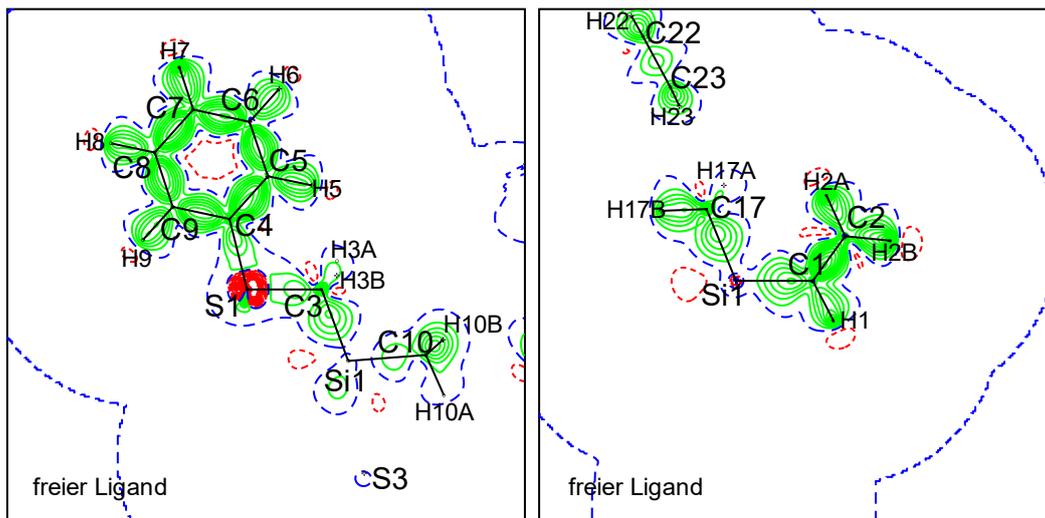
Experimentelle Elektronendichtebeschreibungen setzen voraus, dass ein qualitativ hochwertiger Datensatz aufgenommen wurde. Fehlernungen oder starke thermische Auslenkungen dürfen nicht vorhanden sein; die Festkörperstruktur muss also starr vorliegen. Ein weiteres Erschwernis ist, wenn die Verbindungen Schweratome (ab der zweiten Achterperiode) beinhalten, da die exakte Beschreibung der zunehmend hohen Anzahl von Elektronen sehr komplex ist.<sup>[70]</sup> Dies führt dazu, dass für eine korrekte Beschreibung von Elektronendichte auf Grundlage von experimentellen Daten ein hohes Maß an Expertise, sowohl während der Vermessung des Einkristalls als auch bei der Verarbeitung der Daten notwendig ist. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit mit *Prof. Dr. Ullrich Englert* und *Dr. Ruimin Wang* von der RWTH Aachen und der Shanxi University in Taiyuan/China kooperiert. Beide haben auf dem Gebiet der experimentellen Elektronendichtebeschreibung mit Iod als Schweratom in den vergangenen Jahren, auch in Zusammenarbeit mit dem eigenen Arbeitskreis, Erfahrungen sammeln können.<sup>[71]</sup>

### Deformationsdichte

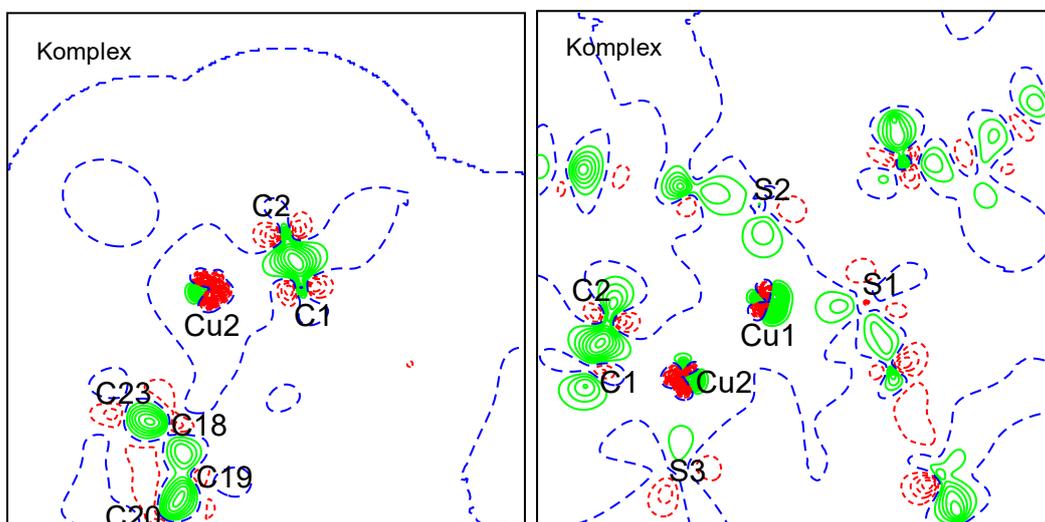
Die Deformationsdichte  $\Delta\rho$  ist definiert als die Differenz der Elektronendichten der MM- und der IAM-Strukturlösung gemäß

$$\Delta\rho = \rho_{\text{MM}} - \rho_{\text{IAM}};$$

mit  $\rho$ : Elektronendichte der jeweiligen Strukturlösung. Als Resultat werden Bereiche mit positivem oder negativem Vorzeichen erhalten. In Bereichen mit positivem Vorzeichen ist die Elektronendichte aus der MM-Strukturlösung höher als die des IAM. Ein negatives Vorzeichen kennzeichnet den umgekehrten Fall. In Abbildung 3-28 und Abbildung 3-29 sind die Deformationsdichten für den freien Liganden **67** und Koordinationspolymer **68** für jeweils unterschiedliche Ausschnitte der Festkörperstrukturen dargestellt.



**Abbildung 3-28:** Deformationsdichten  $\Delta\rho$  des freien Liganden 68. Links: Ebene des Phenylrings am Si-Atom; rechts: Ebene aufgespannt von Si1, C1 und C2. Grüne Konturen: positiv; rote Konturen: negativ; blaue Linie: Nullkontur.



**Abbildung 3-29:** Deformationsdichten  $\Delta\rho$  vom Koordinationspolymer 69. Links: Seitliche Sicht auf den  $\pi$ -Kontakt der Vinyl-Gruppe und dem Cu2-Atom; rechts: Ebene der koordinativen Bindungen an Cu1 und Cu2. Grüne Konturen: positiv; rote Konturen: negativ; blaue Linie: Nullkontur.

Die Deformationsdichten des freien Liganden ergab positive Vorzeichen (Abbildung 3-28, grün) in Bereichen von chemischen Bindungen bzw. zwischen Atompositionen. Bereiche mit negativem Vorzeichen (rot) sind hauptsächlich an Positionen von schweren Atomkernen zu beobachten. Beides stimmt mit der chemischen Intuition überein. Der IAM-Ansatz beschreibt Elektronendichte kugelförmig um Atomkerne herum und beschreibt diese in erster Näherung als rotationssymmetrisch.<sup>a</sup> Die Elektronendichte zwischen Atompositionen werden unzureichend bis gar nicht beschrieben. Da eine MM-Strukturlösung dazu in der Lage ist, ist der erhaltene Wert der Elektronendichte zwangsläufig größer als die des IAM; die Deformationsdichte nimmt

<sup>a</sup> Durch thermische Auslenkungsparameter werden auch im IAM ellipsoide Atompositionen erhalten. Dennoch soll in der Diskussion an dieser Stelle die erhaltenen Elektronendichten als kugelförmig angenommen werden.

einen positiven Wert an. Wie bereits erwähnt werden Atompositionen mit dem IAM-Formalismus als Kugeln bzw. durch thermische Auslenkungsparameter als Ellipsoide beschrieben; unter Umständen wird auch Elektronendichte von chemischen Bindungen in der Peripherie mit eingerechnet. Dies hat zur Folge, dass die IAM-Elektronendichte verglichen mit der MM-Elektronendichte oftmals überschätzt wird. Die Deformationsdichte nimmt dann einen negativen Wert an. Freie Elektronenpaare, die eine bestimmte räumliche Ausrichtung aufweisen können mit dem IAM nicht beschrieben werden. Die Elektronendichte wird auf das gesamte Volumen des entsprechenden Atomkerns gemittelt. In Abbildung 3-28 ist dies links am S<sub>1</sub>-Atom anschaulich zu sehen. Der größte Bereich weist eine Deformationsdichte mit negativem Vorzeichen (rot) auf; die Elektronendichte vom IAM ist größer als die vom MM. Nur in einem kleinen Bereich ist das Vorzeichen umgekehrt (grün); die Elektronendichte vom MM ist größer als vom IAM. Dies ist ein klares Anzeichen für eins der freien Elektronenpaare des Schwefel-Atoms. Die Deformationsdichte fungiert weiterhin als Gütekriterium für die MM-Strukturlösung. Wenn die Elektronendichte durch die MM-Verfeinerung korrekt abgebildet wird, dürfen keine kontraintuitiven Vorzeichenwechsel oder Deformationen von Bindungselektronendichten auftreten. Anschaulich ist dies für die Vinyl-Gruppe des unkoordinierten Liganden in Abbildung 3-28, rechts zu erkennen. Die Deformationsdichte verläuft rotationssymmetrisch entlang der C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Kernverbindungsachse mit einem positiven Vorzeichen. Auch die Vinyl-Protonen werden von der Deformationsdichte umschlossen. Die experimentelle Elektronendichte wird somit mit hoher Wahrscheinlichkeit korrekt beschrieben.

In Abbildung 3-29 sind die Deformationsdichte für das Koordinationspolymer **68** dargestellt. Gezeigt sind zwei Ausschnitte, die die koordinativen Cu-S- und Cu-C-Kontakte zeigen. Cu-I-Kontakte sind nicht enthalten, da diese unter- und oberhalb der Bildebene stehen. Wieder ist zu erkennen, dass die Elektronendichte in der MM-Strukturlösung realistisch wiedergegeben wird; keine unerwarteten Vorzeichenwechsel sind zu beobachten. Die rechte Abbildung zeigt anschaulich auch die koordinativen Kontakte der Thioether-Funktionen. Bereiche mit positivem Vorzeichen zwischen Schwefel- und Kupfer-Atom deuten auf die Koordination des freien Elektronenpaars zum Metall-Zentrum hin.

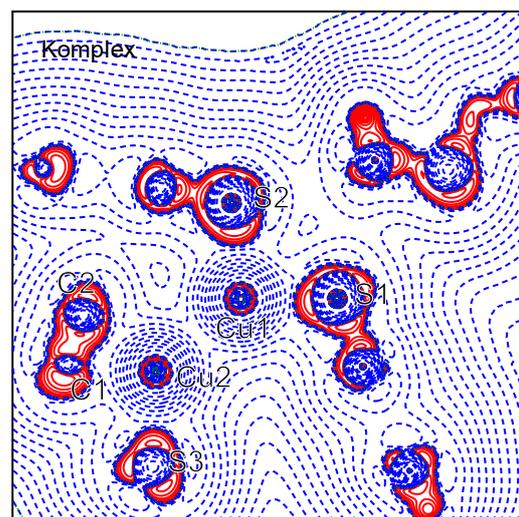
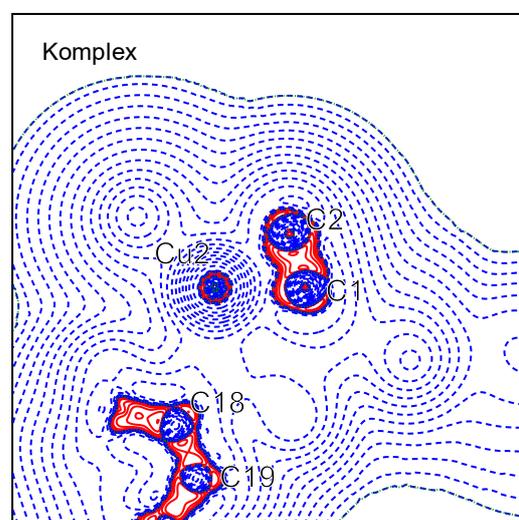
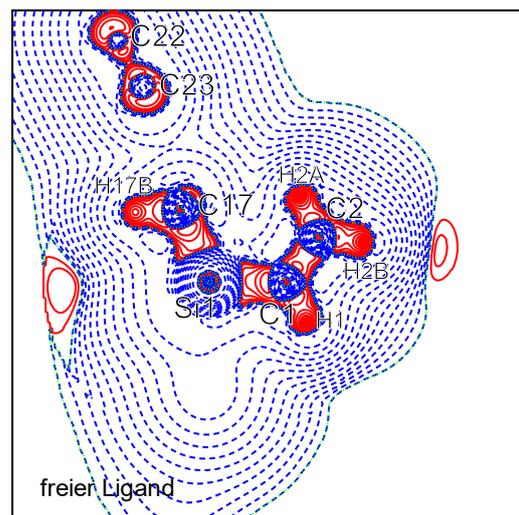
### Zweite Ableitung der Elektronendichte

Die Deformationsdichte gibt die Elektronendichte nur indirekt wieder. Um direkte Aussagen über sie zu tätigen, wird in der Regel die zweite räumliche Ableitung der bestimmten Elektronendichte verwendet. Oft wird sie als Laplacian bezeichnet, da sie durch Anwendung des *Laplace*-Operators auf die Elektronendichte erhalten wird. Die Verwendung der zweiten Ableitung birgt den Vorteil, dass sie empfindlicher auf Veränderungen der elektronischen Hyperfläche reagiert und zusätzlich die hohe Anzahl der Kernelektronen maskiert. In Abbildung 3-30 sind für ausgewählte Ausschnitte der MM-Strukturösungen des freien Liganden und des

Koordinationspolymers die Laplacian dargestellt. Es sind die symmetrische Elektronendichteverteilung der Vinyl-Gruppe im freien Liganden (oben) und Deformation durch die  $\pi$ -Koordination (Mitte) anschaulich zu erkennen. Durch die dative Bindungen deformiert sich die Elektronendichte in Richtung der Metall-Atome. Erkennbar ist dies an der rot gefärbten Ausbuchtungen. In Abbildung 3-30, Mitte ist erkennbar, dass die Elektronendichte vom C<sub>1</sub>-Kohlenstoff Atom – dem *ipso*-Kohlenstoff der Vinyl-Gruppe – geringfügig stärker in Richtung des Cu<sub>2</sub>-Zentrums deformiert wird, als vom C<sub>2</sub>-Atom. Nichtsdestotrotz kann auch für C<sub>2</sub> eine Deformation in Richtung von Cu<sub>2</sub> festgestellt werden. Auf der abgewandten Seite der Vinyl-Gruppe fehlen entsprechende Ausdehnungen, sodass die Rotationssymmetrie aufgehoben wird. In Abbildung 3-30, unten sind zudem auch die Koordinationen der Thioether-Funktionen erkennbar. Die Deformationsdichte gab bereits ein Indiz auf die Elektronendichtekonzentration in Richtung der Metall-Zentren, doch der Laplacian zeigt dies eindeutig. Für alle drei Schwefel-Atome können Auswölbungen der Elektronendichte beobachtet werden. In Abbildung 3-30, unten ist die  $\pi$ -Koordination der Vinyl-Gruppe weniger deutlich zu erkennen, was darauf zurückzuführen ist, dass die Koordination nicht in der gewählten Ebene liegt.

### Vektorfelder der Elektronendichte

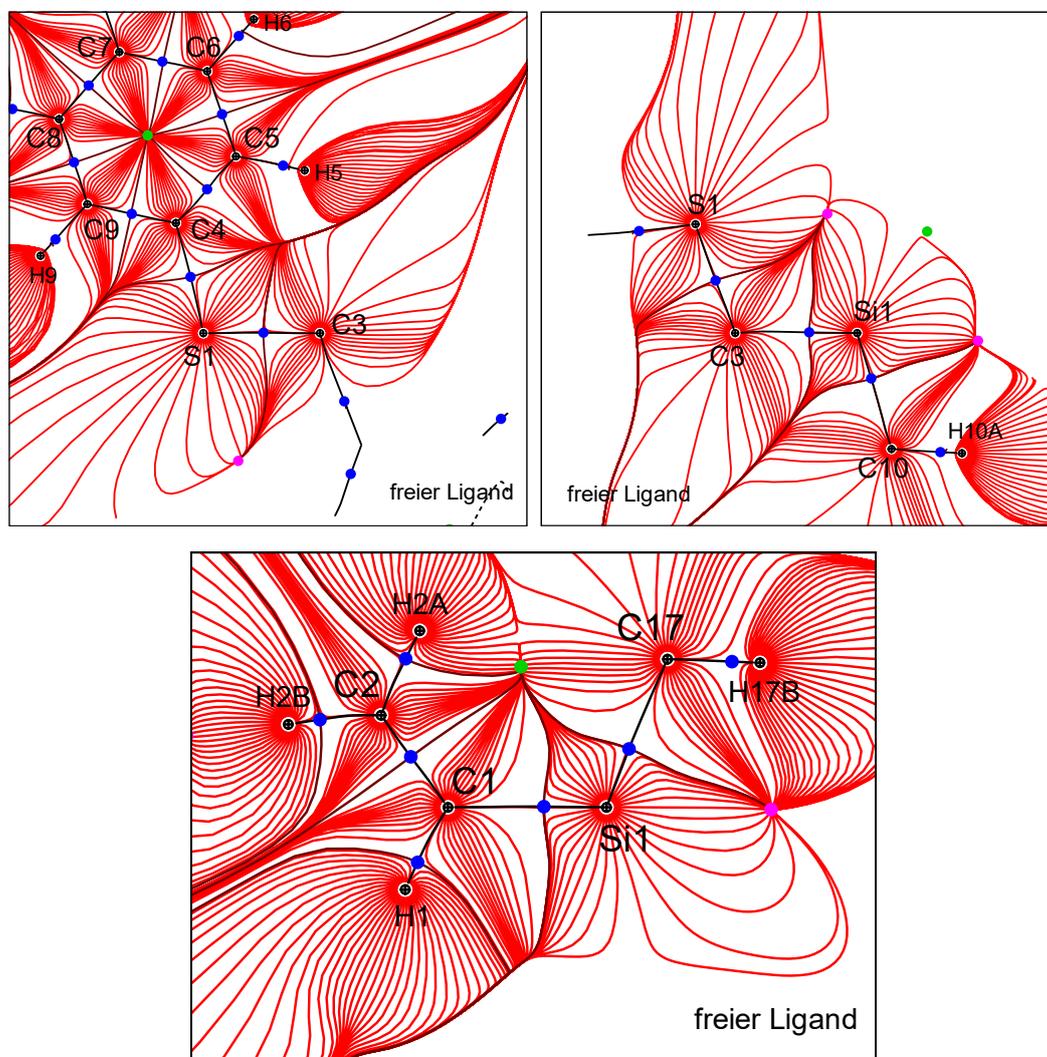
Die Hyperfläche der Elektronendichteverteilung kann in verschiedene Bereiche eingeteilt werden. Wie bereits oben angesprochen, werden lokale Maxima an Atompositionen beobachtet. Von einer Atomlage aus nimmt die Elektronendichte in alle Raumrichtungen ab. Durch Betrachtung des Steigungsverhaltens der Elektronendichte



**Abbildung 3-30:** Zweite räumliche Ableitung der Elektronendichten vom freien Liganden **67** (oben) und Koordinationspolymer **68** (Mitte und unten). Blaue Kontur: positiv; rote: negativ. Oben: Ebene Si-gebundenen Vinyl-Gruppe; Mitte: Seitliche Sicht auf den  $\pi$ -Kontakt der Vinyl-Gruppe und dem Cu<sub>2</sub>-Atom; unten: Ebene der koordinativen Bindungen an Cu<sub>1</sub> und Cu<sub>2</sub>.

können nach der QTAIM nach *Bader*<sup>[68]</sup> Bindungspfade (BP) und bindungskritische Punkte (BCP) nachgewiesen werden. Jeder Bindungspfad verfügt über einen bindungskritischen Punkt, von dem aus die Elektronendichte in Richtung der beiden Atome (nuklearen Attraktoren) stetig zunimmt, doch in alle andern Raumrichtungen abfällt. Der BCP liegt dann auf dem Minimum dieses Pfades. Andere kritischen Punkte, wie ringkritische oder käfigkritische Punkte können auch bestimmt werden. Für Atome können durch den Pfad, der dem Minimumwert folgt, eine Abgrenzung zu anderen Atomen durchgeführt werden; es entstehen Atom-Basins. Durch Integration der Elektronendichte in allen drei Raumrichtungen mit den Basins-Grenzen als Integrationsgrenze können für Atome oder Molekülfragmente *Bader*-Ladungen und -Volumina bestimmt werden.

In Abbildung 3-31 sind die erhaltenen Trajektorien Plots für die Festkörperstruktur des freien Liganden **67** für unterschiedliche Ausschnitte aus dem Molekül dargestellt. Für alle kovalenten



**Abbildung 3-31:** Ausschnitte aus den Gradientenvektorfeldern der Elektronendichte vom freien Liganden **67**. Oben links: Ebene des Phenyl-Rings am Si-Atom; oben rechts: Ebene aufgespannt durch Si<sub>1</sub>, C<sub>3</sub> und C<sub>10</sub>; unten: Ebene der Vinyl-Gruppe. Schwarze Linien entsprechen Bindungspfaden (BP), dunkel rote Linien Basins-Abgrenzungen bzw. Nullpunkts Linien, schwarze Kreise Atompositionen (AP), blaue Kreise bindungskritische Punkte (BCP), grüne Kreise ringkritische Punkte (RCP), pinke Kreise käfigkritische Punkte (CCP).

Bindungen konnten sowohl Bindungspfade als auch bindungskritische Punkte bestimmt werden. Bindungspfade sind als schwarze Linien dargestellt und BCPs als blaue Kreise. Basinsgrenzen sind als dunkelrote Linien gekennzeichnet. In allen drei Ausschnitten wurden zudem ringkritische Punkte (RCP, grüne Kreise) und käfigkritische Punkte (CCP, pinke Kreise) erhalten. Da diese der mathematischen Analyse entspringen, können diese auch an Positionen auftreten, die nach chemischem Verständnis nicht sinnvoll sind. Alle kritischen Punkte müssen also mit chemischer Intuition auf ihre Sinnhaftigkeit geprüft werden. Für den Phenyl-Substituenten (Abbildung 3-31, oben links) wurde ein RCP im Zentrum des aromatischen Rings erhalten. Dieser entspricht dem chemischen Verständnis und ist korrekt. Auf die RCPs in Abbildung 3-31 oben rechts und unten trifft dies nicht zu, da diese nicht in Ringsystemen liegen. Gleiches gilt für die CCPs in allen drei Ausschnitten. Diese können als Artefakte der mathematischen Analyse angesehen und somit vernachlässigt werden. Alle gefundenen Bindungspfade verlaufen

**Tabelle 3-7:** Topologische Eigenschaften der Bindungspfade und (3, -1) bindungskritische Punkte (BCP) für den freien Liganden **67**.  $d_1$ ,  $d_2$ : Distanz des ersten bzw. zweiten Atoms zum (3, -1) BCP;  $R_{ij} = d_1 + d_2$ ;  $\rho$ : Elektronendichte im (3, -1) BCP;  $\nabla^2\rho$ : Laplacian der Elektronendichte im (3, -1) BCP.

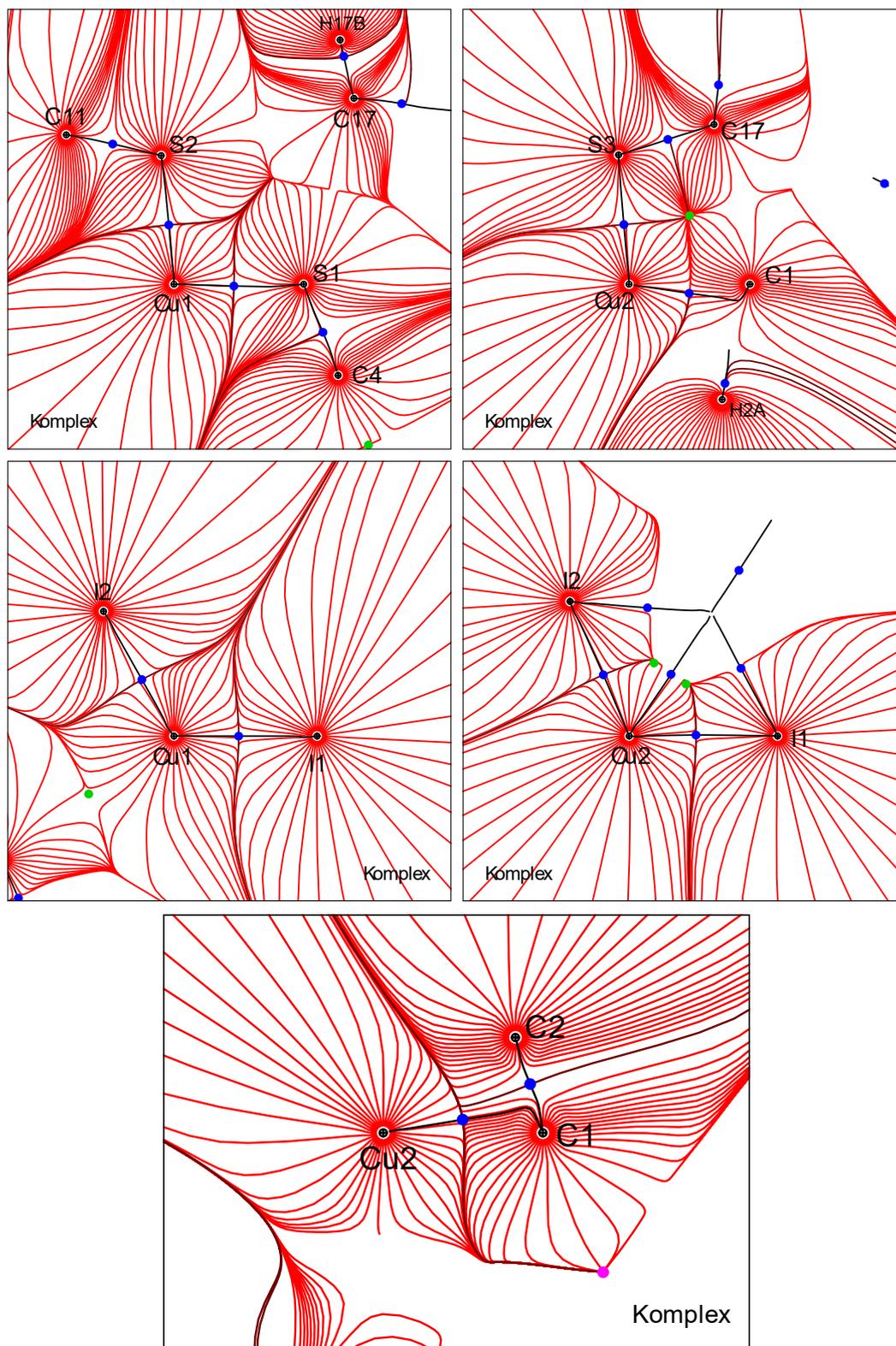
Bindung	Abstand [Å]	$R_{ij}$ [Å]	$d_1$ [Å]	$d_2$ [Å]	$\rho$ [ $e\cdot\text{Å}^{-3}$ ]	$\nabla^2\rho$ [ $e\cdot\text{Å}^{-5}$ ]
Si-C3	1.7934(4)	1.7994	0.9277	0.8717	1.193(9)	-1.89(3)
Si-C4	1.7624(4)	1.7646	0.8975	0.8671	1.259(9)	-2.24(4)
S2-C10	1.7991(4)	1.8054	0.9278	0.8775	1.184(2)	-1.487(2)
S2-C11	1.7640(4)	1.7660	0.8979	0.8681	1.256(2)	-2.199(2)
S3-C17	1.8035(4)	1.8095	0.9318	0.8777	1.178(2)	-1.687(2)
S3-C18	1.7652(4)	1.7671	0.8982	0.8689	1.256(2)	-2.220(2)
Si1-C1	1.8531(4)	1.8521	0.7310	1.1211	0.87(2)	4.30(2)
Si1-C3	1.8834(4)	1.8831	0.7404	1.1427	0.829(5)	3.092(9)
Si1-C10	1.8842(4)	1.8843	0.7403	1.144	0.833(3)	3.069(7)
Si1-C17	1.8827(4)	1.8831	0.7367	1.1463	0.853(3)	2.986(7)
C1-C2	1.3329(7)	1.3346	0.7352	0.5995	2.43(4)	-25.7(2)
C4-C5	1.3938(6)	1.3946	0.7145	0.6801	2.21(2)	-19.31(6)
C4-C9	1.4016(6)	1.4013	0.6989	0.7023	2.13(2)	-18.92(6)
C5-C6	1.3951(6)	1.3951	0.6904	0.7046	2.19(2)	-21.02(7)
C6-C7	1.3909(9)	1.3921	0.7099	0.6822	2.20(2)	-21.06(7)
C7-C8	1.3958(10)	1.3994	0.7030	0.6964	2.21(2)	-20.22(7)
C8-C9	1.3899(8)	1.3903	0.7096	0.6808	2.18(2)	-19.79(7)
C11-C12	1.3998(6)	1.4003	0.6994	0.7009	2.139(2)	-19.591(2)
C11-C16	1.3952(6)	1.3960	0.7216	0.6744	2.190(2)	-19.487(2)
C12-C13	1.3892(7)	1.3899	0.6857	0.7042	2.208(2)	-20.361(2)
C13-C14	1.3933(9)	1.3969	0.6947	0.7021	2.216(2)	-20.821(2)
C14-C15	1.3905(8)	1.3893	0.6822	0.7072	2.195(2)	-20.555(2)
C15-C16	1.3954(7)	1.3965	0.7047	0.6917	2.178(2)	-19.961(2)
C18-C19	1.4020(5)	1.4016	0.7000	0.7017	2.134(2)	-19.487(2)
C18-C23	1.3960(6)	1.3980	0.7181	0.6799	2.219(2)	-20.529(2)
C19-C20	1.3903(6)	1.3906	0.6859	0.7047	2.206(2)	-20.292(2)
C20-C21	1.3923(8)	1.3947	0.7061	0.6886	2.169(2)	-20.182(2)
C21-C22	1.3941(7)	1.3944	0.6974	0.6970	2.234(2)	-20.961(2)
C22-C23	1.3959(6)	1.3968	0.7094	0.6873	2.146(2)	-18.944(2)

näherungsweise geradlinig. In Tabelle 3-7 sind die Abstände der jeweiligen Atome (Spalte 2) der Länge des Bindungspfads (Spalte 3) gegenübergestellt. Beide Werte sind für alle Bindungen quasi identisch, was charakteristisch für kovalente Bindungen ist. In Spalte 4 und 5 sind die Abstände vom BCP zum jeweiligen Atom gegeben. Die Lage des BCPs hängt von der Polarisierung der Bindung ab. Für unpolarisierte Bindungen liegt der BCP idealerweise in der Mitte. Beispiele dafür sind C–C-Bindungen in den aromatischen Ringen: Die Abstände vom BCP zu den Kohlenstoffen der Bindung C<sub>4</sub>–C<sub>9</sub> sind mit 49.9% (C<sub>4</sub>–BCP) zu 50.1% (BCP–C<sub>5</sub>) quasi gleich. Für stark polarisierte Bindungen verschiebt sich die Lage des BCPs in Richtung des elektropositiveren Atoms; der Abstand nimmt ab. Beispiele dafür sind die Si–C-Bindungen. Durch die Elektronegativitätsdifferenz ist die Bindung in Richtung der Kohlenstoffe polarisiert. Der Abstand vom Si<sub>1</sub>-Atom zum BCP der Si<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-Bindung ist mit 39.3% signifikant kürzer als der Abstand vom BCP zum C<sub>3</sub>-Atom mit 60.7%. Auch für die S–C-Bindung ist eine Verschiebung des BCPs zum elektropositiveren Atom zu beobachten, nun hin zum Kohlenstoff. Allerdings fällt die Verschiebung aufgrund der Ähnlichkeit ihrer Elektronegativitäten, weitaus weniger stark aus. Der BCP zugehörig zur C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub>-Bindung liegt mit 55.1% zu 44.9% zum terminalen Vinyl-Kohlenstoff (C<sub>2</sub>) verschoben. Daraus kann abgeleitet werden, dass das *ipso*-Kohlenstoff Atom (C<sub>1</sub>) der elektronegativere Bindungspartner ist. Aus erster Überlegung widerspricht dies der chemischen Intuition, da beide Bindungspartner Kohlenstoff-Atome sind und somit kein Elektronegativitätsunterschied vorliegt. Dies wird dadurch verstärkt, dass am terminalen C<sub>2</sub>-Kohlenstoff Atom zwei Protonen gebunden sind, die verglichen mit den Substituenten des *ipso*-Kohlenstoffs eine höhere Elektronegativität aufweisen. Das terminale H<sub>2</sub>C-Fragment verfügt über eine höhere summierte Elektronegativität als das HCSi-Fragment. Somit wäre zu erwarten gewesen, dass der BCP der C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub>-Bindung zum *ipso*-Kohlenstoff Atom verschoben ist und nicht umgekehrt. Um den experimentellen Befund erklären zu können müssen die *Bader*-Ladungen der beteiligten Atome herangezogen werden. Diese sind in Tabelle 3-8 für die Festkörperstrukturen des freien Liganden **67** und des Koordinationspolymer **68** zusammengestellt. Wie oben beschrieben, werden die *Bader*-Ladungen durch die Integration der Elektronendichte über

**Tabelle 3-8:** *Bader* Ladungen und Volumina ausgewählter Atome für den freien Liganden **67** und Koordinationspolymer **68**. Integrationsgrenze  $\rho = 0.001$  a. u.

Atom	freier Ligand <b>67</b>		Koordinationspolymer <b>68</b>	
	Ladung [e]	Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]	Ladung [e]	Volumen [ $\text{\AA}^3$ ]
Si <sub>1</sub>	+2.645	5.03	+2.746	5.12
C <sub>1</sub>	-1.154	17.31	-0.929	14.50
C <sub>2</sub>	-0.170	17.12	-0.488	15.13
Si	-0.026	26.19	+0.135	21.84
S <sub>2</sub>	-0.030	26.23	-0.014	22.64
S <sub>3</sub>	-0.004	26.60	+0.220	23.06
Cu <sub>1</sub>	-	-	+0.019	16.06
Cu <sub>2</sub>	-	-	+0.054	15.68
I <sub>1</sub>	-	-	+0.200	48.26
I <sub>2</sub>	-	-	+0.322	47.43

den dreidimensionalen Raum mit den Nullpunktlinien als Integrationsgrenzen erhalten. So kann für jedes Atom die lokalisierte Ladung im Molekül bestimmt werden. Im freien Liganden



**Abbildung 3-32:** Ausschnitte aus den Gradientenvektorfeldern der Elektronendichte vom Koordinationspolymer **68**. Schwarze Linien entsprechen Bindungspfaden (BP), dunkelrote Linien Basins-Abgrenzungen bzw. Nullpunkts Linien, schwarze Kreise Atompositionen (AP), blaue Kreise bindungskritische Punkte (BCP), grüne Kreise ringkritische Punkte (RCP), pinke Kreise käfigkritische Punkte (CCP).

**67** ist das Si<sub>1</sub>-Atom mit +2.645 Elementarladungen stark positiv geladen, in Relation zum neutralen Element. Das *ipso*-Kohlenstoff Atom der Vinyl-Gruppe ist mit -1.154 Elementarladungen stark negativ geladen. Das terminale Vinyl-Kohlenstoff Atom ist mit -0.170 Elementarladungen leicht negativ geladen. Die Elektronendichte der Vinyl-Gruppe wird also durch die Nachbarschaft zum Silicium-Atom angereichert, wobei die Elektronendichte dann auf dem  $\alpha$ -ständigem C<sub>1</sub>-Kohlenstoff Atom konzentriert wird. Als Grund dafür können attraktive elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Si<sub>1</sub> und C<sub>1</sub> angeführt werden. Das Phänomen, dass Ladung auf einem Silicium-gebundenen Kohlestoff-Atom konzentriert wird, wurde auch in einem lithiiertem Benzylsilan beobachtet. Durch die elektrostatischen Wechselwirkung der negativen Ladung mit dem positiv geladenem Silicium-Atom blieb eine Stabilisierung durch Verteilung der Ladung im aromatischen Ring, als Resultat von mesomeren Grenzstrukturen, aus.<sup>[72]</sup>

In Abbildung 3-32 sind Ausschnitte aus den Elektronendichten-Gradientenvektorfeldern für das Koordinationspolymer **68** dargestellt. In Tabelle 3-10 sind die topologischen Eigenschaften der identifizierten Bindungspfade und bindungskritischen Punkte für **68** zusammengestellt. Für alle kovalenten Bindungen und koordinative  $\sigma$ -Kontakte konnte ein gradliniger Bindungspfad mit einem zugehörigen bindungskritischen Punkt identifiziert werden. Eine chemische Evaluation kommt wieder zu dem Ergebnis, dass es sich bei den meisten RCPs und CCPs um Artefakte des mathematischen Formalismus‘ handelt. Nur die RCPs im [Cu<sub>2</sub>( $\mu_2$ -I)<sub>2</sub>]-Vierring (Abbildung 3-32, Mitte rechts) sind plausibel. Die Bindungspfade der Cu-I- und der Cu-S-Kontakte weisen eine Länge auf, die ähnlich zu den Abständen der Atome ist (Tabelle 3-10 Spalte 2 und 3). Die BCPs der Cu-I- und die Cu-S-Kontakte sind erwartungsgemäß zu den elektropositiveren Kupfer-Atomen verschoben (Spalte 4 und 5). Die Elektronendichten in BCPs der Cu-S- und Cu-I-Kontakte liegen in derselben Größenordnung, sodass vermutet werden könnte, dass alle koordinativen Kontakte vergleichbar stark sind. Geeignete Größen um Aussagen über die Stärken von *closed-shell* Wechselwirkungen, also nicht-kovalente Wechselwirkungen zu tätigen sind die kinetische Energiedichte  $G$ , abgeleitet von Abramov für Wasserstoffbrücken,<sup>[73]</sup> die kinetischen Energiedichte  $V$ , abgeleitet mit dem Virialsatz von Espinosa et al.,<sup>[74]</sup> und die Gesamtenergiedichte  $E$  im BCP.<sup>[75,71b]</sup> In Tabelle 3-9 sind alle Werte für die genannten Größen der *closed-shell* BCPs zusammengestellt. Die Gesamtenergiedichte  $E$  ist für alle Cu-I-Kontakte leicht

**Tabelle 3-9:** Topologische Eigenschaften der (3, -1) bindungskritischen Punkte der koordinativen Kontakte in **68**.  $G$ : kinetische Energiedichte;  $G \cdot \rho^{-1}$ : Verhältnis der kinetischen Energiedichte und Elektronendichte;  $V$ : potentielle Energiedichte;  $E$ : Gesamtenergiedichte;  $E = G + V$ .

Bindung	$G$ [a. u.]	$G \cdot \rho^{-1}$ [a. u.]	$V$ [a. u.]	$E$ [a. u.]
Cu1-I1	0.0391	0.79	-0.0483	-0.0091
Cu1-I2	0.0370	0.78	-0.0454	-0.0084
Cu2-I1	0.0314	0.74	-0.0377	-0.0063
Cu2-I2	0.0313	0.74	-0.0377	-0.0064
Cu1-S1	0.0628	0.88	-0.0845	-0.0217
Cu1-S2	0.0639	0.88	-0.0859	-0.0221
Cu2-S3	0.0602	0.86	-0.0810	-0.0208
Cu2-C1	0.0637	0.90	-0.0840	-0.0203

negativ, was für stabilisierende Wechselwirkungen spricht, jedoch sind die Beträge signifikant kleiner als die der Cu-S- und Cu-C-Kontakte. Demnach sind die koordinativen Kontakte durch den Liganden am Kupfer(I)-iodid weitaus stärker als die Wechselwirkungen zwischen Metall und Halogenid.

**Tabelle 3-10:** Topologische Eigenschaften der Bindungspfade und (3, -1) bindungskritische Punkte (BCP) für Koordinationspolymer **68**.  $d_1$ ,  $d_2$ : Distanz des ersten bzw. zweiten Atoms zum (3, -1) BCP;  $R_{ij} = d_1 + d_2$ ;  $\rho$ : Elektronendichte im (3, -1) BCP;  $\nabla^2\rho$ : Laplacian der Elektronendichte im (3, -1) BCP.

Bindung	Abstand [Å]	$R_{ij}$ [Å]	$d_1$ [Å]	$d_2$ [Å]	$\rho$ [ $e\cdot\text{Å}^{-3}$ ]	$\nabla^2\rho$ [ $e\cdot\text{Å}^{-5}$ ]
Cu1-I1	2.5794(1)	2.5809	1.1668	1.4141	0.334(2)	2.889(2)
Cu1-I2	2.5983(1)	2.5983	1.1760	1.4223	0.321(2)	2.759(2)
Cu2-I1	2.6727(1)	2.6732	1.2050	1.4682	0.285(2)	2.414(2)
Cu2-I2	2.6668(1)	2.6690	1.2056	1.4634	0.285(2)	2.404(2)
Cu1-S1	2.33809(13)	2.3403	1.0827	1.2576	0.483(8)	3.970(6)
Cu1-S2	2.35061(13)	2.3510	1.0809	1.2701	0.488(8)	4.029(6)
Cu2-S3	2.35805(14)	2.3573	1.0890	1.2683	0.471(8)	3.796(6)
Cu2-C1	2.1765(4)	2.2064	1.0994	1.1070	0.48(2)	4.18(3)
S1-C3	1.8021(4)	1.8039	0.9262	0.8778	1.23(3)	-4.78(7)
S1-C4	1.7696(4)	1.7690	0.9417	0.8273	1.26(3)	-3.19(9)
S2-C10	1.7994(4)	1.7986	0.9289	0.8696	1.29(3)	-5.38(7)
S2-C11	1.7696(4)	1.7694	0.9077	0.8618	1.29(3)	-3.70(8)
S3-C17	1.8124(4)	1.8121	0.9363	0.8758	1.23(3)	-4.12(7)
S3-C18	1.7761(5)	1.7770	0.9092	0.8678	1.27(3)	-4.04(8)
Si1-C1	1.8557(4)	1.8557	0.7382	1.1175	0.81(2)	4.65(3)
Si1-C3	1.8878(4)	1.8889	0.7443	1.1446	0.80(2)	3.77(3)
Si1-C10	1.8836(4)	1.8861	0.7360	1.1501	0.83(2)	4.84(3)
Si1-C17	1.8830(5)	1.8842	0.7508	1.1334	0.74(2)	3.37(3)
C1-C2	1.3624(7)	1.3648	0.6907	0.6740	2.32(5)	-24.0(2)
C4-C5	1.3977(6)	1.3990	0.7813	0.6177	2.11(5)	-17.8(3)
C4-C9	1.3876(7)	1.3910	0.7049	0.6862	2.21(5)	-21.8(2)
C5-C6	1.3917(8)	1.3907	0.7282	0.6625	2.19(6)	-22.1(2)
C6-C7	1.3896(11)	1.3957	0.6804	0.7153	2.23(6)	-22.2(2)
C7-C8	1.3894(11)	1.3956	0.6639	0.7317	2.17(6)	-19.5(3)
C8-C9	1.3958(8)	1.3959	0.7371	0.6589	2.13(6)	-19.4(2)
C11-C12	1.3922(6)	1.3930	0.7459	0.6470	2.07(5)	-16.8(2)
C11-C16	1.3973(6)	1.3981	0.7098	0.6883	2.20(5)	-20.1(2)
C12-C13	1.3953(6)	1.3952	0.7161	0.6791	2.20(5)	-21.7(2)
C13-C14	1.3914(8)	1.3930	0.6902	0.7027	2.20(5)	-21.8(2)
C14-C15	1.3907(8)	1.3920	0.6377	0.7544	2.20(5)	-23.0(3)
C15-C16	1.3933(7)	1.3932	0.7170	0.6762	2.15(5)	-19.0(2)
C18-C19	1.3941(7)	1.3956	0.6616	0.7340	2.05(5)	-17.3(2)
C18-C23	1.3982(7)	1.3974	0.6910	0.7064	2.12(5)	-20.4(2)
C19-C20	1.3941(8)	1.3938	0.6938	0.7000	2.13(5)	-21.5(2)
C20-C21	1.3887(12)	1.3934	0.6675	0.7259	2.24(6)	-23.5(3)
C21-C22	1.3870(13)	1.3945	0.7364	0.6580	2.25(6)	-21.1(3)
C22-C23	1.3960(9)	1.3974	0.7091	0.6882	2.17(6)	-21.9(2)

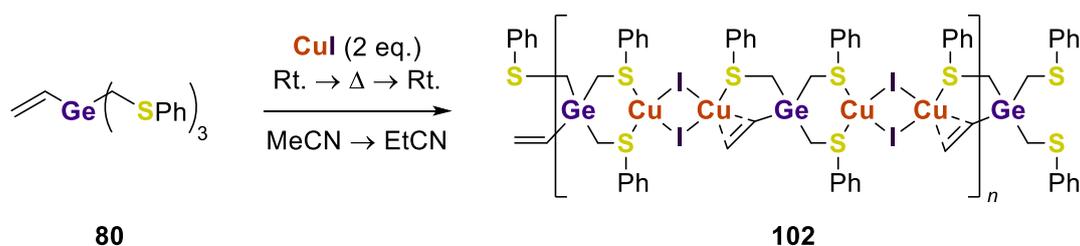
Für Koordination der Vinyl-Gruppe am Cu<sub>2</sub>-Zentrum wurde ein Bindungspfad gefunden, welcher vom Cu<sub>2</sub>-Atom erst gradlinig auf den Bereich zwischen dem BCP der C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Bindung und dem C<sub>1</sub>-Atom verläuft, dann abknickt und im C<sub>1</sub>-Atom endet (vgl. Abbildung 3-32, unten). Ein Bindungspfad zum C<sub>2</sub>-Atom konnte nicht bestimmt werden. Der Verlauf des Pfades führt dazu, dass der Bindungspfad signifikant länger ist als der räumliche Abstand (Abstand Cu<sub>2</sub>-C<sub>1</sub> 2.1765(4) Å, Länge BP 2.2064 Å). Das Fehlen eines zweiten Bindungspfades und der Verlauf des gefundenen Pfades schließt die Existenz eines Metallacyclopropan-Rings aus. Der Verlauf des Bindungspfades legt nahe, dass es sich um eine π-Koordination mit stärkerem Anteil des C<sub>1</sub>-Atoms handelt. Der erwartete Verlauf würde nicht im nuklearen Attraktor des C<sub>1</sub>-Atoms enden, sondern im BCP der C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Bindung. Da dort jedoch kein lokales Maximum der Elektronendichte (nuklearer Attraktor) vorliegt, kann mit der topologischen Analyse nach Bader kein Bindungspfad erhalten werden.

### 3.5.3 Komplexierungen mit dem Germanium-Vinyl Liganden **8o**

Nach den Ergebnissen mit den Kohlenstoff- und Silicium-Vinyl Liganden **79** und **67** sollte dann der Germanium-Vinyl Ligand **8o** in Kupfer(I)-iodid Komplexierungen eingesetzt werden. Da Silicium und Germanium beide anreichernde Effekte auf Substituenten haben (siehe Abschnitt 3.4.5), sollte **8o** sich eher wie der Silicium-Ligand **67** verhalten und nicht wie **79**.

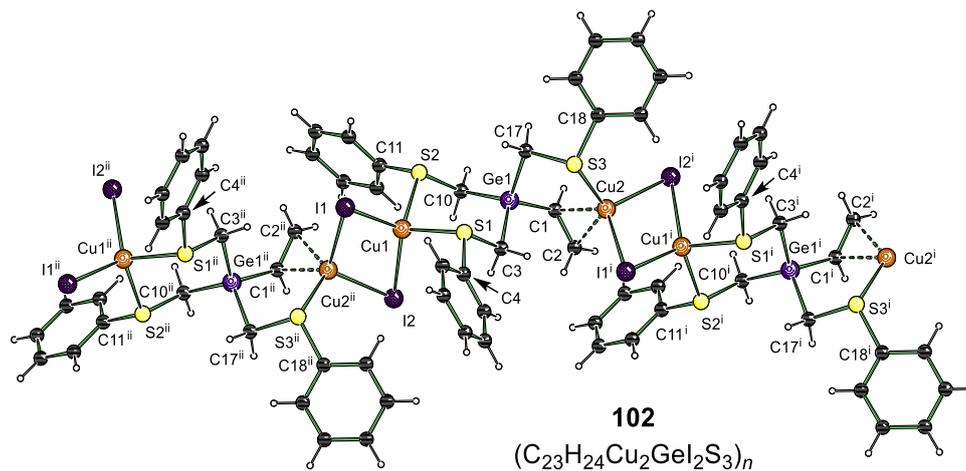
#### 3.5.3.1 Komplexsynthese und Einkristallröntgenstrukturanalyse

Zur Synthese eines Germanium-Komplexes wurde eine vergleichbare Vorschrift, wie für **68** verwendet.



**Schema 3-19:** Synthese des Kupfer(I)-iodid Koordinationspolymers **102**.

Ein Äquivalent von **8o** wurde in Acetonitril gelöst und zwei Äquivalente Kupfer(I)-iodid hinzugegeben. Anschließend wurde die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein weißer, schwerlöslicher Feststoff entstand. Versuche den Feststoff durch Erhitzen bis zum Reflux in Acetonitril vollständig in Lösung zu bringen waren nicht erfolgreich. Daher wurde nach Erkalten das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und durch das höher siedende Propionitril ersetzt. Anschließend konnten durch Erhitzen bis zum Reflux alle festen Bestandteile vollständig aufgelöst werden. Durch langsames Abkühlen zurück auf Raumtemperatur konnte dann ein kristalliner Feststoff erhalten werden.



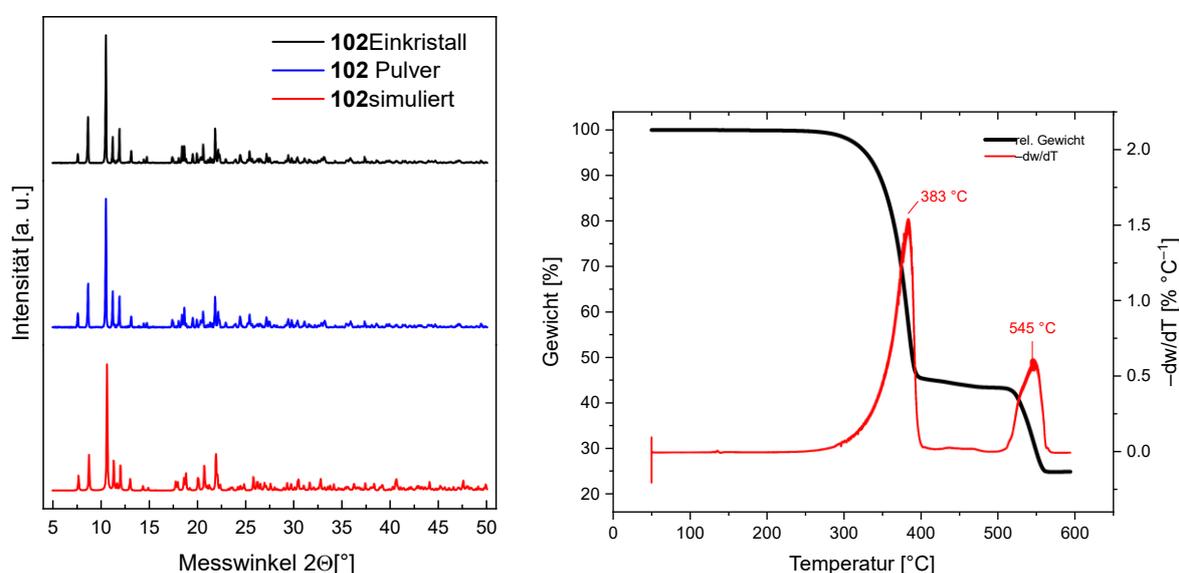
**Abbildung 3-33:** Verkürztes Nummerierungsschema und Komplexstruktur von **102** im Festkörper. Zusätzliche monomere Einheiten wurden durch Symmetrie erzeugt. Die zweite Position der Germanium-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu1–Cu2 2.75296(19), Cu1–S1 2.3369(3), Cu1–S2 2.3486(3), Cu2–S3 2.3634(3), Cu2–C1 2.1807(9), Cu2–C2 2.2362(11), Cu1–I1 2.58344(15), Cu1–I2 2.60033(16), Cu2–I1 2.67159(15), Cu2–I2 2.66682(16), C1–C2 1.3573(15), Ge1–C1 1.9317(10), Ge1–C3 1.9727(10), Ge1–C10 1.9613(9), Ge1–C17 1.9580(11), S1–C3 1.7994(9), S1–C4 1.7715(9), S2–C10 1.7954(10), S2–C11 1.7693(9), S3–C17 1.8093(10), S3–C18 1.7758(10), C1–Ge1–C3 110.67(4), C10–Ge1–C17 113.57(5).

**102** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  aus Propionitril beim langsamen Abkühlen zurück auf Raumtemperatur in Form von farblosen Blöcken. Ähnlich wie das Silicium-Analogon beinhaltet die asymmetrische Einheit ein vollständiges Molekül von **80** und zwei Kupfer(I)-iodid Einheiten. Zwei Thioanisol-Substituenten chelatisieren ein Kupfer(I)-Atom auf der einen Seite des Ligand Moleküls. Auf der anderen Seite koordiniert die dritte Thioether-Funktionalität zusammen mit der Vinyl-Gruppe das zweite Kupfer(I)-Zentrum. Die Vinyl-Gruppe bildet wieder eine  $\pi$ -Koordination zum Metall aus. In der Komplexstruktur liegt für das zentrale Germanium-Atom eine Fehlordnung vor. Es konnte eine zweite stabile Position mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 5,6(10)% verfeinert werden. Die beiden Positionen liegen nah beieinander, wobei die zweite Lage leicht in Richtung zum C<sub>3</sub>-Atom verschoben ist. Aufgrund der geringen Besetzungswahrscheinlichkeit wird die zweite Lage des Germanium-Atoms an dieser Stelle nicht weiter in der Diskussion berücksichtigt. Die vorliegende Fehlordnung disqualifizierte **102** jedoch für Elektronendichtebestimmungen. Die drei Thioether-Funktionen weisen vergleichbare Cu–S-Bindungslängen auf. Mit Cu1–S1 2.3369(3) Å, Cu1–S2 2.3486(3) Å und Cu2–S3 2.3634(3) Å sind sie nicht gleich, jedoch sehr ähnlich. Der Cu–S-Kontakt am Kupfer(I)-Atom, welches auch die  $\pi$ -Koordination aufweist, ist in **102** der schwächste, verglichen mit den anderen beiden. Mit **68** verglichen liegen die koordinativen Kontakte ebenfalls in einem ähnlichen Bereich. Gleiches gilt für die  $\pi$ -Koordination der Vinyl-Gruppe. Mit Cu2–C1 2.1807(9) Å und Cu2–C2 2.2362(11) Å ist der Kontakt kürzer als die Cu–S-Kontakte, befinden sich aber wieder im Bereich der  $\pi$ -Koordination in **68**. Hier sind die Abstände geringfügig länger. Wieder koordiniert das *ipso*-Kohlenstoff-Atom der Vinyl-Gruppe stärker ans Metall als das terminale. Erklärt wird dies vermutlich ebenfalls durch die Anreicherung und Konzentration der Elektronendichte durch das Germanium-Atom, wie es für Silicium in **68** gezeigt werden konnte. Die Bindungslänge der C–C-Doppelbindung ist mit C1–C2 1.3573(15) Å kürzer als in

**68** aber immer noch länger als im freien Si-Liganden. Dies kann so gedeutet werden, dass hier der Doppelbindungscharakter ausgeprägter ist als in **68**, was wiederum durch eine schwächere  $\pi$ -Koordination begründet werden kann. Erkennbar ist dies in den längeren Cu-C-Kontakten in **102**. Insgesamt sind die koordinativen Kontakte hier vergleichbar oder geringfügig länger als in **68**. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Donor-Eigenschaften der funktionellen Gruppe in **80** weniger stark ausgeprägt sind als in **67**.

### 3.5.3.2 Pulverröntgenstrukturanalyse und thermogravimetrische Analysen

Auch für Koordinationspolymer **102** wurden Pulverröntgenstrukturanalysen und thermogravimetrische Analysen durchgeführt. Abbildung 3-34 zeigt die erhaltenen Ergebnisse beider Untersuchungen in graphischer Form.



**Abbildung 3-34:** Links: Experimentell aufgenommene Pulverdiffraktogramme (schwarz: Einkristalle gemörsert; blau: Feststoff aus der Synthese vor der Umkristallisation) und zum Vergleich ein simuliertes Pulverdiffraktogramm, ausgehend von der Einkristall-Festkörperstruktur (rot) von **102**; rechts: Thermogravimetrische Analysen von **102**. Die schwarze Spur stellt die aufgenommene relative Gewichtsabnahme in Abhängigkeit der Temperatur dar; in rot ist die erste thermische Ableitung der Gewichtsabnahme dargestellt. Unter Inertgas-Atmosphäre ( $N_2$ ) gemessen.

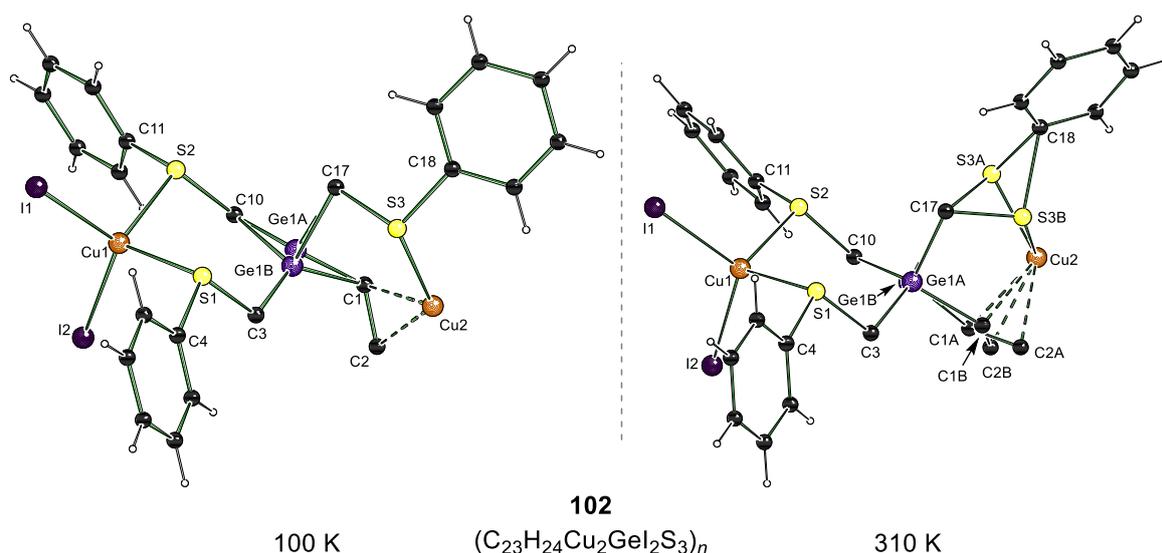
Der linke Teil von Abbildung 3-34 zeigt ein simuliertes und zwei experimentelle Pulverdiffraktogramme von **102**. Das simulierte Diffraktogramm wurde ausgehend von der Einkristallstruktur mit dem *Mercury 4.3.0* Softwarepaket berechnet.<sup>[64]</sup> Das schwarze Diffraktogramm wurde von einer kristallinen Probe, die zu einem homogenen Feststoff gemörsert wurde aufgenommen. Das blaue Diffraktogramm wurde vom unlöslichen Feststoff, direkt aus der Komplexbildung, bevor dieser umkristallisiert wurde aufgenommen. Alle drei Diffraktogramme zeigen gute Übereinstimmung, sodass nachgewiesen werden konnte, dass es sich bei allen drei um dieselbe Struktur handelte. Der Komplex wird somit erwartungsgemäß bei Raumtemperatur gebildet und nicht erst durch die thermische Energiezufuhr während der Umkristallisation.

Der rechte Teil von Abbildung 3-34 zeigt die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen. Die schwarze Spur zeigt die relative Gewichtsabnahme im Laufe der Messung, bezogen auf das Ausgangsgewicht. Die rote Spur stellt die erste thermische Ableitung der Gewichtsabnahme dar.

Mit dieser ist es möglich den Zeitpunkt der größten Massenabnahme zu bestimmen. Anders als **68**, durchlief **102** im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 600 °C zwei Massenverlustprozesse. Der erste begann bei circa 290 °C und endete ungefähr bei 420 °C, mit einer maximalen Verlustrate bei 383 °C. Anschließend durchlief die Probe ein Plateau. Ab ungefähr 515 °C begann die zweite Gewichtsabnahme, welche bei circa 560 °C endete und eine maximale Verlustrate bei 545 °C aufwies. Die erste Gewichtsabnahme entsprach einem Verlust von 55% und der zweite nochmals 18% des Ausgangsgewichts. Am Ende der Analyse waren noch 25.0 Gewichtsprozent der Probe vorhanden. Der erste Übergang entsprach mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Verlust des Liganden. Der theoretische Massenanteil des Liganden im Koordinationspolymer beträgt 55.2%. Der zweite Übergang konnte nicht eindeutig zugeordnet werden. Die theoretischen Massenanteile für Kupfer und Iod betragen 15.0% und 29.9%. Der zweite Prozess könnte somit durch den Verlust eines halben Äquivalents von Iod verursacht worden sein. Der Verlust von Kupfer scheint aufgrund des hohen Siedepunkts unwahrscheinlicher. **68** durchlief nur einen ausgeprägten Übergang, welcher dem Temperaturbereich des ersten Übergangs von **102** ähnelte. Der Grund, warum **102** einen zweiten ausgeprägten Übergang durchlief und **68** nicht konnte nicht geklärt werden.

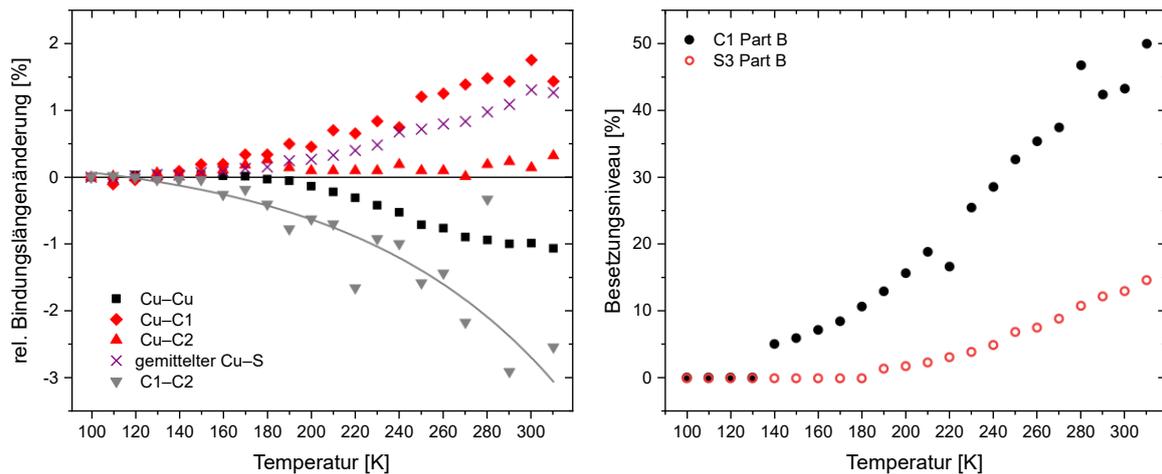
### 3.5.3.3 Temperaturabhängige Einkristallröntgenstrukturanalyse

Ähnlich wie bereits für **68** wurde auch für **102** eine temperaturabhängige Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt. Untersucht wurde der Temperaturbereich zwischen 100 und 310 Kelvin. Da während der Messung dynamische Prozesse beobachtet werden konnten, wurde der Temperaturbereich mit 10 Kelvin Abständen kleinschrittiger untersucht.



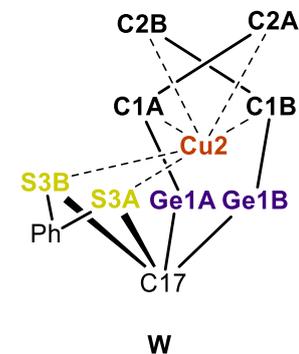
**Abbildung 3-35:** Verkürzte Nummerierungsschema und Komplexstrukturen von **102** im Festkörper aufgeklärt bei 100 Kelvin (links) und 310 Kelvin (rechts). Alle nicht-aromatischen Protonen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] 100 K: Cu1–Cu2 2.75296(19), Cu1–S1 2.3369(3), Cu1–S2 2.3486(3), Cu2–S3 2.3634(3), Cu2–C1 2.1807(9), Cu2–C2 2.2362(11), C1–C2 1.3573(15); 310 K: Cu1–Cu2 2.7250(5), Cu1–S1 2.3609(8), Cu1–S2 2.3418(7), Cu2–S3A 2.4407(11), Cu2–S3B 2.289(5), Cu2–C1A 2.215(8), Cu2–C2A 2.247(7), Cu2–C1B 2.226(6), C2–C2B 2.252(7), C1A–C2A 1.323(12), C1B–C2B 1.339(12).

Abbildung 3-35 zeigt die aufgeklärten Festkörperstrukturen bei 100 und 310 Kelvin. Die Tieftemperaturstruktur zeigte eine zweite Lage für das zentrale Germanium-Atom, wie bereits weiter oben erwähnt. In der Festkörperstruktur bei 310 Kelvin lagen neben der zweiten Position des Zentralatoms zusätzlich eine zweite Lage der Vinyl-Gruppe und eines der Thioanisol-Substituenten vor. In Abbildung 3-36 sind die relativen Bindungslängenänderungen und die Besetzungsniveaus der zweiten Positionen für die Vinyl- und Thioether-Substituenten als Funktion der Temperatur graphisch abgebildet.



**Abbildung 3-36:** Links: Relative Veränderungen der Bindungslängen bezogen auf die Festkörperstruktur bei 100 K als Funktion der Temperatur aus der temperaturabhängigen Einkristallröntgenstrukturanalyse von Koordinationspolymer **102**. In die Analyse wurden nur die Bindungslängen der Parts miteinbezogen, die die höchste Besetzungswahrscheinlichkeit aufwiesen.; rechts: Besetzungsniveaus der zweiten Lage für die Vinyl- und die Thioether-Funktionalität als Funktion der Temperatur. Die zweite Lage der Vinyl-Funktion konnte ab 140 K stabil verfeinert werden, die zweite Position des Schwefels ab 190 K. Die Vinyl-Gruppe wurde mit derselben freien Variabel verfeinert, wie das Germanium-Zentrum. Für die Thioether-Funktion wurde eine zusätzlichen freien Variabel verwendet.

Bei 100 Kelvin konnte nur für das zentrale Germanium-Atom eine zweite Lage verfeinert werden. Die beiden Positionen lagen nahe beieinander. Die zweite Position wies eine Besetzungswahrscheinlichkeit für Ge1B von 3.6(10)% auf. Mit steigender Temperatur nahm das Besetzungsniveau stetig zu, bei 140 Kelvin betrug sie 5.0(5)%. Der Datensatz bei 140 Kelvin ließ es zu, für die Vinyl-Funktion eine zweite stabile Lage zu verfeinern. Für die Atome Ge1A/B, C1A/B und C2A/B wurde dieselbe freie Variable verwendet, sodass alle dieselbe Besetzungswahrscheinlichkeit auswiesen. Verglichen mit Germanium sind die Vinyl-Kohlenstoffe leichte Atomkerne mit geringerer Elektronendichte, sodass erst bei erhöhter Temperatur eine stabile zweite Lage verfeinert werden konnte. Die beiden Lagen der Vinyl-Funktion kreuzten einander, sodass die C1-C2-Bindungen näherungsweise senkrecht zueinanderstanden. In Abbildung 3-37 wurde dies dargestellt. Die Besetzungsniveaus beider Lagen nahmen mit steigender Temperatur weiterhin zu, bis bei 190 Kelvin ein Verhältnis von 87.1(5):12.9(5)% für Ge1A:Ge1B, C1A:C1B und C2A:C2B vorlag. Ab dieser Temperatur konnte eine zweite Lage für das S3-Atom



**Abbildung 3-37:** Schematische Darstellung der zwei Lagen der Vinyl-Gruppe und des S<sub>3</sub>. Erst ab 190 K ist S<sub>3</sub>B vorhanden, vorher entsprach S<sub>3</sub>A der einzigen Lage.

beobachtet werden. Für die Verfeinerung der zweiten Lagen des Thioether-Substituenten wurde eine zusätzliche freie Variable verwendet, sodass unterschiedliche Besetzungsniveaus als für Ge<sub>1</sub>, C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> erhalten wurden. Bei 190 Kelvin betrug die Verteilung für S<sub>3</sub>A:S<sub>3</sub>B 98.57(16):1.43(16)%. Wieder nahmen die Besetzungen der zweiten Lage mit zunehmender Temperatur stetig zu, wobei die Germanium- und Vinyl-Position verglichen mit der Schwefel-Position deutlich steiler anstieg. Bei 310 Kelvin waren die zwei Positionen für Ge<sub>1</sub>A:Ge<sub>1</sub>B, C<sub>1</sub>A:C<sub>1</sub>B und C<sub>2</sub>A:C<sub>2</sub>B identisch; das Verhältnis betrug 50.1(10):49.9(10)%. Im Gegensatz dazu wurde die zweite Position des S<sub>3</sub>-Atoms mit 85.5(2):14.5(2)% deutlich weniger häufig besetzt. Durch den koordinativen Kontakt zum Kupfer(I)-Zentrum wird die Äquivalenz der freien Elektronenpaare am Schwefel aufgehoben und Schwefel wird zum Stereozentrum – dies gilt auch für alle anderen Thioether-Komplexe. Es konnte keine zweite Lage für den Phenyl-Ring am S<sub>3</sub>-Atom beobachtet werden. Dies hat zur Folge, dass S<sub>3</sub>A und S<sub>3</sub>B im Komplex zueinander Enantiomere bilden. Gemäß der CIP-Priorisierung<sup>[76]</sup> ergab sich als Konfiguration für S<sub>3</sub>A eine (*R*)- und für S<sub>3</sub>B eine (*S*)-Konfiguration. Es scheint also so, als ob eine Inversion des S<sub>3</sub>-Atoms stattgefunden hat.

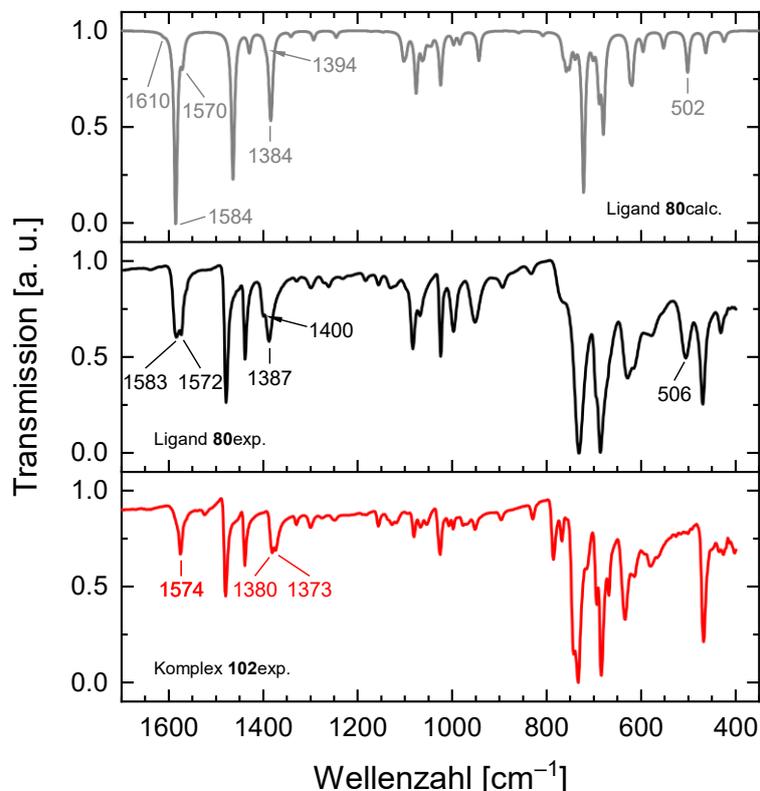
Bei der nachfolgenden Betrachtung der Bindungslängenveränderung wurden nur die Positionen mit der höheren Besetzungswahrscheinlichkeit mit einbezogen. Die meisten Bindungslängen verhielten sich mit steigender Temperatur in erwarteter Weise. Durch thermische Vibration wurden die koordinativen Kontakte geschwächt. Dabei verlängerte sich der Cu<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-Kontakt signifikant stärker als der Cu<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>-Kontakt. Letzterer nahm insgesamt nur weniger als 0.5% zu, wobei die Cu<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-Kontakte an beiden Enden des Temperaturbereichs sich näherungsweise nur um 2% unterschieden. Die gemittelten Cu-S-Kontakte nahmen in einem vergleichbaren Maße zu, wurden also auch durch thermische Vibration geschwächt. Dadurch, dass der π-Kontakt zwischen der Vinyl-Gruppe und dem Metall-Zentrum geschwächt wurde nahm der Doppelbindungscharakter zu. Die C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Bindungslänge wurde mit steigender Temperatur kleiner. Ein vergleichbares Verhalten konnte auch für **68** nachgewiesen werden. Anders als bei **68** nahm der Cu-Cu-Abstand für **102** mit steigender Temperatur ab. Der genaue Grund konnte nicht geklärt werden, doch die Wahrscheinlichkeit, dass es sich um eine Reaktion der Metall-Zentren auf die dynamischen Prozesse der Substituenten handelte, kann als hoch eingeschätzt werden.

Das Umklappen der Vinyl-Funktion und die Inversion am S<sub>3</sub>-Atom ist ein reversibler Prozess. Die Messreihe begann bei 300 Kelvin, sprang dann auf 270 Kelvin und wurde dann in 10 Kelvin-Schritten bis 100 Kelvin abgekühlt. Am Ende wurden dann bei den übersprungenen Temperaturen 280, 290 und 300 Kelvin und schließlich nochmals bei 100 Kelvin Datensätze aufgenommen. Der beschriebene Trend blieb gleich. Bei 100 Kelvin konnte nur die zweite Lage von Ge<sub>1</sub> beschrieben werden, bei hohen Temperaturen waren alle Fehlordnungen erkennbar. Anhand der Beugungsbilder war im gesamten Temperaturbereich keine Anzeichen für Phasenübergänge zu erkennen, welche das Umklappen der Vinyl-Gruppe und das invertieren des Schwefel-Atoms erklären würden. Als alternative Erklärungsmethode könnten dissoziative-assoziative Prozesse der dativen Bindungen herangezogen werden. Durch thermische Schwächung der Bindung könnte es möglich sein, dass sich koordinative Kontakte lösen, dadurch die Beweglichkeit des Substituenten zunimmt und dieser in die zweite Lage übergeht. Anschließend bilden Metall und

Donor-Funktion erneut eine dative Bindung aus. Ein solcher Prozess würde auf lange Zeit gesehen einen Kollaps des Koordinationspolymers oder zum mindestens Brüche im Kristall zur Folge haben. Die gesamte Messdauer der temperaturabhängigen Einkristallröntgenstrukturanalyse betrug nahezu vier Tage und zwanzig Stunden. Eine Verschlechterung des Einkristalls in Form von Trübung, Brüchen oder eine nennenswerte Verschlechterung der Beugungsbilder war nicht zu beobachten. Somit ist auch diese Erklärung nicht zufrieden stellend. Es wäre möglich, dass ein Phasenübergang vorliegt, welcher nicht anhand von Einkristallröntgenstrukturanalyse Daten erkennbar ist. Eine DSC-Analyse (engl. *differential scanning calorimetry*) wäre für die Untersuchung prädestiniert. Der vermutete Phasenübergang für **102** liegt weit unter Raumtemperatur. Die meisten DSC-Apparaturen sind jedoch für einen Temperaturbereich von Raumtemperatur aufwärts konzipiert. Aus diesem Grund konnte diese Analyse im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt und der ablaufende Prozess nicht im Detail verstanden werden.

### 3.5.3.4 IR-Spektroskopie

Als letzte Untersuchung wurde ein IR-Schwingungsspektrum für **102** aufgenommen. Als Referenz diente wieder das IR-Spektrum des unkoordinierten Liganden **80** und ein berechnetes Spektrum. In Abbildung 3-38 ist auf den *Fingerprint*-Bereich ( $400\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ ) vergrößert. Die vollständigen Spektren sind in Abbildung 10-9 in Abschnitt 10.1 zu finden.



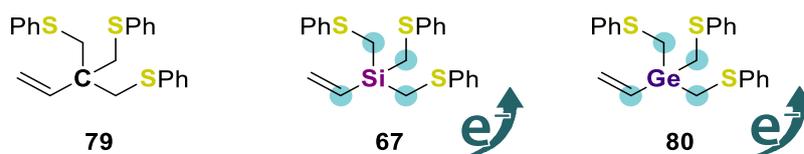
**Abbildung 3-38:** Vergrößerung auf den *Fingerprint*-Bereich der IR-Spektren von **80** und **102**. In grau: berechnetes Spektrum des freien Liganden auf [PBEo/def2-TZVP]-Niveau; in schwarz: experimentell aufgenommenes Spektrum für den freien Liganden **80**; in rot: experimentell aufgenommenes Spektrum des Koordinationspolymers **102**.

Verglichen mit **79** und **67** zeigten das berechnete Schwingungsspektrum und das experimentell erhaltene IR-Spektrum von **80** eine weniger gute Übereinstimmung. Dennoch konnte durch einen Vergleich beider Spektren mehrere Banden identifiziert und zugeordnet werden. Weiterhin zeigte sich beim Vergleich des Spektrums von **102** mit dem Spektrum des freien Liganden weniger eindeutige Unterschiede. Der signifikanteste Unterschied ist der Verlust der breiten Bande mit  $506\text{ cm}^{-1}$ . Im simulierten Spektrum trat diese bei  $502\text{ cm}^{-1}$  auf und konnte der *out-of-plane* Schwingung der Vinyl-Kohlenstoffe zugeordnet werden. Für **102** konnte ebenfalls der Verlust einer vergleichbaren Bande im Koordinationspolymer beobachtet werden. Durch das Ausbilden einer  $\pi$ -Koordination sollte diese Schwingung am stärksten eingeschränkt sein. Ein weiterer Unterschied betraf die doppelte Bande im freien Liganden mit  $1572$  und  $1583\text{ cm}^{-1}$ . Durch das Ausbilden des Komplexes geht eine Schwingung verloren, oder beide Schwingungen überlagern einander. Im Spektrum von **102** konnte nur eine scharfe Bande mit  $1574\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Im berechneten Schwingungsspektrum waren in diesem Schwingungsbereich drei Banden zu beobachten:  $1570$ ,  $1584$  und  $1610\text{ cm}^{-1}$ . Letztere trat allerdings als sehr gering intensive Schwingung auf. Die ersten beiden Banden entsprachen asymmetrischen Streck-schwingungen der aromatischen Kohlenstoffe und die gering intensive der symmetrischen Streck-schwingung der Vinyl-Kohlenstoffe. Es könnte somit sein, dass eine der doppelten Bande bei  $1572$  und  $1583\text{ cm}^{-1}$  im experimentellen Spektrum dem aromatischen und die andere den Vinyl-Kohlenstoffen zugeordnet werden könnte. Die Intensität der Bande im berechneten Spektrum würde somit über- beziehungsweise unterschätzt. Der letzte identifizierte Unterschied bezog sich auf die Banden  $1387$  und  $1400\text{ cm}^{-1}$  im experimentellen Spektrum von **80**. Im Spektrum von **102** traten diese verschoben bei  $1373$  und  $1380\text{ cm}^{-1}$  auf. Das berechnete Schwingungsspektrum enthält in diesem Bereich zwei Banden, eine mit  $1384\text{ cm}^{-1}$  und eine mit  $1394\text{ cm}^{-1}$ , Letztere trat erneut mit geringer Intensität auf, ihr wurde die asymmetrische Streck-schwingung der Vinyl-Kohlenstoffe zugeordnet. Die intensivere Bande mit  $1384\text{ cm}^{-1}$  wurde durch die H-C-H-Deformationsschwingung der Methylen-Gruppen verursacht. Die gering intensive Schwingung im berechneten Spektrum würde zur wenig intensiven Bande mit  $1400\text{ cm}^{-1}$  passen, die intensiven Bande zur Bande mit  $1387\text{ cm}^{-1}$ . Beide Schwingungen sollten durch das Ausbilden von koordinativen Kontakten eingeschränkt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte durch Verwendung der Germanium-Vinyl Liganden **80** erstmals das Kupfer(I)-iodid-Koordinationspolymer **102** synthetisiert und charakterisiert werden. Es war möglich durch Einkristallröntgenstrukturanalyse eine vergleichbare Bindungssituation zu **68** in **102** nachzuweisen. **102** unterschied sich jedoch dadurch, dass bei 100 K eine Fehlordnung des zentralen Germanium-Atoms vorlag, wahrscheinlich bedingt durch die längeren Ge-C-Bindungslängen. Dies disqualifizierte den Komplex für experimentelle Elektronendichtebestimmungen. Weitere Charakterisierungen erfolgten mithilfe von Pulverröntgenstrukturanalyse, thermogravimetrischen Analysen und IR-Schwingungsspektroskopie. Eine umfangreiche temperaturabhängige Einkristallröntgenstrukturanalyse offenbarte vollständig reversible, und bis dato nie zuvor beobachtete dynamische Prozesse der Koordinationssphäre am  $\pi$ -koordinierten Kupfer(I)-Zentrum.

### 3.6 Fazit

Anhand von experimenteller Elektronendichtebestimmungen in Kombination mit NMR-Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass Kohlenstoff-Atome die in direkter Nachbarschaft zu Silicium- oder Germanium-Atomen stehen elektronisch angereichert werden. Dies entspricht der allgemeinen Erwartungen auf Grundlage der Elektronegativitäten der entsprechenden Elemente. Jedoch kann aus diesen Überlegungen nicht vorhergesagt werden, dass die Ladungsdichte auf den *ipso*-Kohlenstoffen konzentriert wird, wie es für **67** gezeigt werden konnte. Durch die Konzentration geht das positiv geladene Silicium-Atom eine attraktive elektrostatische Wechselwirkung mit der negativen Ladung ein. Vermutlich trifft dies auch auf Germanium-Verbindungen zu.



**Abbildung 3-39:** Elektronisch angereicherte Kohlenstoff-Atome durch die Nachbarschaft zum Silicium- oder Germanium-Atom.

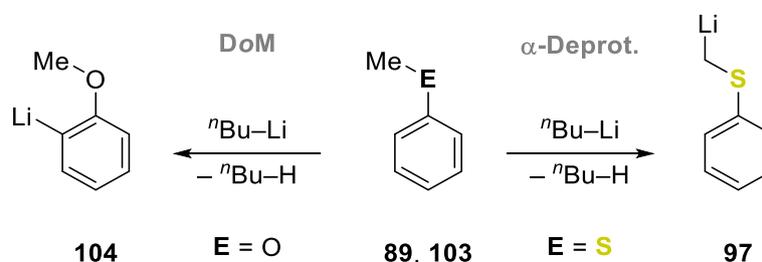
Kupfer(I)-iodid Komplexierungen ergaben, dass **79** keine Koordinationen einging. Bei Verwendung von **67** und **80** konnten jeweils Koordinationspolymere erhalten werden. In diesen konnten an Kupfer(I)-iodid-Einheiten  $\pi$ -koordinierende Vinyl-Gruppen nachgewiesen werden. Daraus kann gefolgert werden, dass es für die Bildung eines solchen Komplexes eine elektronische Anreicherung der Vinyl-Gruppe notwendig ist. Eine detaillierte Zusammenfassung ist in Abschnitt 6.2 zu finden.

## 4 $\alpha$ -Silylthioether

Im folgenden Kapitel werden Ergebnisse beschrieben, die durch die Verwendung von mehrzähligen  $\alpha$ -Silylthioethern als Liganden erhalten wurden. Diese leiten sich vom Strukturmotiv des Thioanisols ab. Teile der Ergebnisse wurden von *Paul Erik Schneider* im Rahmen der Bachelorarbeit<sup>[43]</sup> und eines Hilfskräfteverhältnisses erhalten.

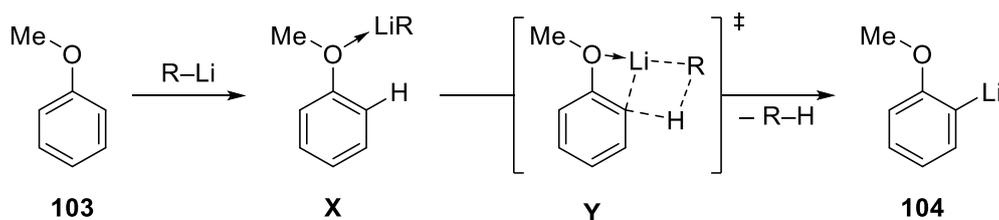
### 4.1 *ortho*- vs. $\alpha$ -Deprotonierung

Thioanisol (**89**) und das verwandte Anisol (**103**) unterscheiden sich in ihrem Heteroelement. Sie sind Methylphenylether vom Schwefel bzw. Sauerstoff. Beide Heteroatome verfügen über zusätzlich zwei freie Elektronenpaare. Trotz ihrer Ähnlichkeit verhalten sich beide Verbindungen unterschiedlich in ihrer Reaktivität bezüglich metallorganischen Deprotonierungsreaktionen, wie *n*-Butyllithium. In Schema 4-1 sind die Reaktivitäten dargestellt.



**Schema 4-1:** Unterschiedliche Reaktivitäten bei der Deprotonierung von Anisol (**103**) und Thioanisol (**89**).

Wird Anisol (**103**) mit *n*-Butyllithium umgesetzt, so findet eine Deprotonierung am aromatischen Phenyl-Ring in *ortho*-Position statt. Der Mechanismus ist in Schema 4-2 dargestellt.



**Schema 4-2:** Mechanismus der *ortho*-dirigierten Metallierung (engl. *directed ortho-metallation*, DoM) von Anisol (**103**) durch ein Lithiumorganyl.<sup>[77]</sup>

Das Lithiumorganyl nähert sich im ersten Schritt dem Sauerstoff Atom des Anisols an. Durch eines der freien Elektronenpaare wird eine dative Bindung ausgebildet, die dazu führt, dass die metallorganische Base in räumliche Nähe eines der *ortho*-ständigen Protonen gelangt. So wird die Energiebarriere der Deprotonierung abgesenkt, welche über den gezeigten viergliedrigen Übergangszustand zum *ortho*-metallierten Produkt **104** verläuft. Dieser Effekt des Sauerstoff-Atoms wird als *directed ortho-metallation* oder DoM bezeichnet.<sup>[77]</sup>

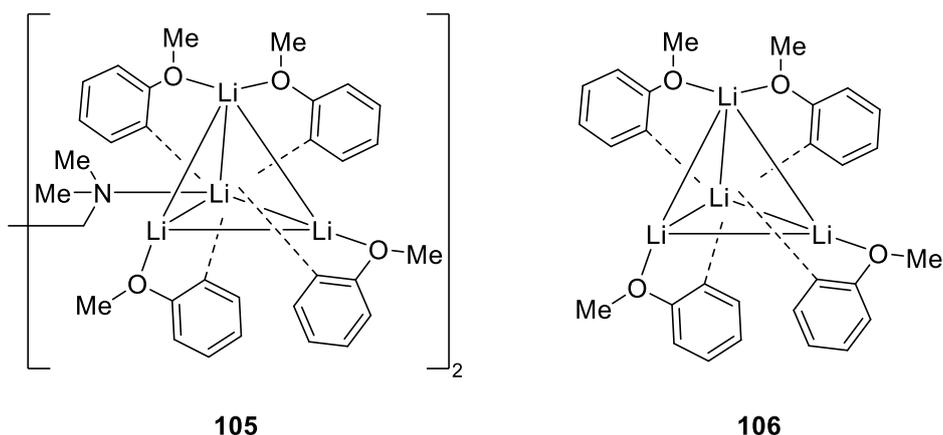
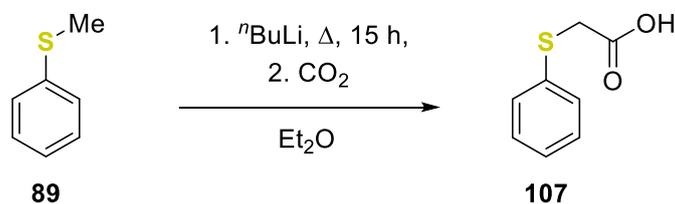


Abbildung 4-1: Festkörperstrukturen des *ortho*-lithiierten Anisols erhalten aus Hexan (**105**) und Pentan (**106**).

Die ersten Festkörperstrukturen von lithiiertem Anisol konnten 1988 und 1989 als tetramere Aggregate aufgeklärt werden. Vier Lithium-Kationen lagern sich zu einem Tetraeder zusammen, dessen Flächen von je einem der carbanionischen Zentren der deprotonierten Anisole überkappt werden. Die Methoxy-Substituenten koordinieren dann die Lithium-Kationen auf den Ecken des Tetraeders. Zwei Methoxy-Substituenten koordinieren dabei an dasselbe Kation, die verbleibenden zwei koordinieren jeweils unterschiedliche. Dadurch bleibt eins der Lithium-Kationen frei. Die Koordinationssphäre der freibleibenden Kations wurde in der ersten aufgeklärten Struktur **105** von einer Stickstoff-Koordination eines *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) vervollständigt und so zwei identische Aggregate miteinander verbunden.<sup>[78]</sup> In der Folgestruktur **106** war es möglich eine freie Koordinationsstelle zu beobachten.<sup>[79]</sup>

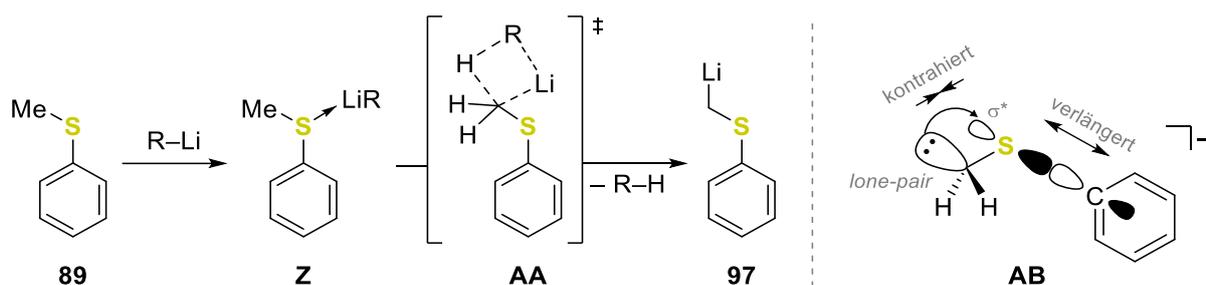
Die Deprotonierung von Thioanisol (**89**) wurde erstmals von *Gilman* und *Webb* untersucht. Sie erhitzten eine Lösung von **89** und <sup>n</sup>Butyllithium in Diethylether für 15 Stunden zum Rückfluss. Anschließend setzen sie Trockeneis als elektrophiles Abfangreagenz ein. Anders als für Anisol (**103**) erfolgte keine Substitution in *ortho*-Position am aromatischen Ring, sondern es bildete sich eine Carboxy-Gruppe am  $\alpha$ -ständigem Kohlenstoff der Methyl-Gruppe in **107**.<sup>[80]</sup>



Schema 4-3: Deprotonierung und elektrophile Reaktion von Thioanisol (**89**) mit festem Kohlenstoffdioxid, durchgeführt von *Gilman* und *Webb*.<sup>[80a]</sup>

Eine Erklärung für die veränderte Reaktivität ist in Schema 4-4 gezeigt.

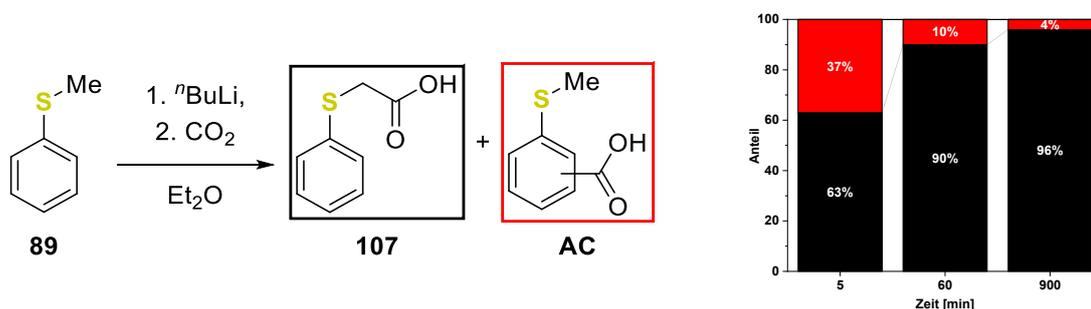
## α-Silylthioether



**Schema 4-4:** Mechanismus der α-Deprotonierung von Thioanisol (**89**) (links); Darstellung der negativen Hyperkonjugation durch Verschieben des carbanionischen Elektronenpaares in das  $\sigma^*$ -Orbital der S-C-Bindung (rechts).<sup>[81]</sup>

Durch die freien Elektronenpaare des Schwefels entsteht wieder ein Prälithierungs-Komplex, wie **Z**. Anschließend verläuft die α-Deprotonierung über den viergliedrigen Übergangszustand **AA** hin zur lithiierten Spezies **97**. Als Grund dafür, dass die α-Position anstelle der *ortho*-Position deprotoniert wird, kann die negative Hyperkonjugation angeführt werden (Schema 4-4, rechts). Das Elektronenpaar der entstehenden negativen Ladung kann durch eine antiperiplanare Stellung in das  $\sigma^*$ -Orbital der S-C-Bindung zum aromatischen Ring delocalisiert und somit stabilisiert werden. Dadurch kontrahiert die Bindung zwischen dem carbanionischen Kohlenstoff-Atom und dem Schwefel-Atom, während die aromatische S-C-Bindung verlängert wird. Im Anisole (**103**) ist es aufgrund des zu großen Energieunterschieds zwischen dem Orbital der negativen Ladung und dem  $\sigma^*$ -Orbital nicht möglich eine Stabilisierung durch Delocalisierung zu erzielen, sodass das kinetisch begünstigte *ortho*-Produkt auch das thermodynamisch günstigsten Produkt ist.<sup>[81]</sup>

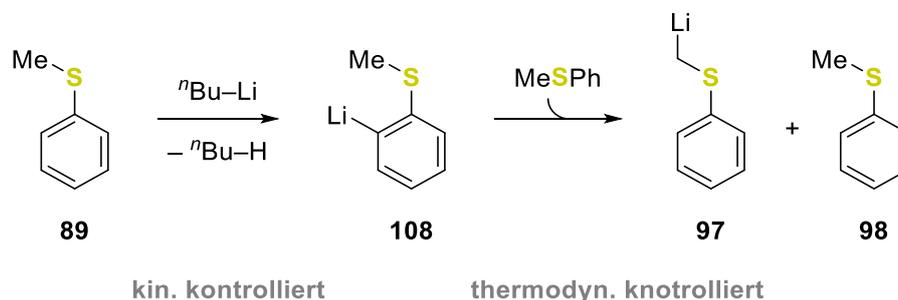
Arbeiten von Shirley und Reeves zeigten einen zusätzlichen Aspekt für die ablaufende Deprotonierungsreaktion auf. Sie deprotonieren Thioanisole (**103**) ebenfalls mit *n*-Butyllithium in Diethylether und erhielten durch Reaktion mit festem  $\text{CO}_2$  unterschiedliche Abfangprodukte. In Abhängigkeit der Deprotonierungsdauer erhielten sie variierende Verhältnisse für das Produkt einer α-Deprotonierung und Deprotonierungen am Ring (vgl. Schema 4-5).<sup>[82]</sup>



**Schema 4-5:** Reaktionszeitabhängiges Produktgemisch der Deprotonierung von Thioanisole (**89**).<sup>[82,83]</sup>

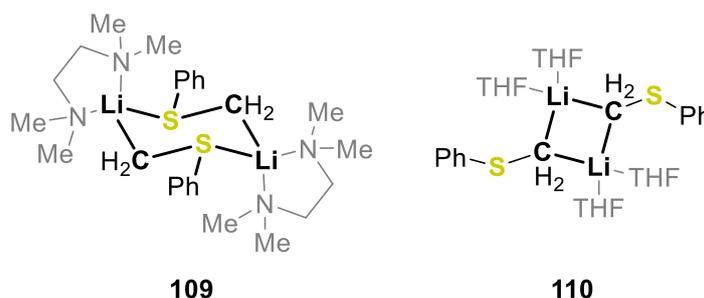
Bei einer Reaktionszeit von fünf Minuten erhielten sie beträchtliche Anteile von *ortho*- und *meta*-substituierte Produkte. Je länger der Zeitraum der Deprotonierung gewählt wurde, desto geringer fiel dieser Anteil aus. Diese Beobachtung führte zur Vermutung, dass der Deprotonierungsmechanismus nicht wie in Schema 4-4 dargestellt abläuft, sondern zunächst eine kinetisch

gesteuerte *ortho*-Deprotonierung stattfindet gefolgt von einer intermolekularen Ummetallierung (vgl. Schema 4-6).



**Schema 4-6:** Deprotonierung von **89** zunächst über die kinetisch kontrollierte *ortho*-Deprotonierung, gefolgt von einer thermodynamisch kontrollierten intermolekularen Ummetallierung.<sup>[82]</sup>

Die *ortho*-Metallierung verläuft unter kinetischer Kontrolle und ist demnach durch die Wahl der Reaktionstemperatur beeinflussbar. Zudem folgt den Ergebnissen von *Shirley* und *Reeves* nach eine zügige Ummetallierung, sodass für Thioanisol die Reaktivität nur bedingt ins Gewicht fällt.<sup>[82]</sup>

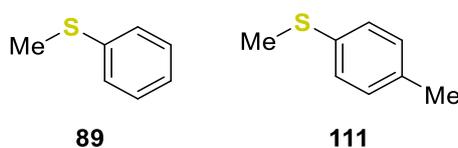


**Abbildung 4-2:** Lewis-Formeln der Festkörperstrukturen von α-lithiiertem Thioanisol.<sup>[84]</sup>

Die erste Festkörperstruktur vom metallierten Thioanisol konnte 1987 von *Amstutz et al.*, ebenfalls unter Verwendung von TMEDA als Ligand, als Dimer aufgeklärt werden. Die Struktur besteht aus einem sesselförmigen Sechsring, in dem neben dem carbanionischen Lithium-Kontakt auch eine Schwefel-Koordination vorliegt (Abbildung 4-3, **109**).<sup>[84b]</sup> Eine andere Struktur wurde mit Tetrahydrofuran als Ligand erhalten. In ihr geht das Schwefel-Atom keine Koordination ein und es entsteht ein Vierring (Abbildung 4-3, **110**).<sup>[84a]</sup>

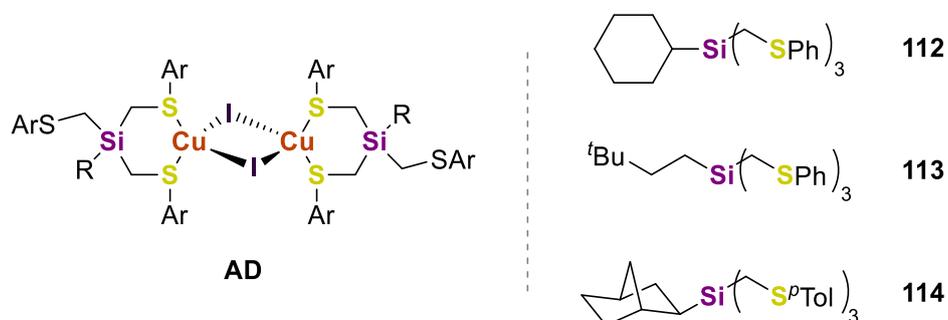
#### 4.2 α-Silylthioether von *Braun Streb*

*Braun Streb* synthetisierte im Rahmen seiner Dissertation unter anderem eine Reihe von dreizähligen α-Silylthioether, die Thioanisol (**89**) oder Methyl(*p*-tolyl)sulfan (**111**) als Substituenten trugen.<sup>[17]</sup>



**Abbildung 4-3:** Lewis-Formeln von Thioanisol (**89**) und Methyl(*p*-tolyl)sulfan (**111**).

Ziel der Untersuchungen war es, den Einfluss des vierten organischen Substituenten auf die Koordinationseigenschaften im Hinblick auf Kupfer(I)-iodid Komplexierungen zu untersuchen. Beispielsweise wurde der sterische Anspruch des Substituenten sukzessiv gesteigert oder eine zusätzliche Stickstoff-Funktionalität eingeführt. In Abbildung 4-4 sind die synthetisierten Kupfer(I)-iodid Komplexe zusammen mit den verwendeten Silylthioether-Liganden dargestellt.

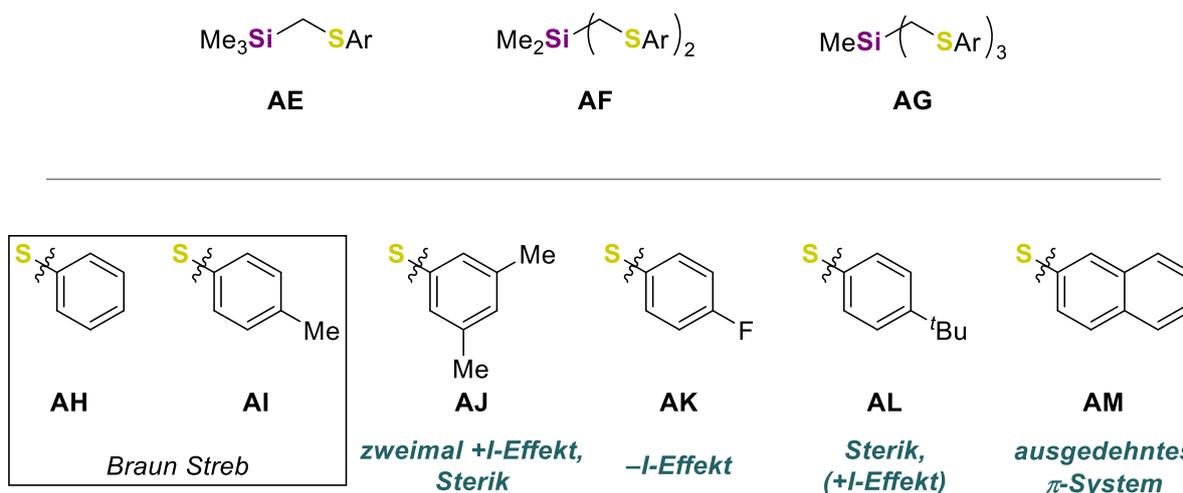


**Abbildung 4-4:** Dimere Kupfer(I)-iodid Komplexe, die *Braun Streb* synthetisieren und strukturell aufklären konnte. Links: die Allgemeine Strukturformel der Komplexe, rechts: die drei Liganden, mit denen die dimeren Komplexe gebildet wurden.<sup>[17]</sup>

Die Verwendung von Silicium-basierten Bausteinen brachte synthetische Vorteile ein, wie sie bereits bei der Synthese vom Tris[(phenylthio)methyl]vinylsilan (**67**) verglichen mit {2-[(Phenylthio)methyl]-2-vinylpropan-1,3-diyl}bis(phenylsulfan) (**79**) erkennbar waren. Viele Trichlororganylsilane sind kommerziell verfügbar und konnten in einem Syntheseschritt in die gewünschten Liganden überführt werden. Zum anderen wurde davon ausgegangen, dass das zentrale Silicium-Atom die Donoreigenschaften der donierenden Gruppen positiv beeinflusse. Dieser Effekt konnte in Abschnitt 3.4.5ff nachgewiesen werden. Dadurch, dass die Elektronendichte auf dem Silicium-gebundenen Kohlenstoff-Atom erhöht wurde, würde indirekt auch die Elektronendichte des Schwefel-Atoms angereichert.

### 4.3 Zielsetzung

In diesem Kapitel sollen Liganden der Klasse der mono-, bi- und tridentaten α-Silylthioether synthetisiert werden (Abbildung 4-5). Dabei sollen die Donoreigenschaften der Liganden durch unterschiedliche Substituenten am aromatischen Ring beeinflusst werden. So sollen Vergleiche zu den Liganden Eigenschaften der Motive **AH** und **AI** gezogen werden, die bereits von *Braun Streb* in Kupfer(I)-iodid Komplexierungen untersucht wurden.



**Abbildung 4-5:** Zu synthetisierende Ligandklasse der mono-, bi- und tridentaten α-Silylthioether mit unterschiedlich substituiertem aromatischem Ring.

Das Strukturmotiv **AJ** beinhaltet zwei Methyl-Gruppen, welche durch ihren +I-Effekt den Phenyl-Substituenten elektronisch anreichern. Gleichzeitig erhöhen sie durch die *meta*-Position in Relation zum Schwefel-Atom den sterischen Anspruch. In **AK** wirkt der Fluor-Substituent einen starken -I-Effekt auf das Strukturmotiv aus, sodass der umgekehrte Fall der elektronischen Abreicherung vorliegt. Durch die *tert*-Butyl-Gruppe im Strukturmotiv **AL** wird der sterische Anspruch im Vergleich zu **AJ** nochmals deutlich erhöht, sodass gegebenenfalls andere Komplexgeometrien bevorzugt oder benachteiligt werden. In **AM** wird das π-System ausgedehnt, was wiederum Auswirkungen auf die Stabilisierungen von Ladungen haben könnte.

Nach erfolgreicher Synthese der Liganden sollen diese in Kupfer(I)-halogenid Komplexierungen eingesetzt werden. Dabei soll der Effekt des Substitutionsmuster am aromatischen Ring im Fokus stehen. Neben Kupfer(I)-halogeniden sollen noch weitere Übergangsmetalle, wie Quecksilber(II)- oder Palladium(II)-halogenide in Komplexierungen untersucht werden.

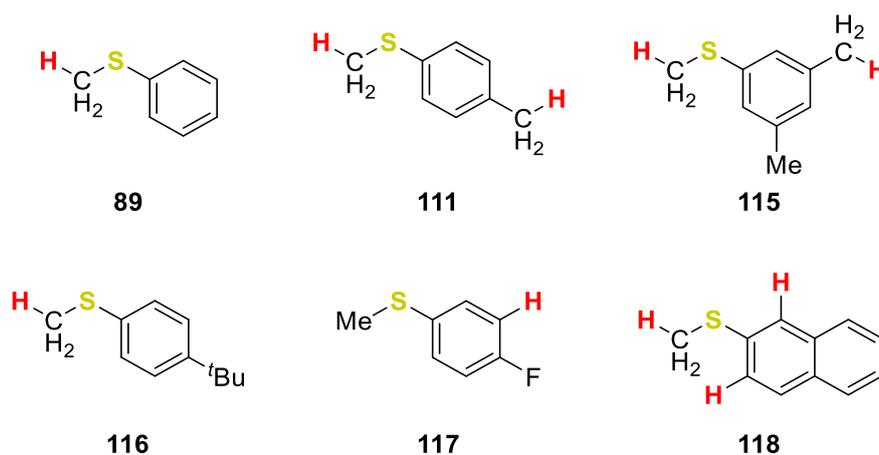
Da der Fokus auf den Komplexstrukturen im Festkörper liegen soll, soll wieder die Einkristallröntgenstrukturanalyse die Hauptanalysemethode sein. Zusätzlich sollen quantenchemische Betrachtungen, GC-EI/MS Analysen und NMR-Spektroskopische Untersuchungen Auskunft über Eigenschaften und Reaktivitäten geben.

## 4.4 Deprotonierungen der Arylmethylsulfane

Wie zuvor beschrieben besteht die Möglichkeit der kinetisch-gesteuerten *ortho*-Metallierung, die für Thioanisol (**89**) zügig in die thermodynamisch günstigere  $\alpha$ -lithiierte Spezies überführt wird. Im Methyl(*p*-tolyl)sulfan (**111**) besteht durch die zusätzliche Methyl-Gruppe die Möglichkeit einer Metallierung in benzyli-scher Position. Dies könnte entweder durch einen direkten Angriff vom Lithiumalkyl an der Methyl-Gruppe oder durch intermolekularer Ummetallierung erfolgen. Während der Arbeiten von *Braun Streb* wurde keine Bildung von Benzyl-substituierten Silanen beobachtet, was gegen diese Reaktivität spricht.

### 4.4.1 Quantenchemische Berechnungen

Um eine thermodynamische Abschätzung der Regioselektivität der Metallierung zu erhalten, wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von *Paul Erik Schneider* isodesmische Deprotonierungsreaktionen quantenchemisch betrachtet. Untersucht wurden die in Abbildung 4-6 dargestellten Arylmethylsulfane. Dabei wurden Reaktionen betrachtet, in denen freie anionische Spezies beteiligt waren und Reaktionen, in denen Metall-spezifische Effekte mit einbezogen wurden. Für genauere Details siehe Referenz [43].



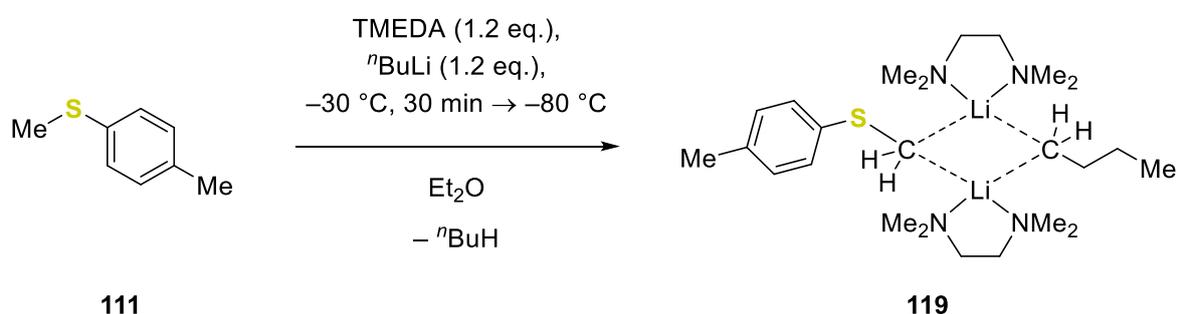
**Abbildung 4-6:** Untersuchte Arylmethylsulfane. Rot markierte Protonen sind die thermodynamisch günstigsten Positionen für eine Deprotonierung. Die markierten Protonen sind innerhalb von 5 kJ mol<sup>-1</sup> nicht voneinander differenzierbar. Berechnungsniveau: [Mo62X/6-311+G(d)], unter Einbezug von metallspezifischen Effekten als Me<sub>2</sub>O-abgesättigte Lithium-Spezies.<sup>[43]</sup>

Ergebnis der Berechnungen war, dass für Thioanisol (**89**) erwartungsgemäß eine negative Ladung in  $\alpha$ -Position deutlich besser stabilisiert wird als am aromatischen Ring. Für **111** und **115** war es nicht möglich eine thermodynamische Differenzierung zwischen der  $\alpha$ - und der benzyli-schen Position auszumachen. Deprotonierungen am aromatischen Ring spielten aus thermodynamischer Sicht keine Rolle. Anders in **117**: Durch den ausgeprägten *ortho*-dirigierenden Effekt des Substituenten wurde der größte Energiegewinn durch die Deprotonierung neben dem Fluor-Atom erhalten. Eine Stabilisierung in  $\alpha$ -Position fiel signifikant kleiner aus. Im Fall von **116** liegt keine benzyli-sche Position vor, sodass aus thermodynamischer Sicht die günstigste Position die  $\alpha$ -ständige Methyl-Gruppe war. In **118** gab es die meisten Positionen zu betrachten.

Die Positionen 1, 3 und  $\alpha$  erzielten dabei die größten Energiegewinne, sodass zwischen diesen aus thermodynamischer Sicht wieder nicht differenziert werden konnte. Insgesamt muss also gesagt werden, dass aus thermodynamischen Betrachtungen keine eindeutige Favorisierung festgestellt werden konnte. Daher ist es wahrscheinlich, dass die real ablaufenden Reaktionen komplexer sind, als die Betrachtungen angenommen haben.<sup>[43]</sup>

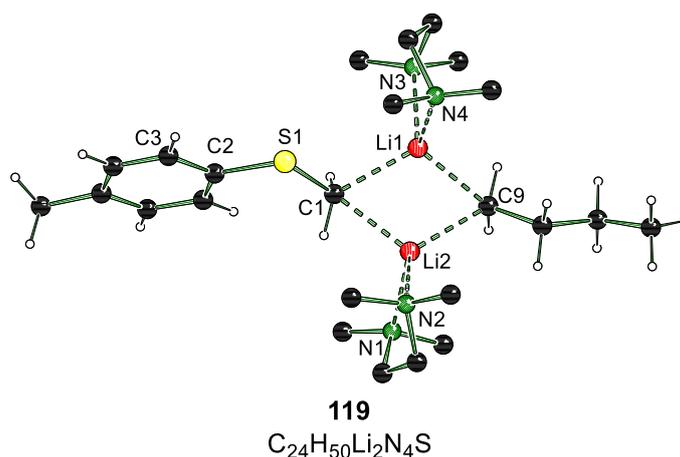
#### 4.4.2 Metallierung von Methyl(*p*tolyl)sulfan

Im Rahmen dieser Arbeit war es erstmals möglich eine lithiierte Spezies von Methyl(*p*tolyl)sulfan (**111**) im Festkörper zu erhalten. Zu einer Lösung von **111** und TMEDA wurde bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  *n*-Butyllithium gemäß Schema 4-7 gegeben.



**Schema 4-7:** Deprotonierungsreaktion von Methyl(*p*tolyl)sulfan (**111**) in  $\alpha$ -Position durch *n*-Butyllithium mit TMEDA als Ligand.

Nach 30-minütigem Rühren bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wurde die klare, gelbe Lösung bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Über einen Zeitraum mehrerer Wochen bildeten sich farblose Plättchen von **119**, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten.

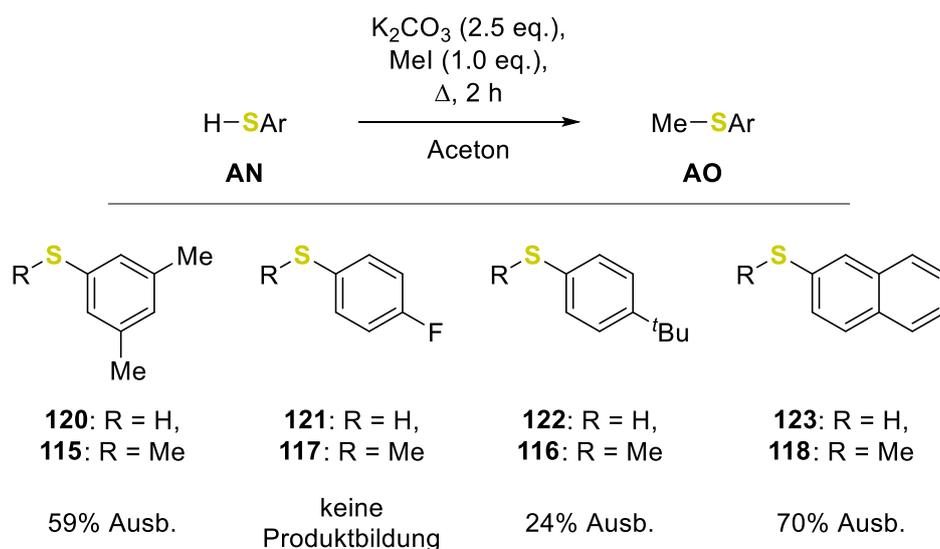


**Abbildung 4-7:** Verkürztes Nummerierungsschema und Molekülstruktur im Festkörper des  $\alpha$ -lithiierten Methyl(*p*tolyl)sulfan (**119**). Alle Protonen der carbanionischen Zentren wurden frei verfeinert. Fehlgeordnete Kohlenstoff-Atome sowie die Wasserstoff-Atome der TMEDA-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1–Li1 2.265(3), C1–Li2 2.247(3), C9–Li1 2.207(3), C9–Li2 2.176(4), C1–S1 1.7685(19), S1–C2 1.7796(17), Li1–N3 2.192(4), Li1–N4 2.155(3), Li2–N1 2.217(3), Li2–N2 2.126(4), N3–Li1–N4 85.59(11), C1–Li1–C9 108.89(12), N1–Li2–N2 85.09(12), C1–Li2–C9 110.73(14), C1–S1–C2–C3 174.015(1).

Das  $\alpha$ -lithiierte Methyl(*p*-tolyl)sulfan **119** kristallisierte zusammen mit einem Molekül *n*-Butyllithium und zwei TMEDA-Liganden im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  aus Diethylether bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  in Form von farblosen Plättchen. Beide TMEDA Liganden weisen Fehlorderungen im Ethylen-Rückgrad und den Methyl-Gruppen auf. Die zwei Lithium-Kationen bilden zusammen mit den carbanionischen Kohlenstoff-Atomen einen viergliedrigen Ring. Alle Protonen, die direkt an carbanionischen Zentren gebunden sind konnten frei verfeinert werden. An jedem Lithium-Kation koordiniert ein TMEDA-Molekül, welches über beide Stickstoff-Atome am Metall bindet. Die Methyl(*p*-tolyl)sulfan-Einheit liegt als  $\alpha$ -metallierte Spezies vor. Der  $\text{C}_1\text{-S}_1\text{-C}_2\text{-C}_3$ -Winkel beträgt  $174.015(1)^\circ$ , sodass eine antiperiplanare Konfiguration für die negative Ladung am  $\text{C}_1$ -Atom vorliegt und eine Stabilisierung durch negative Hyperkonjugation plausibel ist. Alle relevanten kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Abschnitt 8.1.1 zusammengefasst.

#### 4.5 Methylierungen der Thiole

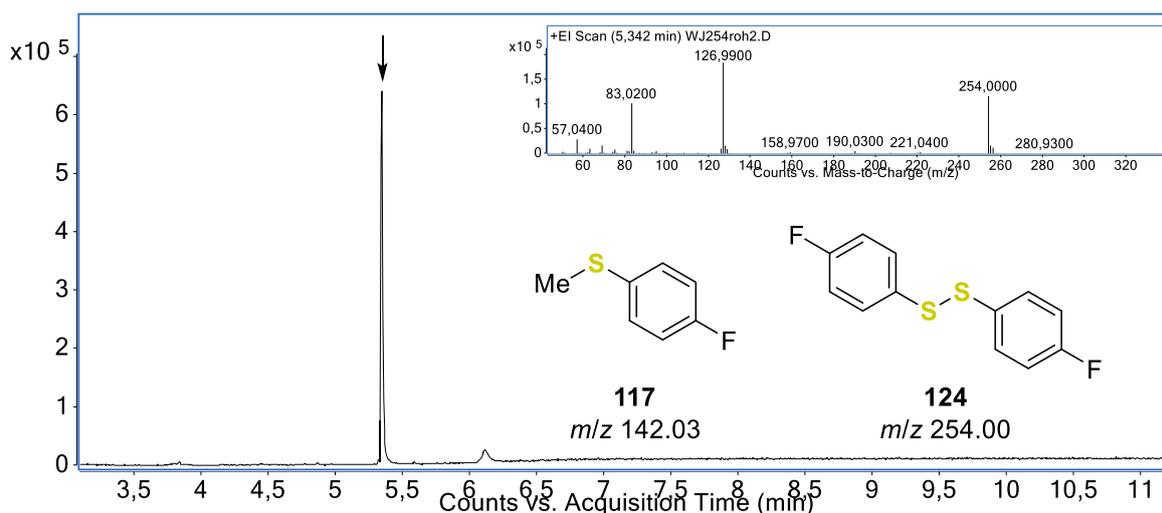
Die kommerziell erhältlichen Thiole **120–123** sollten durch Methylierung am Schwefel-Atom gemäß Schema 4-8 in ihre Arylmethylsulfan-Derivate **115–118** überführt werden.



**Schema 4-8:** Methylierung der Thiole **115–118**.

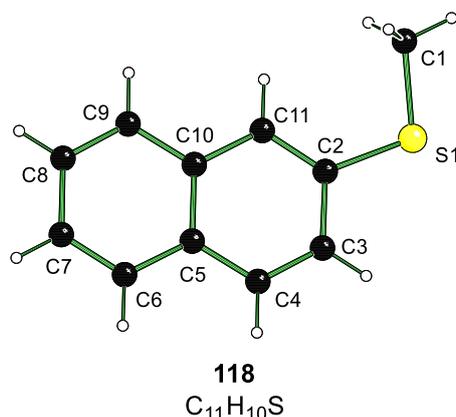
**115** und **117** konnten in Form von viskosen, leicht gelben Flüssigkeiten erhalten werden, die sich bei Lagerungen langsam braun verfärbten. **118** konnte nach Umkristallisation als weißer, kristalliner Feststoff erhalten werden. In der Reaktion von **121** konnte keine Bildung vom gewünschten methylierten Produkt **117** beobachtet werden. Vielmehr kam es ausschließlich zur Disulfidbildung (vgl. Abbildung 4-8).

## α-Silylthioether



**Abbildung 4-8:** Chromatogramm und Massenspektrum erhalten während der Methylierung von **121**.

Für **118** war es erstmals möglich eine Molekülstruktur im Festkörper zu erhalten.



**Abbildung 4-9:** Nummerierungsschema und Molekülstruktur im Festkörper von Methyl(naphth-2-yl)sulfan (**118**). Das zweite in der Elementarzelle enthaltene Molekül wurde der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. Angewendetes Zwillingsgesetz: (-1 0 0, 0 -1 0, 0 0 -1). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si-C1 1.797(3), Si-C2 1.762(2), C2-C3 1.426(3), C2-C11 1.380(3), C1-Si-C2 103.98(13), C1-Si-C2-C11 16.3(2).

**118** kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Pca2_1$  bei  $-30\text{ °C}$  aus  $n$ -Pentan als farblose Plättchen. Der vermessene Kristall kristallisierte als Inversionszwilling. Auf den Datensatz wurde das Zwillingsgesetz (-1 0 0, 0 -1 0, 0 0 -1) angewendet. In der Elementarzelle sind zwei unabhängige Moleküle enthalten. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-4 in Abschnitt 8.2.3 zusammengefasst.

### 4.6 Liganden Synthese

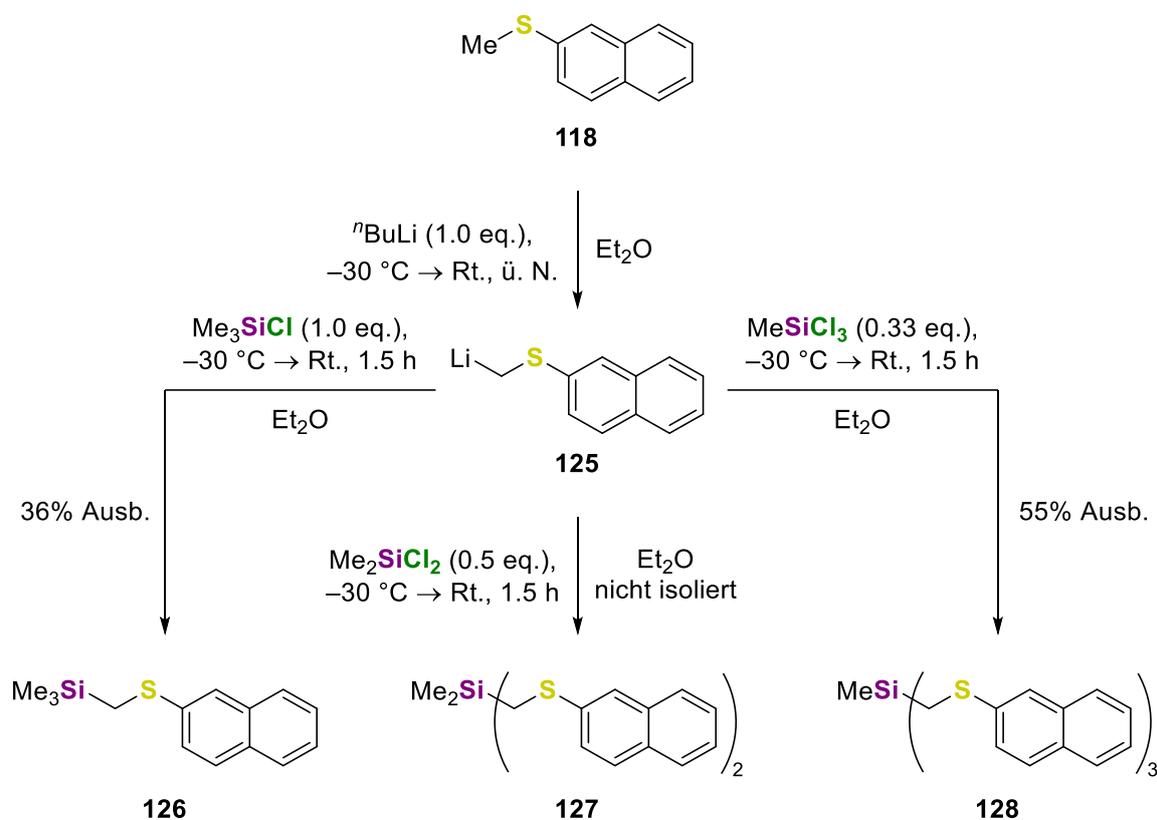
Nachdem die meisten Thiole erfolgreich in die Arylmethylthioether überführt werden konnten, wurden sie für die Synthese mehrzähliger Silylthioether-Liganden eingesetzt.

### 4.6.1 Synthese durch Deprotonierung

In Anlehnung an die Synthesen von *Braun Streb* und der Literatur sollten die Liganden über eine α-Deprotonierung mit <sup>n</sup>Butyllithium in Diethylether und anschließender elektrophiler Reaktion mit Organochlorsilanen hergestellt werden.<sup>[17,57,58,80a]</sup> Begonnen wurde dabei mit dem Methyl-(naphth-2-yl)sulfan (**118**) im Rahmen der Bachelorarbeit von *Paul Erik Schneider*.<sup>[43]</sup>

#### Methyl(naphth-2-yl)sulfan

In Schema 4-9 sind die Synthesen der drei Methyl(naphth-2-yl)sulfan-substituierten Liganden **126**–**128** dargestellt.



**Schema 4-9:** Synthesen des mono-, bi- und tridentaten α-Silylthioether **126**–**128** über den Weg der Deprotonierung.

**118** wurde in Diethylether gelöst. Nach Zugabe von <sup>n</sup>Butyllithium bei -30 °C wurde die Lösung zunächst 30 Minuten bei tiefer Temperatur gerührt, bevor sie über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde. Am folgenden Tag wurde die entstandene Suspension erneut auf -30 °C abgekühlt und mit dem entsprechenden Chlorsilan versetzt. Nach 30-minütigem Rühren bei tiefer Temperatur wurde das Reaktionsgemisch für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

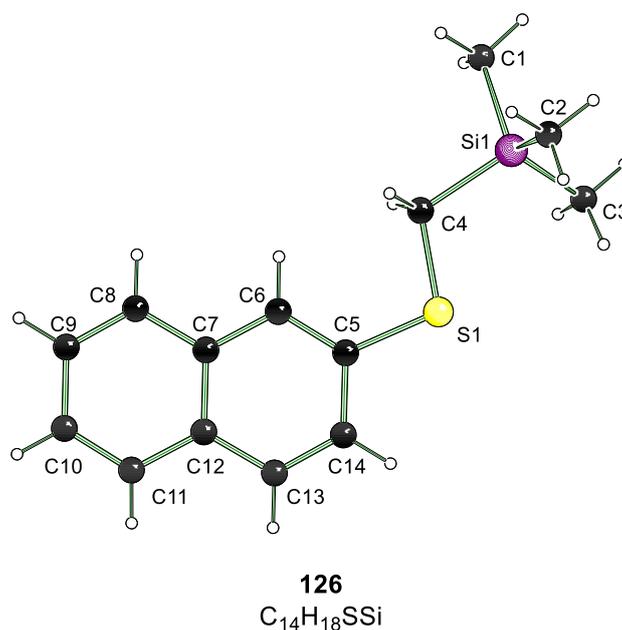
GC/EI-MS Analysen des Rohproduktgemisches von **126** zeigten, dass neben dem gewünschten Produkt noch geringe Mengen des Edukts vorhanden waren. Die Bildung von Nebenprodukten war mittels GC/EI-MS nicht nachzuweisen. Dennoch konnte **126** nur in verhältnismäßig geringer Ausbeute von 36% erhalten werden. Mittels NMR-Experimenten konnte nachgewiesen

werden, dass die erhaltene Produktfraktion ausschließlich das Resultat einer Substitution in  $\alpha$ -Position war.

Im Rohproduktgemisch von **127** war es möglich das gewünschte Produkt mittels GC/EI-MS nachzuweisen. Jedoch lag es in sehr geringen Mengen vor, neben einigen nicht-identifizierten Nebenprodukten. Das Produktgemisch wurde daher nicht weiter aufgetrennt. Der Grund für die Bildung so vieler Nebenprodukte wurde nicht weiter untersucht.

Eine GC/EI-MS Untersuchung des Rohproduktgemisches für die Reaktion zum tridentaten Liganden **128** war nur bedingt möglich. Die molare Masse des Zielmoleküls liegt mit  $562.88 \text{ g mol}^{-1}$  oberhalb der Detektorgrenze. Durch die molare Masse kommt zudem eine erschwerte Überführung in die Gasphase hinzu. Aus diesem Grund wurde das Reaktionsgemisch nach Ablauf der Zeit aufgearbeitet und mittels Säulenchromatographie aufgetrennt. **128** konnte mit 55% in einer deutlich höheren Ausbeute als die beiden anderen Verbindungen **126** und **127** erhalten werden. Wieder zeigten NMR-spektroskopische Untersuchungen die ausschließliche Bildung des  $\alpha$ -substituierten Produkts.

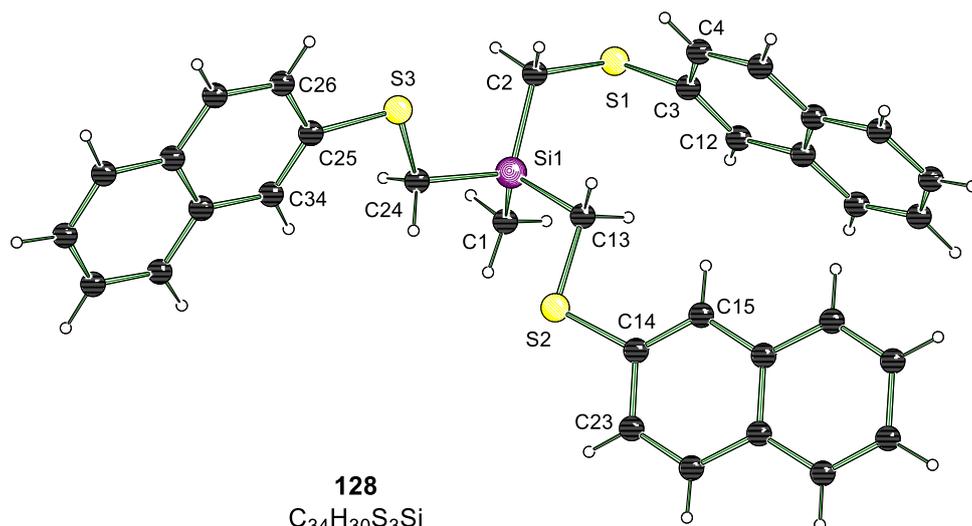
Durch die hier durchgeführten Synthesen war es möglich **126** und **128** als kristallinen Feststoff zu erhalten. Durch Umkristallisationen war es dann für beide Verbindungen möglich Molekülstrukturen im Festkörper zu bestimmen.



**Abbildung 4-10:** Nummerierungsschema und Molekülstruktur im Festkörper von **126**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-C1 1.8644(13), Si1-C2 1.8603(13), Si1-C3 1.8587(13), Si1-C4 1.8941(13), S1-C4 1.7963(12), Si-C5 1.7680(11), C4-Si-C5-C 5.76(10).

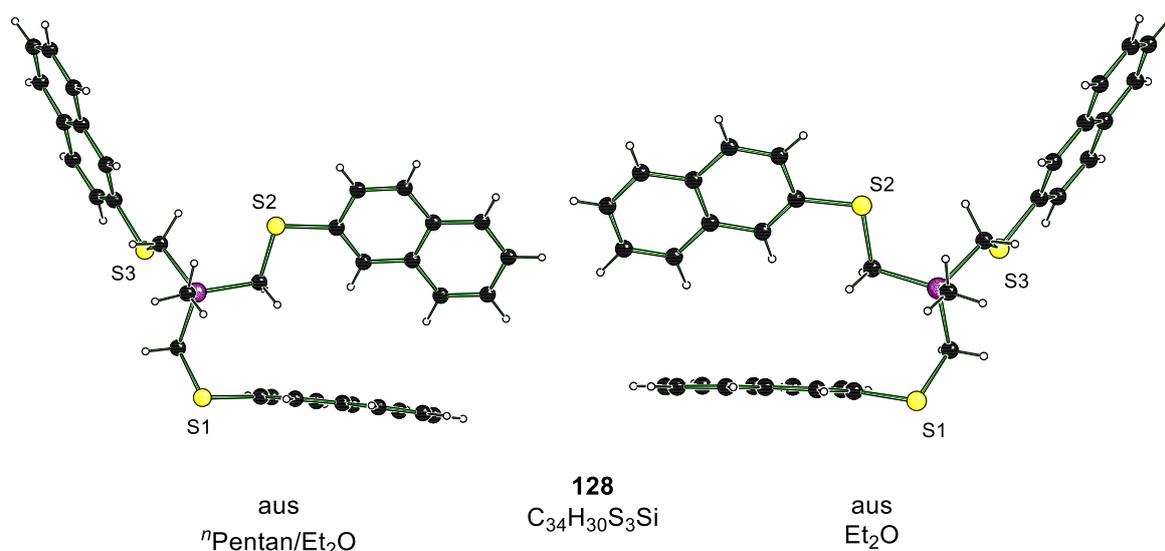
**126** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C_2/c$  bei  $-30^\circ\text{C}$  aus Ethanol in Form von farblosen Nadeln. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein vollständiges Molekül von **126** und zeigt keine Fehlorderungen. Die Festkörperstruktur zeigt gute Übereinstimmung mit der Struktur von **118**. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-3 in Abschnitt 8.2.2 zusammengestellt.

## α-Silylthioether



**Abbildung 4-11:** Verkürztes Nummerierungsschema und Molekülstruktur im Festkörper von **128** (3-armig). Angewandetes Zwillingsgesetz:  $(-1\ 0\ 0, 0\ -1\ 0, 0\ 0\ -1)$ . Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.857(3), Si1–C2 1.877(3), Si1–C13 1.889(3), Si1–C24 1.894(3), S1–C2 1.830(3), S1–C3 1.775(3), S2–C13 1.806(3), S2–C14 1.758(3), S3–C24 1.795(3), S3–C25 1.768(3), C1–Si1–C2 110.69(14), C13–Si1–C24 110.64(13), C2–S1–C3–C12 128.6(2), C13–S2–C14–C23 167.0(2), C24–S3–C25–C26 178.0(2).

**128** kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Pna2_1$  aus einer 1:1 Mischung von  $n$ Pentan und Diethylether bei Raumtemperatur als farblose Plättchen. Der vermessene Kristall kristallisierte als Inversionszwilling. Auf den Datensatz wurde das Zwillingsgesetz  $(-1\ 0\ 0, 0\ -1\ 0, 0\ 0\ -1)$  angewendet. Auffällig ist einer der Thioether-Substituenten: Der Naphthyl-Rest am Si-Atom weist einen signifikant größeren Torsionswinkel als die anderen auf. Zusätzlich knickt die C<sub>3</sub>–Si-Bindung leicht aus der Ebene, die durch den Naphthyl-Substituenten aufgespannt wird. Um zu prüfen, ob es sich dabei um Packungseffekte oder ein systematisches Phänomen handelte, wurde eine zweite Festkörperstruktur von **128** aufgenommen. Die zweite Struktur wurde durch Kristallisation aus Diethylether bei Raumtemperatur erhalten. In **Abbildung 4-12** sind für beide Festkörperstrukturen eine Darstellung des



**Abbildung 4-12:** Darstellung der abknickenden Naphthyl-Substituenten. Winkel [°] (links): S1–C<sup>i</sup>–C<sup>o</sup>–C<sup>m</sup> 173.0(2), S2–C<sup>i</sup>–C<sup>o</sup>–C<sup>m</sup> 179.1(2), S3–C<sup>i</sup>–C<sup>o</sup>–C<sup>m</sup> 179.2(2); (rechts) S1–C<sup>i</sup>–C<sup>o</sup>–C<sup>m</sup> 173.0(2), S2–C<sup>i</sup>–C<sup>o</sup>–C<sup>m</sup> 179.1(2), S3–C<sup>i</sup>–C<sup>o</sup>–C<sup>m</sup> 179.3(2).

abknickenden Substituenten zu sehen. Für beide Strukturen wurden dieselben Winkel beobachtet. Die S–C-Bindung eines Thioether-Substituenten knickt mit  $173.0(2)^\circ$  aus der Ebene des aromatischen Rings. Verglichen dazu liegen die anderen Schwefel-Atome mit  $179.1(2)^\circ$  und  $179.2(2)^\circ$  in der Ebene. Ein vergleichbarer Effekt war für **118** und **126** nicht zu beobachten. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-3 in Abschnitt 8.2.2 zusammengefasst.

Das Abknicken eines aromatischen Substituenten konnte für lithiierte Phenylsilane beobachtet und erklärt werden. Das freie Elektronenpaar am negativ geladenen Silicium-Atom befindet sich in einem Orbital mit hohem s-Charakter. Durch die räumliche Ausdehnung des s-Orbitals kommt es zu repulsiven Wechselwirkungen mit der  $\pi$ -Elektronendichte des aromatischen Rings. Durch ein Abknicken des Phenyl-Rings werden die Grenzorbitale des Substituenten deformiert und die Interaktion minimiert (vgl. Abbildung 4-13). Diese Wechselwirkung von Orbitalen wird als *Pauli-Repulsion* bezeichnet.<sup>[85]</sup>

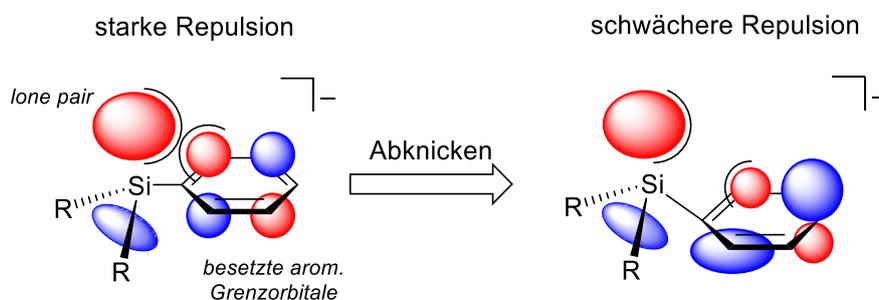


Abbildung 4-13: Darstellung der *Pauli-Repulsion*.<sup>[85]</sup>

Um zu überprüfen, ob das Abknicken in **128** auf diesen Effekt zurückzuführen ist, wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Die Molekülstruktur des Liganden wurde modelliert und auf dem [Mo62X/6-311+G(d)]-Niveau geometrieoptimiert. In keiner der erhaltenen Strukturen konnte ein vergleichbares Abknicken beobachtet werden. Da die Berechnungen in der Gasphase durchgeführt werden und keine vergleichbare Geometrien eingenommen werden, ist die Erklärung, dass es sich um Packungseffekte im Kristall handelt wahrscheinlicher als eine *Pauli-Repulsion*.

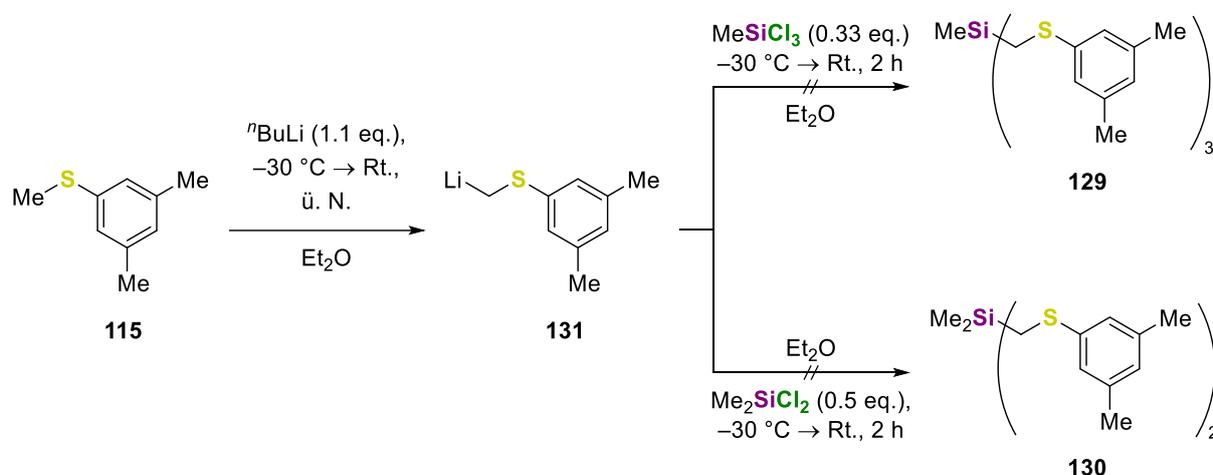
### (4-Fluorphenyl)methylsulfan

Auf Grund der Tatsache, dass 4-Fluorthiophenol (**121**) nicht methyliert werden konnte, konnte der Synthesewege über eine Deprotonierung nicht überprüft werden. Wahrscheinlicher wäre es, dass es durch den Fluor-Substituenten zu einer Deprotonierung am aromatischen Ring kommt, wie es quantenchemischen Berechnungen nahelegen. Ausgeschlossen ist nicht, dass es dann zu Nebenreaktionen kommt, die die Synthese eines entsprechen Liganden verhindern.

(3,5-Dimethylphenyl)methylsulfan

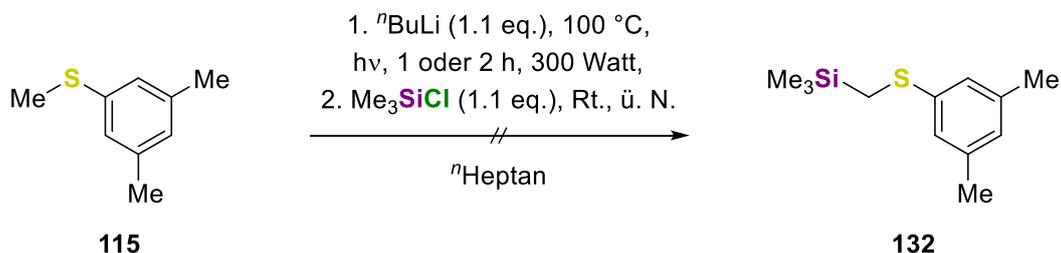
Die letzten beiden Arylmethylsulfane **115** und **116** wurden im Rahmen eines angeleiteten Praktikums zusammen mit *Jan Frederik Wappelhorst* untersucht.

Die tri- und der bidentate Liganden **129** und **130** wurden versucht über die bereits beschriebene Methode zu synthetisieren: Eine α-Deprotonierung durch <sup>n</sup>Butyllithium in Diethylether über Nacht gefolgt von einer elektrophilen Substitution mit einem entsprechenden Chlorsilan bei -30 °C (vgl. Schema 4-10). GC/EI-MS-Analysen des Rohproduktgemisches ergaben jedoch, dass der Hauptbestandteil nicht-reagiertes Edukt war. In beiden Reaktionen bildeten sich zudem nicht-identifizierbare Nebenprodukte.



Schema 4-10: Syntheseversuche für **129** und **130** über den Weg der α-Deprotonierung.

Es wurde zusammen mit den quantenchemischen Berechnungen vermutet, dass der erste Reaktionsschritt, der Schritt der α-Deprotonierung problematisch war. Daher wurde untersucht, ob eine Reaktionsführung unter Mikrowellenbestrahlung zielführend sei.



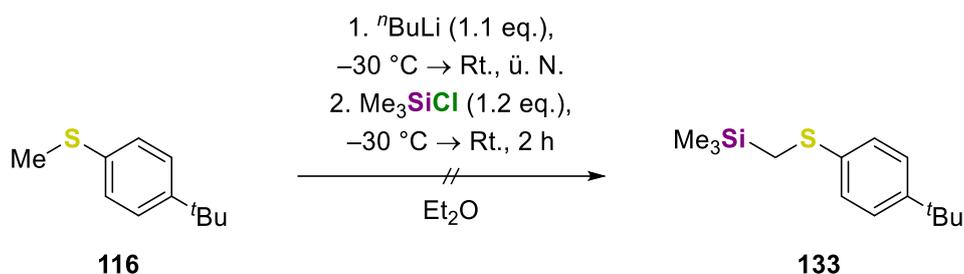
Schema 4-11: Mikrowellen-basierte Synthese des monodentaten Liganden **132**.

**115** wurde in <sup>n</sup>Heptan gelöst und mit <sup>n</sup>Butyllithium versetzt. <sup>n</sup>Heptan wurde als Lösungsmittel gewählt, da es durch das geringe Dipolmoment zusammen mit dem hohen Siedepunkt kontinuierlich mit maximaler Leistung bestrahlt werden kann. Es wurden zwei Versuche unternommen, die entweder eine oder zwei Stunden deprotoniert wurden. Nach Bestrahlung wurden zu den Reaktionsgemischen Chlortrimethylsilan hinzugegeben und über Nacht gerührt.

Analysen der Produktgemisches mittels GC/EI-MS ergaben ausschließlich ein Signal für das Edukt **115**.

### [4-(*t*-Butyl)phenyl]methylsulfan

Als letztes wurde die Synthesemethode der  $\alpha$ -Deprotonierung für [4-(*t*-Butyl)phenyl]methylsulfan (**116**) getestet.



**Schema 4-12:** Synthesenversuch für **133** über den Weg der  $\alpha$ -Deprotonierung.

$n$ Butyllithium wurde zu einer Lösung von **116** in Diethylether gemäß Schema 4-12 gegeben und nach anfänglichem Rühren bei -30 °C über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am folgenden Tag wurde das Reaktionsgemisch mit Chlortrimethylsilan versetzt und nach insgesamt zwei Stunden Reaktionszeit mittels GC/EI-MS-Analysen untersucht. Analog zu **115** konnte nur ein Signal für das Edukt **116** beobachtet werden. Somit war die Synthesemethode der  $\alpha$ -Metallierung auch für **116** nicht zielführend.

Für die untersuchten Arylmethylsulfane **115**, **116** und **118** stellte sich heraus, dass eine  $\alpha$ -Deprotonierung durch  $n$ Butyllithium nur eingeschränkt zielführend war. Für **115** und **116** konnte kein Umsatz beobachtet werden. Für **118** konnte für den bidentaten Liganden **127** keine Ausbeute isoliert werden. Für die mono- und tridentaten Liganden **126** und **128** gelang die Synthese, wobei **126** nur in einer mäßigen Ausbeute erhalten werden konnte.

Insgesamt unterscheiden sich die untersuchten Arylmethylsulfane **115**, **116** und **118** deutlich in ihrem Reaktionsverhalten zu Thioanisol und Methyl(*p*tolyl)sulfan. Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Untersuchungen dahingehend unternommen, was anstelle der  $\alpha$ -Deprotonierung abläuft.

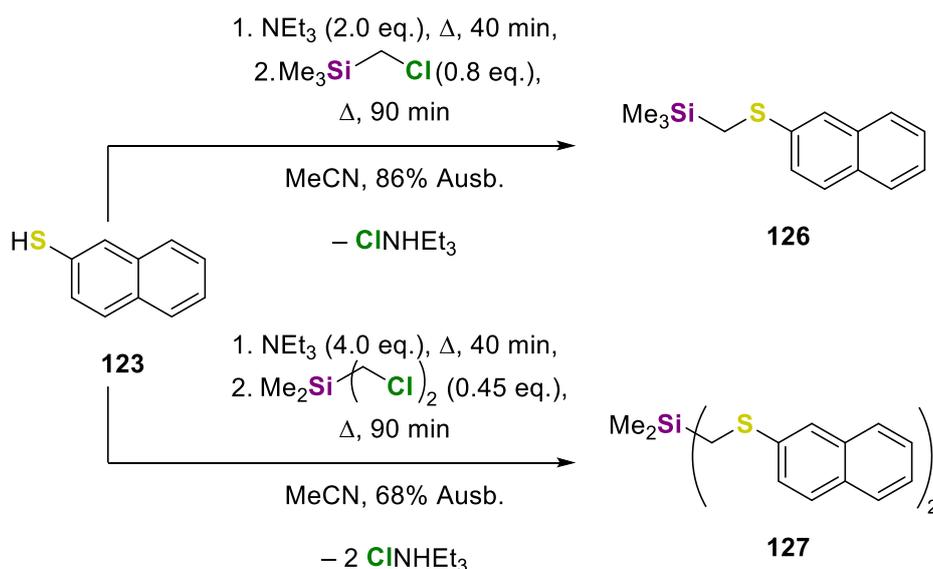
#### 4.6.2 Nucleophile Substitution an (Chlormethyl)silanen

Da für die meisten zuvor unternommenen Synthesen kein zufriedenstellendes Ergebnis erhalten werden konnte, wurde eine alternative Synthesemethode gesucht. Die Wahl fiel dabei auf die nucleophile Substitution an Chlormethyl-Substituenten. Ein Vorteil dabei ist es, dass die kommerziell erhältlichen Thiole nicht erst in die Arylmethylsulfane überführt werden müssen und

so ein Reaktionsschritt eingespart werden kann. Der Nachteil jedoch ist, dass über diesen Reaktionsweg keine tridentaten Liganden zugänglich sind. Das benötigte Tris(chlormethyl)methylsilan ist kommerziell nicht in synthetisch sinnvoller Menge erhältlich und die Synthese dessen ebenfalls nur begrenzt durchführbar.

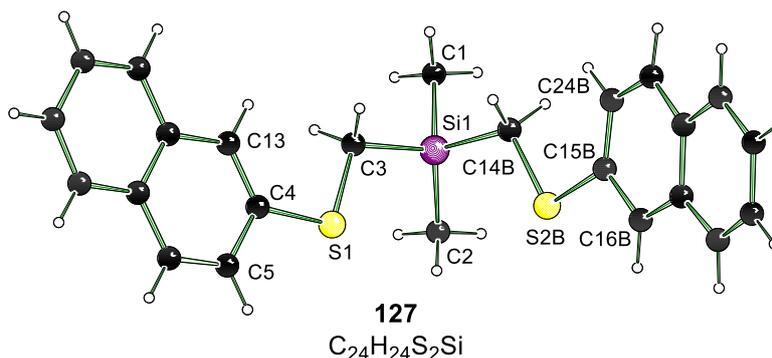
### Naphthalin-2-thiol

Im Rahmen der Bachelorarbeit von *Paul Erik Schneider* konnte die Substitution von Naphthalin-2-thiol (**123**) an (Chlormethyl)silanen durchgeführt werden.<sup>[43]</sup>



**Schema 4-13:** Synthese von **126** und **127** durch Chlormethyl-Substitution.

Naphthalin-2-thiol (**123**) wurde durch einen Überschuss Triethylamin in Acetonitril im Rückfluss deprotoniert. Anschließend wurde entweder (Chlormethyl)trimethylsilan (**134**) oder Bis(chlormethyl)dimethylsilan (**135**) hinzugegeben und für 90 Minuten weiter zum Reflux erhitzt. Das Nucleophil wurde dabei im leichten Überschuss eingesetzt um die potentielle Disulfidbildung zu kompensieren. Lediglich im Rohproduktgemisch von **127** war diese in einem geringen Ausmaß zu beobachten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zur Reaktionslösung VE-Wasser hinzugegeben um alle reaktiven Spezies zu neutralisieren. Acetonitril und Wasser sind miteinander mischbar, sodass eine Extraktion mit Dichlormethan erfolgte. **126** konnte nach Aufreinigung in einer Ausbeute von 86% erhalten werden, was ungefähr eine 2.5-fache Steigerung verglichen zum Weg der  $\alpha$ -Deprotonierung darstellte. **127** konnte nach Aufreinigung mit einer Ausbeute von 68% als kristalliner Feststoff erstmals erhalten werden.

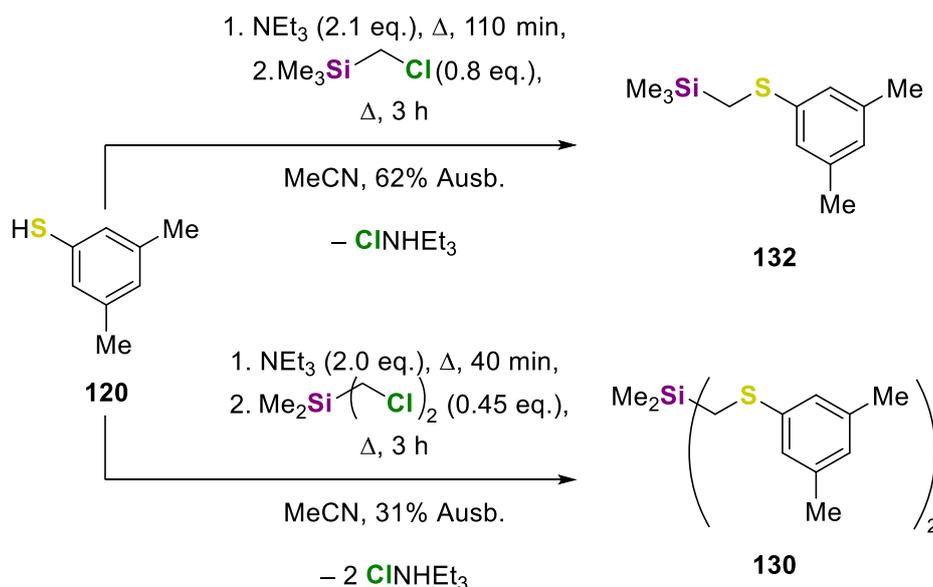


**Abbildung 4-14:** Verkürztes Nummerierungsschema und Molekülstruktur im Festkörper von **127**. Die Fehlordnung des einen Thioether-Substituenten ist der aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**127** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus Diethylether als farblose Plättchen. Der in Abbildung 4-14 auf der rechten Seite stehende Thioether-Substituent zeigt eine Fehlordnung. Beide Positionen sind um  $180^\circ$  gegeneinander verdreht, sodass beide Substituenten in derselben Ebene liegen. Die dargestellte Position weist eine Besetzungswahrscheinlichkeit von  $60.9(3)\%$  auf. Die Qualität des aufgenommenen Datensatz ist, vermutlich durch die Fehlordnung, von zu geringer Qualität um eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel zuzulassen. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-3 in Abschnitt 8.2.2 zusammengefasst.

### 3,5-Dimethylthiophenol

Die Synthesen von **130** und **132**, unter Verwendung von 3,5-Dimethylthiophenol (**120**) als Edukt verliefen äquivalent zu den Synthesen zuvor.



**Schema 4-14:** Synthese von **130** und **132** durch Chlormethyl-Substitution.

**120** wurde erneut im Überschuss eingesetzt um eine Disulfidbildung zu kompensieren, welche in beiden Rohproduktgemischen mittels GC/EI-MS nachgewiesen werden konnte. Während in

der Synthese von **132** nur ein sehr geringer Anteil von **136** gebildet wurden, war der Anteil im Produktgemisch von **130** signifikant größer. In Abbildung 4-15 ist das Chromatogramm aus der GC/EI-MS Analyse des Rohproduktgemisches von **130** dargestellt.

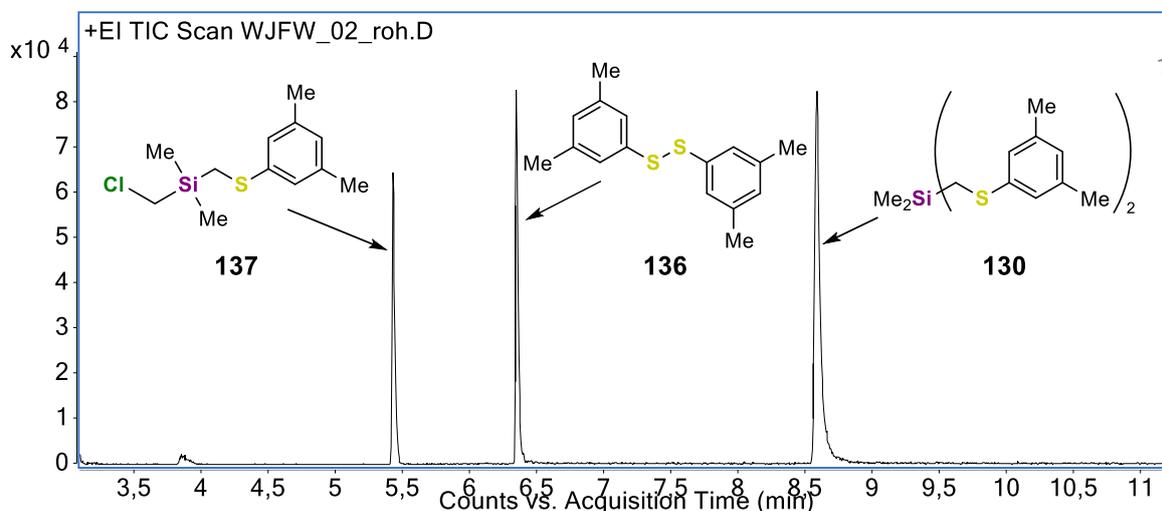
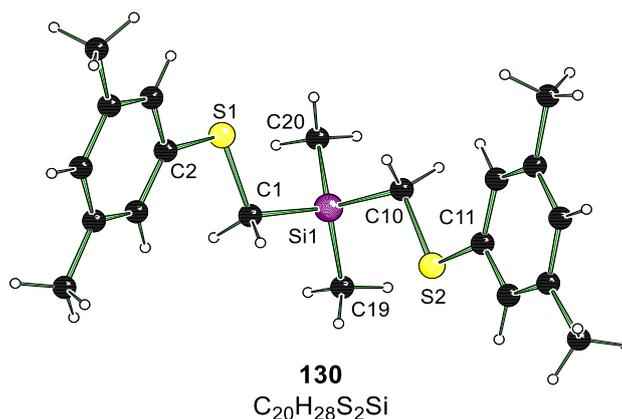


Abbildung 4-15: Chromatogramm aus der GC/EI-MS Analyse des Rohproduktgemisches von **130**.

Im Chromatogramm waren Signale für das gewünschte Produkt **130** und **136** als Nebenprodukt zu beobachten. Beide Signale sind gleich intensiv, sodass in erster Näherung beide in vergleichbarer Menge vorlagen. Dadurch, dass so große Mengen Disulfid entstanden, war nicht ausreichend Edukt für die nucleophile Substitution am Bis(chlormethyl)silan **135** vorhanden, sodass zusätzlich ein intensives Signal für das monosubstituierte Silan **137** enthalten war. Durch die Bildung vom Disulfid wurde die Ausbeute der Synthese maßgeblich verschlechtert. Während **132** mit einer Ausbeute von 62% erhalten wurde, wurde für **130** eine Ausbeute von 31% erzielt. Bemerkenswert ist, dass der Deprotonierungsschritt des Thiols während der Synthese von **132** mehr als doppelt so lang zum Rückfluss erhitzt wurde als für **130**. Erwartungsgemäß sollte der Hauptanteil der Disulfidbildung während dieses Reaktionsschrittes ablaufen. Dennoch wurde in der Reaktion mehr Disulfid **136** gebildet, die eine kürzere Zeit für den Schritt der Deprotonierung verwendete.

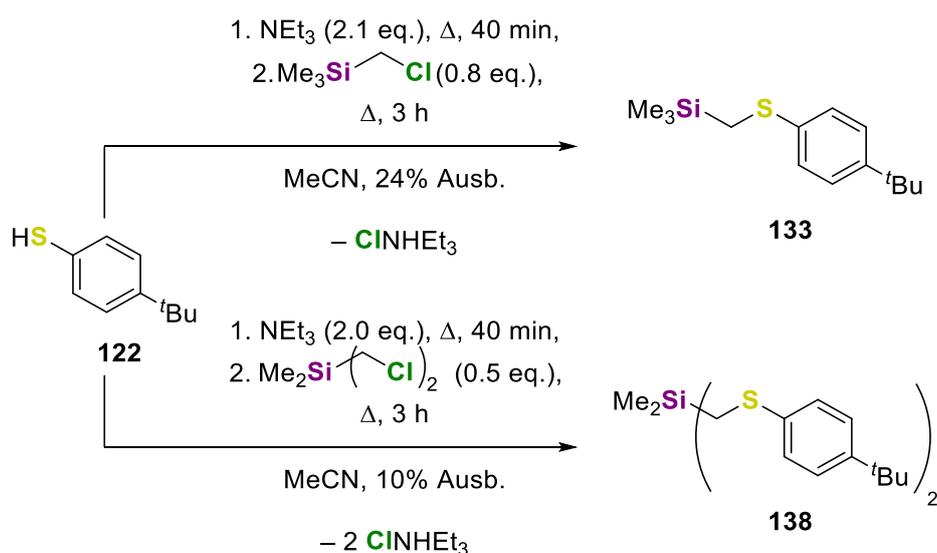
Durch die nucleophile Substitution an (Chlormethyl)silanen war es möglich **132** und **130** erstmals zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren. Die vollständige Charakterisierung erfolgte dabei über GC/EI-MS, Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie (s. Abschnitt 7.2.5.2). Für **130** gelang es zusätzlich eine Molekülstruktur im Festkörper aufzuklären. In Abbildung 4-16 ist diese dargestellt.



**Abbildung 4-16:** Verkürztes Nummerierungsschema und Molekülstruktur im Festkörper von **130**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.8877(12), Si1–C10 1.8916(12), Si1–C19 1.8565(12), Si1–C20 1.8626(13), Si1–C1 1.8056(12), S1–C2 1.7709(12), S2–C10 1.8010(12), S2–C11 1.7660(12), C1–Si1–C10 107.08(5), C19–Si1–C20 111.94(6).

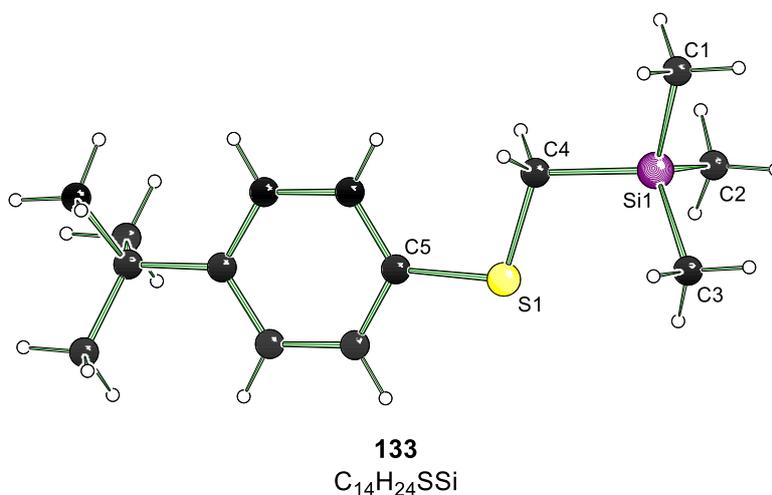
**130** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  bei 0 °C aus Acetonitril in Form von farblosen Plättchen. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein vollständiges Molekül von **130**. Anders als das Naphth-2-yl-substituierte Analogon **127** liegt keine Fehlordnung in der Struktur von **130** vor. Am Silicium-Atom liegt eine verzerrt tetraedrische Geometrie vor, in der der C–Si–C-Winkel eingeschlossen von den Methyl-Gruppen mit 111.94(6)° größer ist als der von den Thioether-Substituenten eingeschlossene Winkel mit 107.08(5)°. Die Si–C-Bindungslängen der Methyl-Substituenten sind zudem signifikant kürzer als die Si–C-Bindungen der Thioether (Si1–C19 1.8565(12) und Si1–C20 1.8626(13) gegenüber Si1–C1 1.8877(12) und Si1–C10 1.8916(12) Å). Insgesamt zeigt die Struktur von **130** gute Übereinstimmung mit anderen α-Silylthioether, wie beispielsweise **126**. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-4 in Abschnitt 8.2.3 zusammengefasst.

#### 4-<sup>t</sup>Butylthiophenol



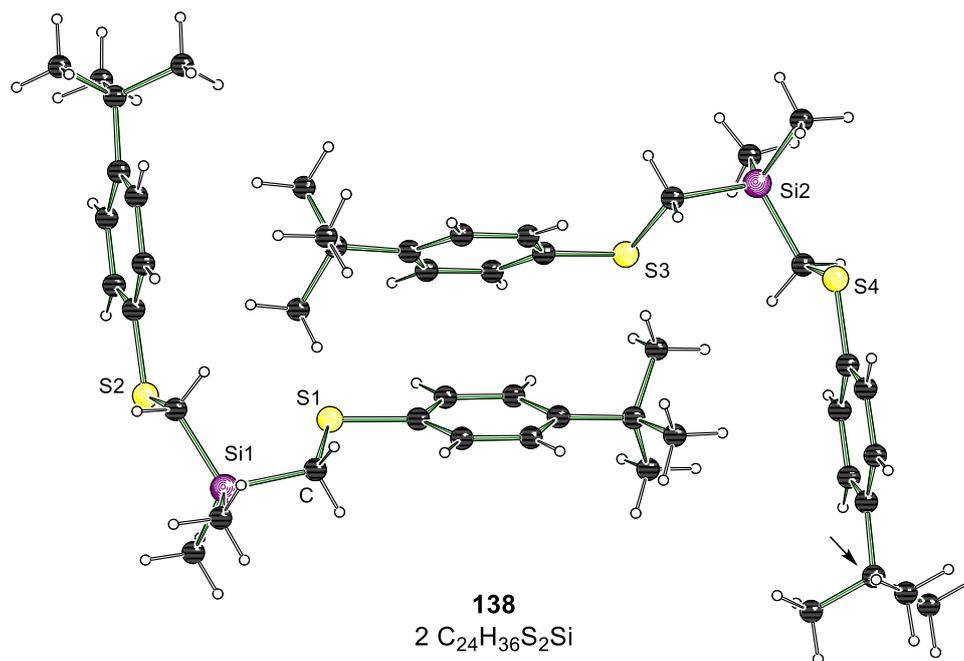
**Schema 4-15:** Synthese von **133** und **138** durch Chlormethyl-Substitution.

Als Letztes wurden die 4-<sup>t</sup>Butylthiophenol-substituierten Liganden **133** und **138** gemäß Schema 4-15 synthetisiert. Wieder war es für beide Verbindungen nicht möglich, diese durch eine metallorganische Reaktionsführung über eine  $\alpha$ -Deprotonierung darzustellen. Beide Liganden konnten in verhältnismäßig geringen Ausbeuten (24% **133** und 10% **138**) erhalten werden. Die Reaktion wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur einmal durchgeführt und die erhaltene Menge war ausreichend für die anschließenden Untersuchungen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit könnten die Ausbeuten durch Optimierungen des Synthesewegs (Zeit der Deprotonierung, Deprotonierungsreagenz, Temperatur, Lösungsmittel, etc.) und vor allem der Aufreinigung (Destillation, Säulenchromatographie, Umkristallisation) gesteigert werden.



**Abbildung 4-17:** Verkürztes Nummerierungsschema und Molekülstruktur im Festkörper von **133**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-C1 1.8647(9), Si1-C2 1.8630(9), Si1-C3 1.8653(9), Si1-C4 1.8966(8), Si-C4 1.7974(8), Si-C5 1.7643(7), C1-Si1-C3 111.80(4), C2-Si1-C4 108.86(4).

**133** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  bei Raumtemperatur aus der Reinsubstanz in Form von farblosen Nadeln. In der asymmetrischen Einheit ist ein vollständiges Molekül von **133** enthalten, welches keinerlei Fehlordnung aufweist. Am Silicium-Atom liegt eine verzerrt tetraedrische Geometrie vor. Die Si1-C4-Bindung ist mit 1.8966(8) Å signifikant länger als die der Methyl-Gruppen. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-4 in Abschnitt 8.2.3 zusammengefasst.



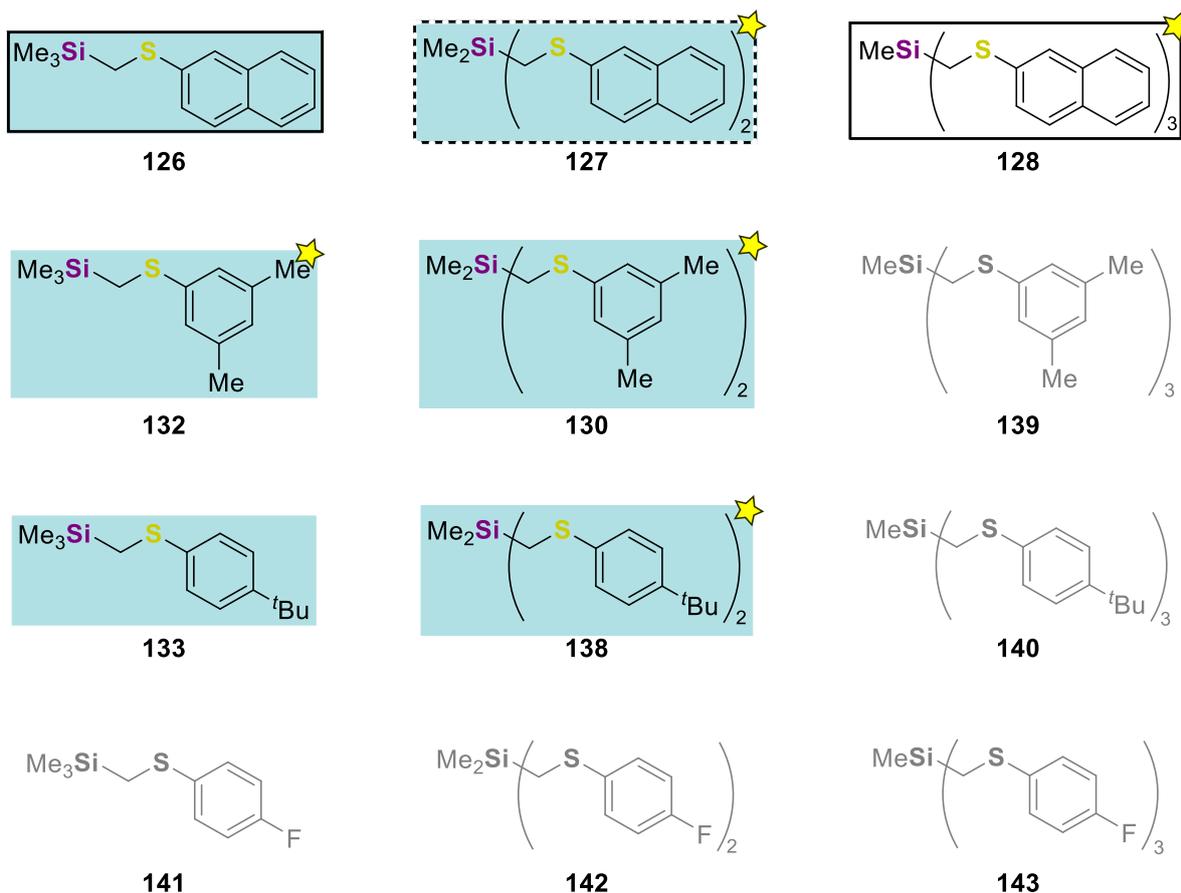
**Abbildung 4-18:** Verkürztes Nummerierungsschema und Molekülstruktur im Festkörper von **138**. Fehlordnung der gekennzeichneten 'Butyl-Gruppe ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Bindungslängen und -winkel können auf Grund der geringen Qualität des Datensatzes nicht diskutiert werden.

**138** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/c$  bei  $0^\circ\text{C}$  aus Acetonitril in Form von farblosen Plättchen. Die asymmetrische Einheit beinhaltet zwei unabhängige Moleküle von **138**, wobei eins eine Fehlordnung in einer 'Butyl-Gruppe aufweist (in Abbildung 4-18 mit einem Pfeil markiert). Die beiden Moleküle gehen dabei keine  $\pi$ -Wechselwirkungen ein, da die übereinanderstehenden Phenyl-Ringe zueinander verkippt sind. Auf Grund der geringen Qualität des aufgenommenen Datensatzes ist eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel nicht möglich. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-4 in Abschnitt 8.2.3 zusammengefasst.

#### 4.6.3 Zwischenfazit Liganden Synthese

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen sieben der zwölf angestrebten Liganden erfolgreich zu synthetisieren. Für die Thionaphth-2-yl-substituierte Ligandklasse war es als einzige möglich die vollständige Reihe von mono-, bi- und tridentaten Liganden zu synthetisieren. Zudem war es für sie als einzige möglich einen Zugang über eine  $\alpha$ -Deprotonierung zu erhalten, für **128** war dies sogar die einzige Darstellungsmöglichkeit. Über eine nucleophile Substitution an Chlormethyl-Substituenten konnte erfolgreich ein alternativer Syntheseweg gefunden werden. Für die meisten Liganden war es so überhaupt erst möglich sie herzustellen. In Abbildung 4-19 ist eine Übersicht der synthetisierten Liganden zu finden.

## α-Silylthioether



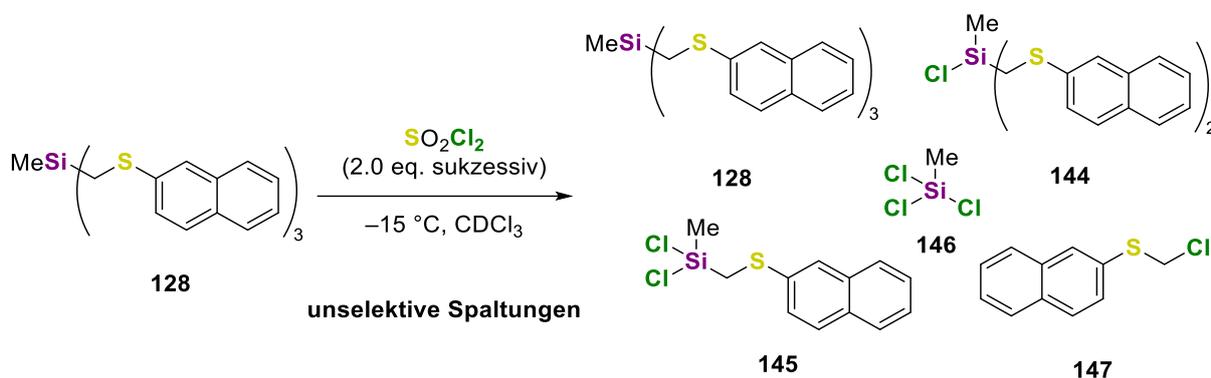
**Abbildung 4-19:** Übersicht der Liganden. Mit schwarzem Kasten konnten über eine α-Deprotonierung des entsprechenden Arylmethylsulfane synthetisiert werden. Blau hinterlegt konnten über eine nucleophile Substitution an (Chlormethyl)silanen dargestellt werden. Mit Stern markierte konnten erstmals synthetisiert und charakterisiert werden. Die ausgegrauten Liganden **139–143** konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht erhalten werden.

Verbindungen **127**, **128**, **130**, **132** und **138** konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Diese erfolgte dabei über GC/EI-MS, Elementaranalyse und multinuklearer NMR-Spektroskopie. Für **126–128**, **130**, **133** und **138** war es zudem möglich eine Molekülstruktur im Festkörper zu erhalten.

**133** ist bereits literaturbekannt, jedoch fehlt eine Charakterisierung.<sup>[86]</sup> Da es über einen in der Literatur beschriebenen Syntheseweg,<sup>[87]</sup> zum Zweck als Edukt eingesetzt zu werden, synthetisiert wurde, sind keine experimentellen Daten bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit konnten diese, zusammen mit einer Molekülstruktur im Festkörper erbracht werden. Das gleiche trifft auf **126** zu: Naphthalin-2-thiol wurde durch eine Reaktion mit Trimethyl(iodmethyl)silan in den Thioether **126** überführt und anschließend in das Sulfonyl-Derivat oxidiert.<sup>[88]</sup> Eine Charakterisierung von **126** als Intermediat ist in der Literatur nicht gegeben. Diese konnte im Rahmen der Bachelorarbeit von *Paul Erik Schneider* durchgeführt werden.<sup>[43]</sup>

#### 4.7 Element-Kohlenstoff-Bindungsspaltung durch Sulfurylchlorid

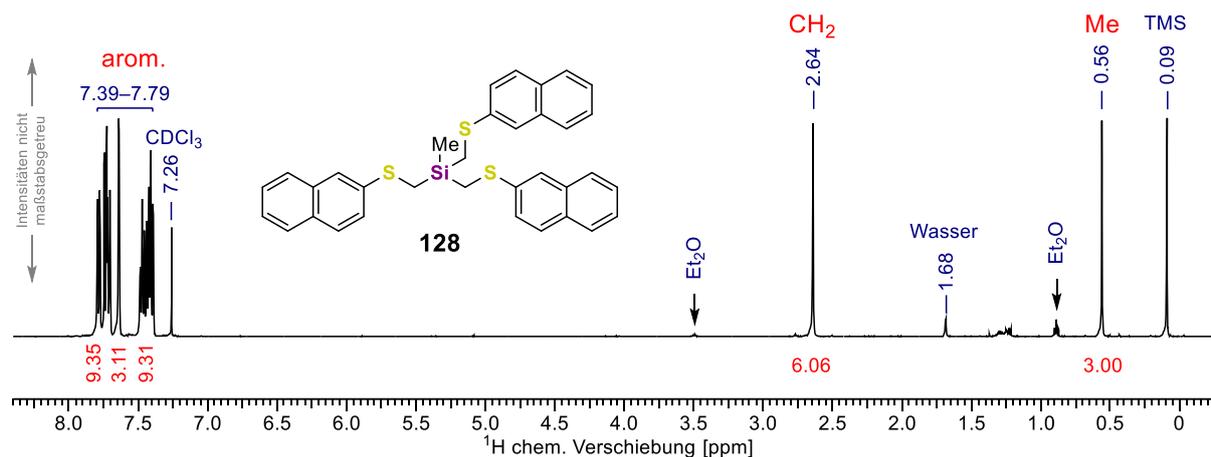
In der Synthese des Germanium-Vinyl Liganden **8o** (s. Abschnitt 3.4.3) wurde am Tetrakisthioether **9i** eine Germanium-Kohlenstoff-Bindungsspaltung durch Sulfurylchlorid verwendet um *in situ* eine Ge-Cl-Bindung herzustellen. Diese Reaktivität wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von *Paul Erik Schneider* anhand der Spaltungsreaktion von **128**, in Form einer NMR-Titration näher untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Sulfurylchlorid induzierte Si-C-Spaltung unter den untersuchten Bedingungen unselektiv verläuft. Bereits bei der Zugabe von 0.5 eq. Sulfurylchlorid war ein Produktgemisch aus den in Schema 4-16 gezeigten Verbindungen **128**, **144-147** zu beobachten. Die Ausführungen dieses Kapitels wurden in großen Teilen übernommen.<sup>[43]</sup>



**Schema 4-16:** Spaltungsreaktion von **128** untersucht über eine NMR-Titration.

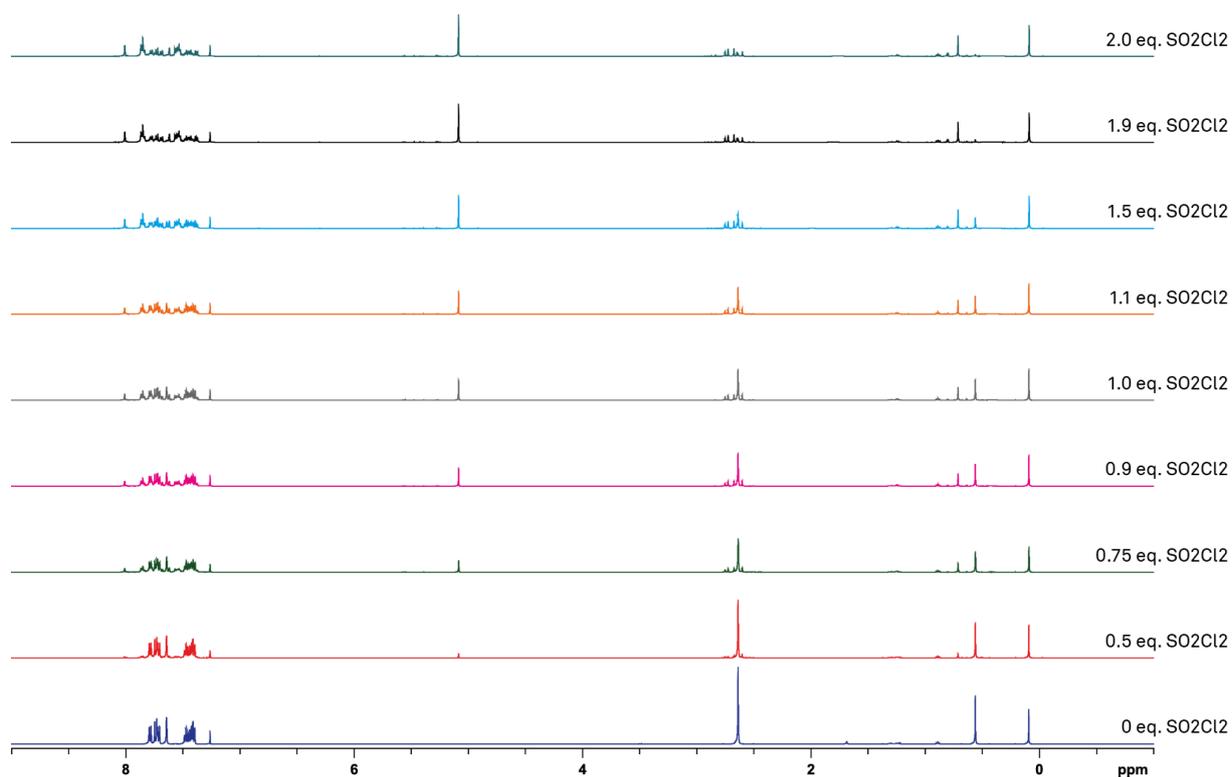
**128** wurde in Chloroform-*d* gelöst und ein <sup>1</sup>H-Referenzspektrum bei -15 °C aufgenommen. In Abbildung 4-20 ist das erhaltene Spektrum dargestellt. Experimentelle Details sind in Abschnitt 7.4.1 zu finden. Im Spektrum war ein Singulett für das deuterierte Lösungsmittel bei 7.26 ppm enthalten, zusammen mit Signalen für Tetramethylsilan (0.09 ppm) und Wasser (1.68 ppm). Des Weiteren waren ein Triplett bei 0.89 ppm und ein Quartett bei 3.49 ppm zu beobachten, die durch geringe Mengen von Diethylether verursacht wurden. Ursprung des Diethylethers war eine vorangegangene Umkristallisation des Liganden. Signale von **128** waren ein Singulett bei 0.56 ppm, verursacht durch die Methyl-Gruppe und welches als Integralreferenz verwendet wurde, ein Singulett bei 2.64 ppm mit einem Integralwert von sechs Protonen, erzeugt durch die Methylen-Gruppen der Thioether-Substituenten und drei Multipletts im Bereich von 7.39–7.79 ppm mit einer Integralsumme von 21 Protonen, welche den aromatischen Wasserstoff-Atomen zugeordnet wurden. Eine eindeutige Zuordnung der aromatischen Signale wurde nicht durchgeführt.<sup>[43]</sup>

## $\alpha$ -Silylthioether



**Abbildung 4-20:** <sup>1</sup>H-Referenzspektrum von **128** bei  $-15$  °C. Die Intensitäten der Signale sind nicht maßstabsgetreu. Die roten Zahlen geben den Integralwert des Signals an.

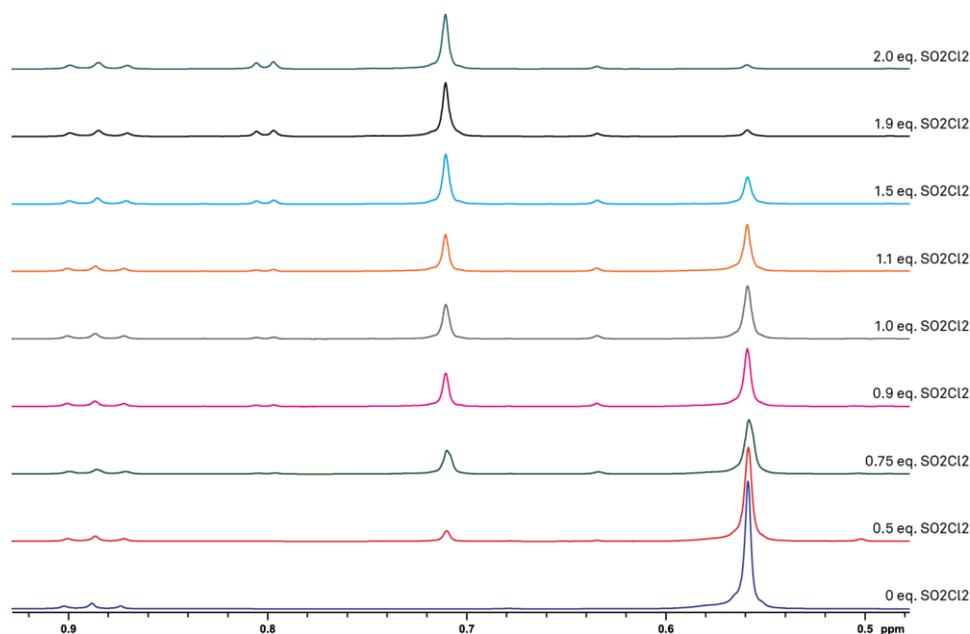
Anschließend wurde die Probe schrittweise mit Sulfurylchlorid versetzt, bis insgesamt 2.0 Äquivalenten zugegeben worden waren. Während Zugabe, Reaktion und Messung wurde die Probe auf ungefähr  $-15$  °C temperiert. Nach jeder Zugabe wurde ein <sup>1</sup>H-Spektrum aufgenommen. In **Abbildung 4-21** sind die aufgenommenen Spektren über den Verlauf der NMR-Titration dargestellt.



**Abbildung 4-21:** Titrationsverlauf der Spaltungsreaktion von **128** und Sulfurylchlorid bei  $-15$  °C. <sup>1</sup>H-Spektren, 500 MHz, in CDCl<sub>3</sub>. Vollständige Darstellung der NMR-Spektren.

Es fiel auf, dass mit steigender Sulfurylchlorid-Zugabe ein neues Signal bei 5.08 ppm erschien und im Laufe der Titration größer wurde. Das definierte Singulett der Methylen-Gruppen bei

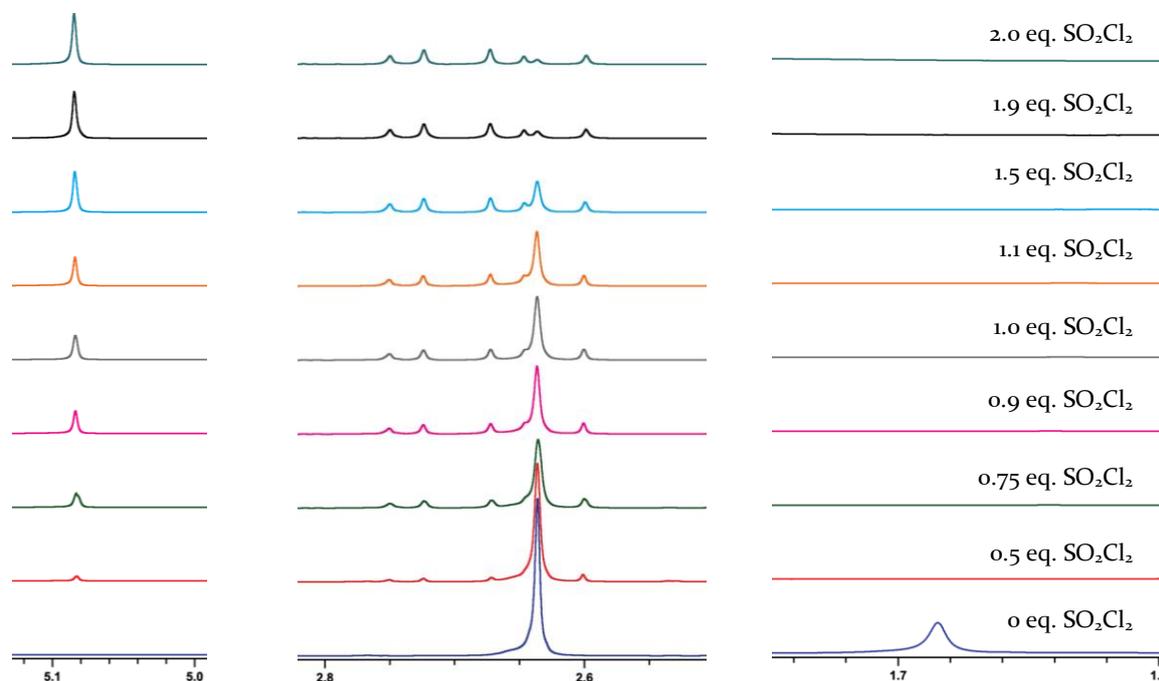
2.64 ppm im Referenzspektrum (dunkelblau, 0 eq.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) spaltete mit steigender Sulfurylchlorid-Menge in mehrere Signale auf. Das definierte Singulett der Methyl-Gruppe (0.56 ppm) spaltete sich ebenfalls in mehrere tieffeldverschobene Signale auf. Die Veränderungen sollen im Folgenden anhand von vergrößerten Ausschnitten der NMR-Spektren genauer diskutiert werden.<sup>[43]</sup>



**Abbildung 4-22:** Titrationsverlauf der Spaltungsreaktion von **128** und Sulfurylchlorid bei  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$ -Spektren, 500 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ . Vollständige Dargestellt ist ein Ausschnitt von 0.50–0.90 ppm.

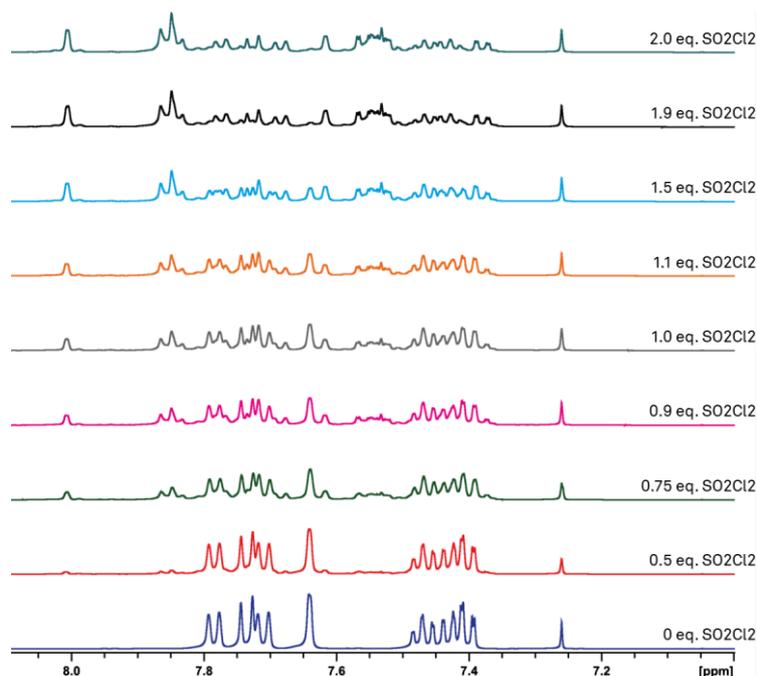
Abbildung 4-22 zeigt einen Ausschnitt von 0.50 bis 0.90 ppm. Darin sind bei 0 eq. Sulfurylchlorid zwei Signale zu erkennen: Eines davon ist das Singulett der Methyl-Gruppe des Edukts **128** mit einer chemischen Verschiebung von 0.56 ppm. Das andere Signal ist ein Triplett mit geringer Intensität bei 0.89 ppm, welches den Methyl-Gruppen vom Diethylether zugeordnet wurde. Während des Experiments blieb das Signal des Diethylethers unverändert. Das ursprüngliche Singulett der Methyl-Gruppe wurde kleiner, verschwand aber nicht ganz. Im Verlauf der Titration erschienen neue Signale und nahmen an Intensität zu. Nach der Zugabe von 2.0 eq Sulfurylchlorid waren drei neue Signale bei 0.64, 0.71 und 0.80 ppm zu sehen. Das Integral vom Signal bei 0.71 ppm war am Ende am größten. Beim Signal bei 0.80 ppm könnte es sich um ein Dublett oder um zwei nicht Basislinien getrennte Singuletts handeln.<sup>[43]</sup>

In Abbildung 4-23 sind die drei Ausschnitte 5.0–5.1 ppm (links), 2.6–2.8 ppm (mittig) und 1.6–1.7 ppm (rechts) gezeigt. Im rechten Ausschnitt ist im Referenz-Spektrum ein breites Signal bei 1.68 ppm zu sehen. Dieses Signal wurde im Vorfeld dem Wasser im deuterierten Chloroform zugeordnet, welches nach der Zugabe der ersten 0.5 eq. Sulfurylchlorid vollständig verschwand.



**Abbildung 4-23:** Titrationsverlauf der Spaltungsreaktion von **128** und Sulfurylchlorid bei  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$ -Spektren, 500 MHz in  $\text{CDCl}_3$ . Dargestellt sind die Ausschnitte links: um 5.0–5.1 ppm, mittig: von 2.6–2.8 ppm, rechts: 1.6–1.7 ppm.

Im mittleren Ausschnitt ist vor der Zugabe von Sulfurylchlorid ein einzelnes Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 2.64 ppm zu erkennen, welches der  $\text{CH}_2$ -Gruppen von **128** zugeordnet wurde. Das Integral dieses Signals wurde im Verlauf der Titration immer kleiner, verschwand aber nicht vollständig. Mit fortlaufender Sulfurylchlorid-Zugabe erschienen in diesem Bereich neue Signale. Der Grund für die Entstehung der neuen Signale wird weiter unten diskutiert. Im linken Ausschnitt war vor der Zugabe von Sulfurylchlorid kein Signal zu detektieren. Ab der ersten Zugabe kommt ein neues definiertes Singulett bei 5.08 ppm hinzu, welches im Verlauf der Titration immer größer wurde.<sup>[43]</sup>



**Abbildung 4-24:** Titrationsverlauf der Spaltungsreaktion von **128** und Sulfurylchlorid bei  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$ -Spektrern, 500 MHz in  $\text{CDCl}_3$ . Dargestellt ist der Ausschnitt von 7.1–8.0 ppm.

In Abbildung 4-24 ist der aromatische Bereich des NMR-Spektrums gezeigt. Bei 7.26 ppm ist das Lösemittelsignal des deuterierten Chloroforms basisliniengetrengt zu sehen. Dieses veränderte sich im gesamten Verlauf der Titration nicht. Vor der Zugabe von Sulfurylchlorid war der aromatische Bereich in drei Multipllett-Gruppen geteilt. Im Verlauf der Titration kamen eine Vielzahl an neuen Signalen hinzu, wobei die Auflösung der Multipllett-Strukturen immer undefinierter wurden.<sup>[43]</sup>

Das bei 5.08 ppm neu hinzukommende Signal wurde mit hoher Wahrscheinlichkeit durch das (Chlormethyl)(naphth-2-yl)sulfan (**147**) verursacht, welches im Zuge der Abspaltung entstand. Das vollständige Verschwinden des Wassersignales bei 0.56 ppm nach der ersten Zugabe ließ drauf schließen, dass das Sulfurylchlorid zuerst mit dem verbleibenden Wasser abreagierte, bevor es eine Bindungsspaltungen einging. Dies führte dazu, dass nicht die vollständige Menge des eingesetzten Sulfurylchlorids als Reagenz einer Abspaltungsreaktion reagierte. Dadurch, dass in Abbildung 4-23 mittig, ab der ersten Zugabe drei Signale zu erkennen waren kann vermutet werden, dass die Reaktion nicht selektiv abläuft. Zudem war das Signal der Methyl-Gruppe des Eduktes bei 0.56 ppm bis zum Schluss zu sehen. Durch diese beiden Beobachtungen ist zu vermuten, dass die in Abbildung 4-25 dargestellten Verbindungen bereits nach der ersten Zugabe von Sulfurylchlorid nebeneinander vorlagen.<sup>[43]</sup>

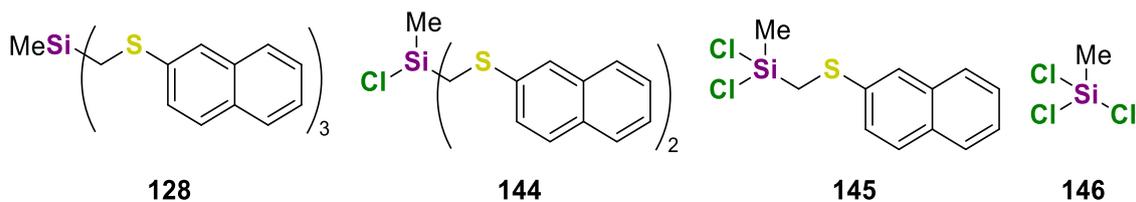


Abbildung 4-25: Lewis-Formeln der nebeneinander vorliegenden Spaltungsprodukte.

Die entstehenden Signale in Abbildung 4-23 mittig, sollen anhand des Spektrums nach der Zugabe von 2.0 Äquivalenten Sulfurylchlorid exemplarisch gedeutet werden. Abbildung 4-26 zeigt den relevanten Bereich.

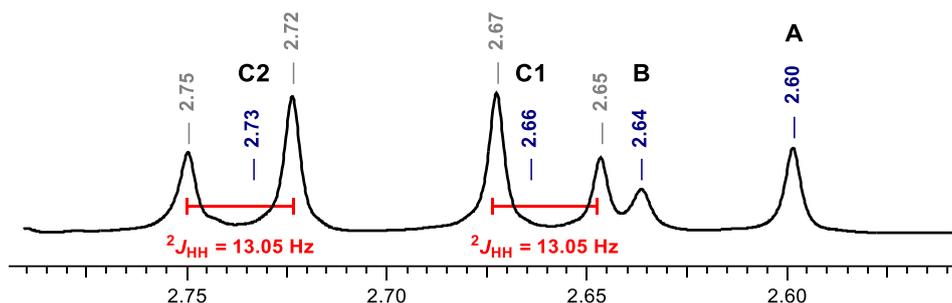


Abbildung 4-26: Spaltungsreaktion von **128** und 2.0 eq. Sulfurylchlorid bei  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H}$ -Spektrum, 500 MHz in  $\text{CDCl}_3$ . Dargestellt ist der Ausschnitt von 2.56–2.79 ppm.

Im Ausschnitt von 2.56–2.79 ppm sind vier Signale zu erkennen. Durch einen Vergleich mit dem Referenzspektrum konnte das Signal bei 2.64 ppm (B in Abbildung 4-26) dem verbliebenden Edukt **128** zugeordnet werden. Bei den beiden Dubletts C<sub>1</sub> (2.66 ppm) und C<sub>2</sub> (2.73 ppm) handelte es sich um ein AB-System. Dieses wurde durch die SiCH<sub>2</sub>S-Gruppe von **144** erzeugt, da bei dieser die beiden Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppe magnetisch nicht äquivalent sind. Die zum Chlorid-Substituenten zeigenden Protonen wiesen eine andere magnetische Umgebung auf, als die vom Chlorid weg zeigenden Protonen. Sie verursachten so eine geminale Kopplung über zwei Bindungen mit Kopplungskonstante von 13,05 Hz. Durch Ausschlussverfahren konnte das Signal mit einer chemischen Verschiebung von 2.60 ppm (A in Abbildung 4-26) Verbindung **145** zugeordnet werden.<sup>[43]</sup>

Würde die Abspaltung selektiv verlaufen, würde vor der Zugabe von Sulfurylchlorid für die CH<sub>2</sub>-Gruppen das Singulett B zu erkennen sein. Durch eine Zugabe von schrittweise 1.0 eq. müsste das Singulett schrittweise an Intensität verlieren und das Aufspaltungsmuster des AB-Systems (C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub>) proportional zunehmen. Bei 1.0 eq. müsste B vollständig verschwunden sein und C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub> als einziges Signal vorliegen. Durch eine weitere Zugabe müssten C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> wieder schrittweise abnehmen und das Singulett A proportional zunehmen, bis A bei 2.0 eq. Sulfurylchlorid als einziges Signal zu erkennen wäre. Ähnliche Beobachtungen müssten auch im Bereich der Methyl-Gruppen gemacht werden.<sup>[43]</sup>

Ein möglicher Weg die Selektivität zu steigern ist es die Reaktion bei tieferen Temperaturen durchzuführen, wie es bei der Synthese vom Germanium-Vinyl-Ligand getan wurde. Die Reaktion im Labor verlief nahe dem Gefrierpunkt vom Chloroform, welcher bei  $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$  liegt. Für eine

NMR-gestützte Untersuchung ist dies jedoch nicht durchführbar. Während der synthetischen Anwendung gab es keine Anzeichen von höheren Spaltungsprodukten oder deren Derivaten.

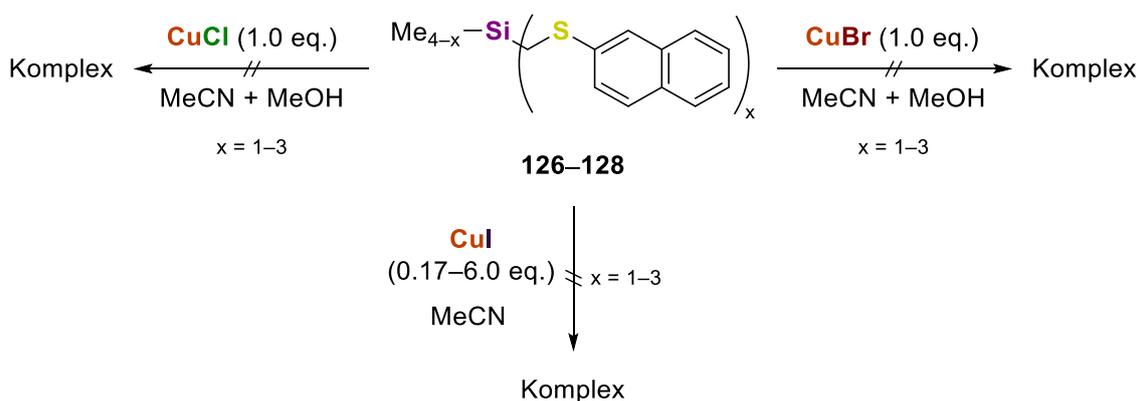
## 4.8 Übergangsmetall Komplexierungen

Nachdem die Liganden erfolgreich synthetisiert wurden, sollten sie in Komplexierungsexperimenten zusammen mit Übergangsmetallen eingesetzt werden.

### 4.8.1 Kupfer(I)-halogenide

#### 2-Thionaphthyl-substituierte Liganden

Die Ligand-Klasse der Thionaphthyl-substituierten Liganden **126–128** wurde im Zusammenhang der Kupfer(I)-halogenid Komplexierung am umfangreichsten untersucht. Diese Untersuchungen erfolgten im Rahmen der Bachelorarbeit von *Paul Erik Schneider*. In Schema 4-17 ist eine Zusammenfassung der unternommenen Versuche gegeben.



**Schema 4-17:** Unternommene Kupfer(I)-halogenid-Komplexierungen mit den Thionaphthyl-substituierten Liganden **126–128**.

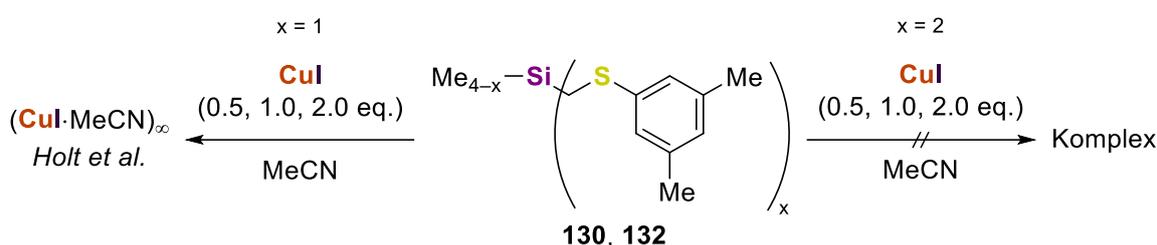
Die mono-, bi- und tridentaten Liganden **126–128** wurden mit Kupfer(I)-chlorid und -bromid in äquimolaren Verhältnissen in Acetonitril umgesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt, wobei eine Oxidation der Kupfer(I)-Spezies stattfand. Erkennbar war dies an der charakteristisch grün bzw. braun gefärbten Suspension am nächsten Tag. Es wurde versucht durch Zugabe von Methanol eine Reduktion der Kupfer(II)-Spezies zu bewirken, was kein Erfolg zeigte. Bei einer Wiederholung wurden der jeweilige Ligand und das Kupfer(I)-Salz in Acetonitril gelöst, dann mit Methanol versetzt und anschließend über Nacht gerührt. Wieder war eine Verfärbung der Lösung zu beobachten. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen war es somit nicht möglich mit den Liganden **126–128** Kupfer(I)-chlorid oder Kupfer(I)-bromid Komplexe zu erhalten. Prinzipiell wäre eine Wiederholung der Komplexierungen interessant, da das Hauptproblem die Oxidation der Kupfer(I)-Spezies war und so keine Rückschlüsse auf die Komplexbildung gemacht werden können.

Komplexierungen mit Kupfer(I)-iodid konnten auf Grund der fehlenden Oxidationsanfälligkeit der Kupfer(I)-Spezies umfangreicher durchgeführt werden. Die jeweiligen Liganden wurden mit

Kupfer(I)-iodid in Acetonitril gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Bei Verwendung von **126** und **127** wurden äquimolare Stoffmengenverhältnisse untersucht. Für **128** wurden neben einer äquimolaren Mischung (1:1) auch Komplezierungen mit drei- und sechsfachen Überschüssen beider Komponenten (1:3, 1:6, 3:1, 6:1) durchgeführt. Für keine Kombination konnte eine Komplexbildung beobachtet werden.

### 3,5-Dimethylthiophenyl-substituierte Liganden

Die 3,5-Dimethylthiophenyl-substituierte Liganden **130** und **132** wurden nur in Kupfer(I)-iodid Komplezierungen eingesetzt. Es wurden für beide Liganden äquimolare Stoffmengenverhältnisse, sowie ein doppelter Überschuss beider Komponenten gemäß Schema 4-18 untersucht.

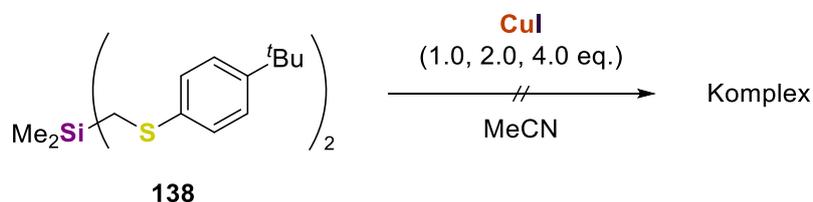


**Schema 4-18:** Unternommene Kupfer(I)-halogenid Komplezierungen mit den 3,5-Dimethylthiophenyl-substituierten Liganden **130** und **132**.

Die Komplezierungen des monodentaten Liganden **132** ergaben unabhängig vom eingesetzten Stoffmengenverhältnis das eindimensionale Kupfer(I)-iodid-Acetonitril Koordinationspolymer, welches von *Holt et al.* erstmals aufgeklärt wurde.<sup>[15a]</sup> Bei Verwendung von **130** konnte keine Komplexbildung beobachtet werden.

Aufgrund der Beobachtungen, die mit den 2-Thionaphthyl-substituierten Liganden **126–128** zusammen mit Kupfer(I)-chlorid und -bromid, sowie dem Komplezierungsverhalten von **130** und **132** mit Kupfer(I)-iodid gemacht wurden, wurden keine Untersuchungen mit Kupfer(I)-chlorid und -bromid durchgeführt.

### 4-<sup>t</sup>Butylthiophenyl-substituierte Liganden

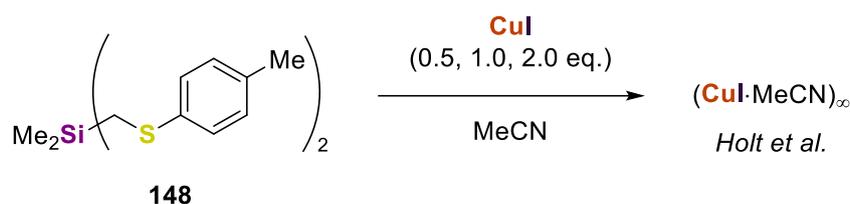


**Schema 4-19:** Unternommene Kupfer(I)-iodid Komplezierungen mit **138**.

**138** wurde mit Kupfer(I)-iodid in Stoffmengenverhältnisse von 1:1, 2:1 und 4:1 umgesetzt. Für keine Komplexbildung war eine Komplexbildung zu beobachten. Es wurde vermutet, dass der monodentate Ligand **138** sich ähnlich wie die zuvor untersuchten Liganden verhalten würde. Im Hinblick auf die geringe erhaltene Menge des Liganden wurden daher keine Untersuchungen in Bezug auf Kupfer(I)-halogenide unternommen.

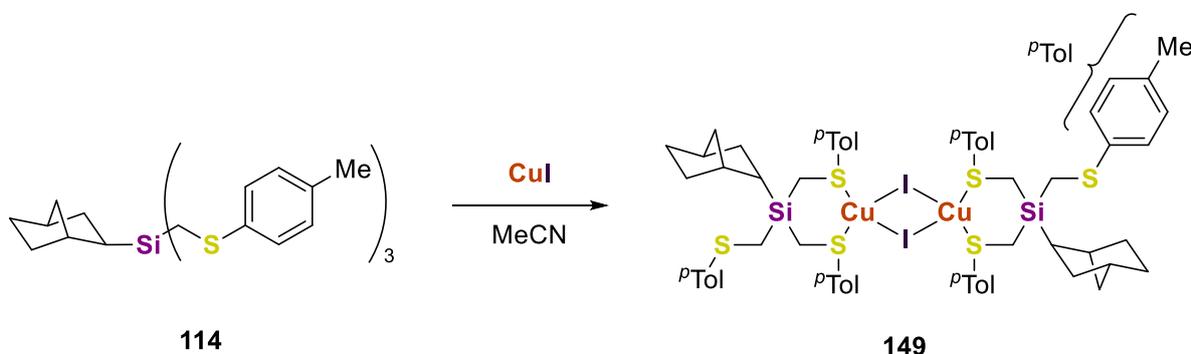
## Konzeptionelle Untersuchung

Keiner der synthetisierten  $\alpha$ -Silylthioether ging eine Koordination mit den Kupfer(I)-halogeniden ein. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die Donoreigenschaften der Thioether-Funktionen durch die Substituenten am aromatischen Ring soweit abgeschwächt werden, dass keine Komplexbildung stattfinden kann. Um dies zu überprüfen wurde der Ligand **148** mit Kupfer(I)-iodid gemäß Schema 4-20 umgesetzt. Wieder wurde nur das Kupfer(I)-iodid-Acetonitril Koordinationspolymer erhalten.<sup>[15a]</sup> Anpassungen, wie das Überschichten des Komplexmisches in Acetonitril mit *n*-Heptan zeigte keine Änderung.



**Schema 4-20:** Kupfer(I)-iodid Komplexierungen mit **148** als Ligand.

*Braun Streb* konnte zeigen, dass der tridentate Ligand **114** mit Kupfer(I)-iodid den Komplex **149** bildete (Schema 4-21). In **149** chelatisierten zwei Ligand Moleküle über jeweils zwei der Thioether-Substituenten an ein centrosymmetrisches Kupfer(I)-iodid Dimer. Die dritte Donor-Gruppe ging keinerlei Wechselwirkungen ein.<sup>[17]</sup>

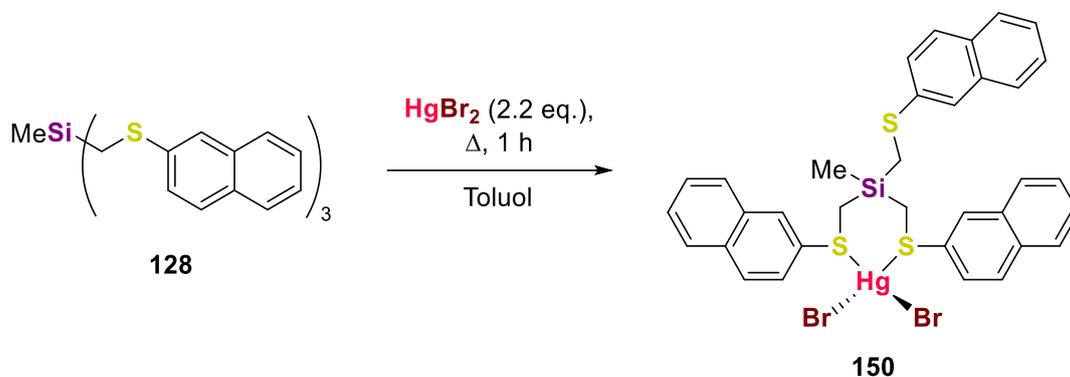


**Schema 4-21:** Kupfer(I)-iodid Komplexierung von *Braun Streb*.<sup>[17]</sup>

Prinzipiell sollte es daher möglich sein Ligand **114** durch **148** auszutauschen und ein vergleichbarer Komplex zu bilden. Im Rahmen dieser Arbeit war dies jedoch nicht möglich. Dies lässt vermuten, dass nicht die passenden Bedingungen während der Komplexbildung oder Kristallisation verwendet wurden. Vermutlich trifft dies auch auf alle vorhergehenden Komplexbildungen zu. Grundsätzlich könnten NMR-Untersuchungen oder lösungsmittelfreie Komplexbildungen, wie sie für den Kohlenstoff-Vinyl-Liganden durchgeführt wurden, einen Einblick geben.

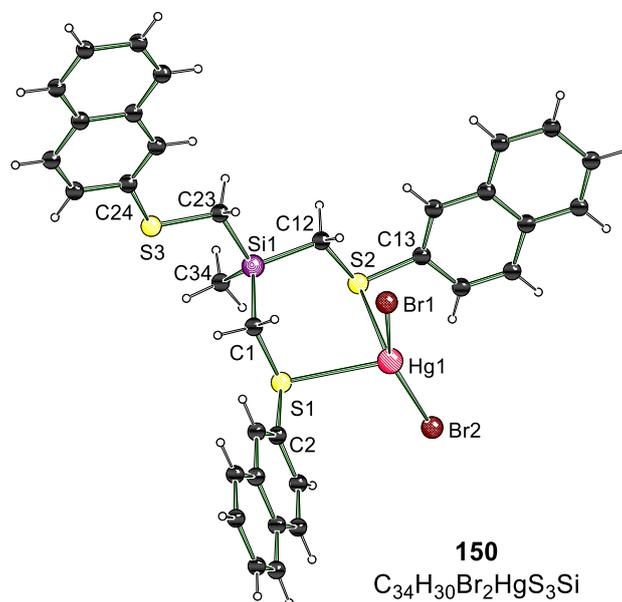
### 4.8.2 Quecksilber(II)-halogenide

In der Bachelorarbeit von *Paul Erik Schneider* wurde eine Versuchsreihe zur Quecksilber(II)-halogenid Komplexierung mit den Naphthalin-2-thiol-substituierten Liganden **126**–**128** durchgeführt.<sup>[43]</sup>



**Schema 4-22:** Synthese vom monomeren Quecksilber(II)-bromid Komplex **150**.

**128** wurde mit einem doppelten Überschuss Quecksilber(II)-bromid in Toluol suspendiert und anschließend für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Dabei war ein allmähliches Auflösen des Metallsalzes zu beobachten bis alle Bestandteile vollständig aufgelöst waren. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur konnte ein farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden. In Abbildung 4-27 ist die Molekülstruktur im Festkörper dargestellt.



**Abbildung 4-27:** Verkürztes Nummerierungsschema und Komplexstruktur im Festkörper von **150**. Das zweite in der asymmetrischen Einheit enthaltene unabhängige Molekül ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–C1 1.894(4), Si1–C12 1.883(4), Si1–C23 1.885(4), Si1–C34 1.859(4), S1–C1 1.795(4), S1–C2 1.773(4), S2–C12 1.803(4), S2–C13 1.771(4), S3–C23 1.792(4), S3–C24 1.762(4), Hg1–S1 2.8679(10), Hg1–S2 2.9392(10), Hg1–Br1 2.4410(4), Hg1–Br2 2.4257(4), Br1–Hg1–Br2 152.49(2), S1–Hg1–S2 76.11(3).

**150** kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  beim Abkühlen auf Raumtemperatur aus Toluol in Form von farblosen Blöcken. In der asymmetrischen Einheit sind

zwei unabhängige Komplex-Moleküle von **150** enthalten. Der Komplex bildet keine dimeren Strukturen aus, wie es sonst häufig zu beobachten ist.<sup>[32,89]</sup> Zwei der Thioether-Funktionen koordinieren an einem monomeren Quecksilber(II)-bromid. Die dritte Donor-Funktionalität geht keine Wechselwirkungen ein. Am Hg<sub>1</sub>-Atom liegt eine starkverzerrte tetraedrische oder fast wippenförmige Geometrie vor. Die Bromide stehen mit Br<sub>1</sub>-Hg<sub>1</sub>-Br<sub>2</sub> 152.49(2)° sehr weit voneinander entfernt. Zudem ist der S<sub>1</sub>-Hg<sub>1</sub>-S<sub>2</sub>-Winkel mit 76.11(3)° damit verglichen sehr spitz. Die Hg-S-Kontakte in **150** sind sehr lang: Bei 100 K betragen sie Hg<sub>1</sub>-S<sub>1</sub> 2.8679(10) und Hg<sub>1</sub>-S<sub>2</sub> 2.9392(10) Å. Diese liegen zwar in vergleichbaren Größenordnungen zu Quecksilber(II)-bromid Komplexen mit Diphenylbis[(phenylthio)methyl]silan und Tetrakis[(phenylthio)methyl]silan als Liganden. Allerdings wurde Ersterer bei 293 Kelvin vermessen und enthielt Hg-S-Kontakte von 2.889(2) und 2.947(2) Å.<sup>[90]</sup> Der Zweite wurde bei 173 Kelvin vermessen und zeigte Hg-S-Abstände von 2.9888(17) und 2.9935(15) Å.<sup>[91]</sup> Alle drei Komplexe weisen also vergleichbar große Hg-S-Kontakte auf, jedoch wurde **150** bei deutlich tieferer Temperatur vermessen. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-15 in Abschnitt 8.3.9 zusammengefasst.

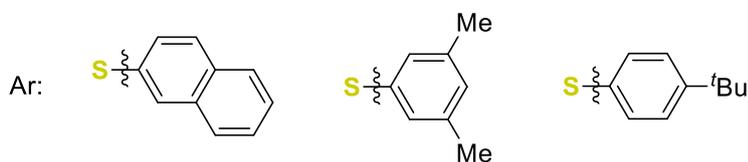
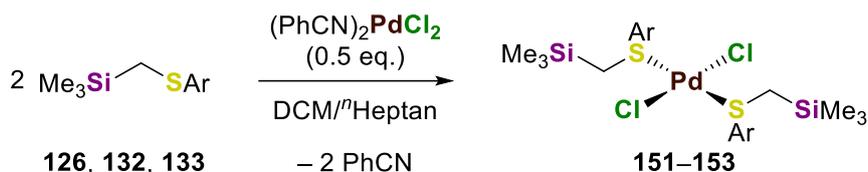
Vergleichbare Experimenten, in denen **128** als Ligand zusammen mit Quecksilber(II)-chlorid und -iodid umgesetzt wurde resultierten in der Reisolierung des Metallsalzes. In beiden Ansätzen lagen alle Komponenten im siedenden Toluol vollständig gelöst vor. Dennoch gingen sie keine Komplexierung ein. Gleiche Beobachtungen wurde gemacht bei der Verwendung von **126** und **127** zusammen mit Quecksilber(II)-chlorid, -bromid und -iodid. In allen Ansätzen wurden nach Abkühlen auf Raumtemperatur das Metallsalz erhalten.

### 4.8.3 Palladium(II)-chlorid

Die meisten synthetisierten Liganden bildeten mit den bislang untersuchten Metall-Salzen keine Komplexe. Aus diesem Grund wurde nach anderen Übergangsmetall-Salzen gesucht mit denen die  $\alpha$ -Silylthioether als *proof-of-concept* Komplexe bilden. Die Wahl fiel dabei auf Palladium(II)-chlorid. Der Vorteil der Verwendung von Palladium gegenüber beispielsweise Platin(II)-chlorid ist eine wenig bis nicht-existierende *cis-/trans*-Isomerie für Palladium.<sup>[92]</sup>

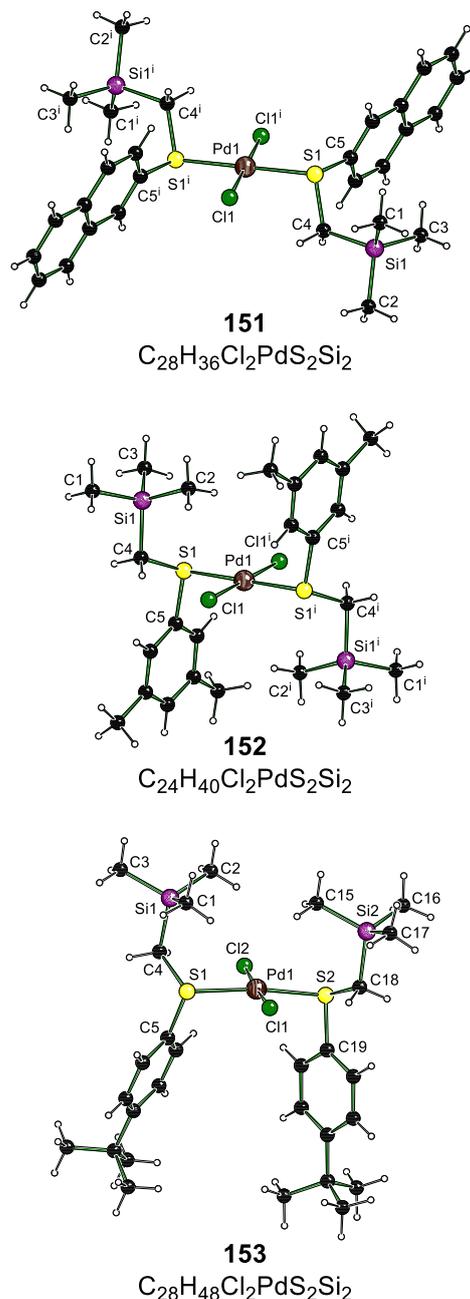
#### Komplex Synthese und Strukturaufklärung

Die drei monodentaten Liganden **126**, **132** und **133** wurden im zweifachem Überschuss mit Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid in Dichlormethan gelöst. Die tief roten Lösungen wurden anschließend mit <sup>n</sup>Heptan überschichtet und bei Raumtemperatur gelagert. An der Phasengrenze bildeten sich über Nacht Kristalle



**Schema 4-23:** Komplexsynthese der quadratisch planaren Palladium(II)-chlorid Komplexe **151–153**.

In Abbildung 4-28 sind die Molekülstrukturen im Festkörper von **151–153** dargestellt. **151** und **153** kristallisierten im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  bei Raumtemperatur an der Phasengrenze von Dichlormethan und  $^n$ Heptan in Form von gelben Nadeln (**151**) oder roten Blöcken (**153**). **152** kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  unter den gleichen Bedingungen in Form von Plättchen. Alle drei Komplexe weisen eine quadratisch planare Geometrie auf, wobei **151** und **152** durch Inversion am Palladium-Atom erzeugt werden. **153** hingegen weist kein Inversionszentrum am Übergangsmetall auf, sodass die asymmetrische Einheit ein vollständiges Komplexmolekül enthält. Bei **151** und **152** beinhalten die asymmetrischen Einheiten nur die Hälfte des Komplex. Durch das Inversionszentrum weisen **151** und **152** nur eine Pd–Cl- und Pd–S-Bindungslänge auf, wohin gegen **153** jeweils unterschiedliche Parameter enthält. Der deutlichste Unterschied zwischen den drei Komplexen sind die Position der Liganden zu einander. In **151** stehen die Substituenten der Schwefel-Atome entgegengesetzt zueinander und näherungsweise in einer Ebene mit den Chlorid-Atomen am Palladium-Zentrum (Tabelle 4-1, Zeile 8 und 9). In **152** stehen die Substituenten ebenfalls entgegengesetzt



**Abbildung 4-28:** Verkürzte Nummerierungsschema und Molekülstrukturen im Festkörper von **151–153**.

zueinander, jedoch sind sie um ca.  $80^\circ$  verdreht in Relation zur Ebene am Palladium. In **153** zeigen beide aromatischen Gruppen in dieselbe Richtung, wodurch die Inversionsymmetrie des Komplexes aufgehoben wird. Ähnlich wie in **152** stehen in **153** die Substituenten an den Schwefel-Atomen näherungsweise senkrecht auf der Ebene am Metall-Zentrum. Insgesamt zeigen die Komplexe gute Übereinstimmungen in Bezug auf Bindungslängen und -winkel untereinander (vgl. Tabelle 4-1) und mit Palladium-Komplexen aus der Literatur.<sup>[92b,93]</sup>

Durch das Ausbilden einer Koordination werden die Schwefel-Atome zu Stereozentren. In **151** und **152** weisen beide Schwefel-Zentren, auf Grund des Inversionszentrum am Palladium unterschiedliche Konfigurationen auf; im Folgenden als *unlike* bezeichnet. In **153** weisen sie die gleiche Konfiguration auf; im Folgenden als *like* bezeichnet. Eine Bestimmung der absoluten Konfiguration ist trotz der Festkörperstruktur nicht möglich. Die vermessenen Kristalle waren diastereomerenrein. Dies könnte zur Schlussfolgerung führen, dass die beobachteten Diastereomere die Gesamtheit des Komplexes darstellt, jedoch dürfen solche Aussagen auf Basis eines vermessen Kristalls nicht getätigt werden. Es ist genauso möglich, dass der vermessene Kristall als einziges die gefundenen Diastereomere enthielt. Hinzu kommt, dass die Schwefel-Atome niedrige Barrieren für eine pyramidale Inversion aufweisen und es somit leicht zur Racemisierung kommen kann.<sup>[92a]</sup>

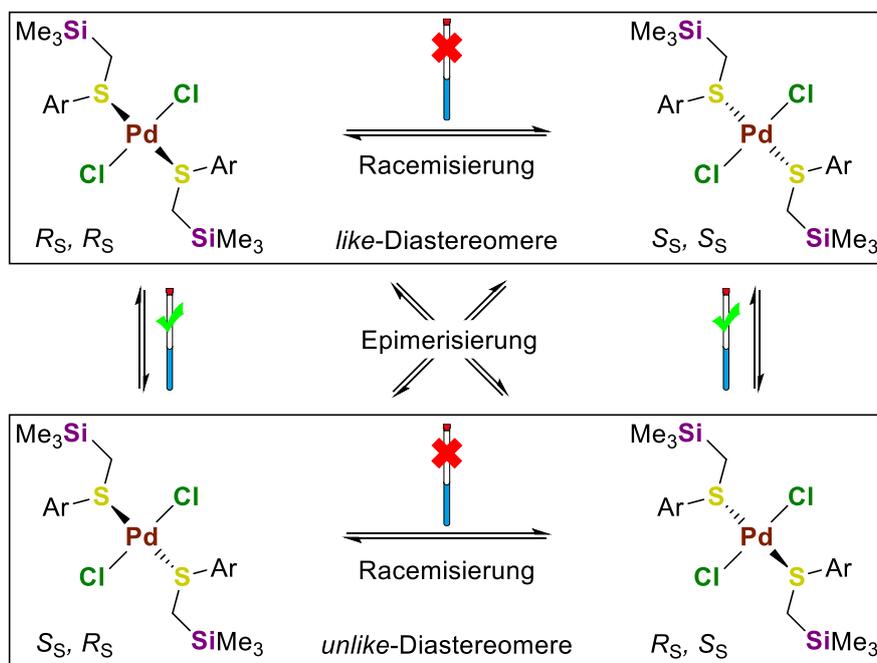
**Tabelle 4-1** Vergleich der Bindungslängen und -winkel der Komplexe **151–153**.

	<b>151</b>	<b>152</b>	<b>153</b>
Pd–Cl [Å]	2.2887(6)	2.3058(4)	2.287(1) 2.301(1)
Pd–S [Å]	2.3232(8)	2.3138(4)	2.318(1) 2.333(1)
S–C <sub>ar</sub> [Å]	1.784(2)	1.7887(14)	1.791(4) 1.793(4)
S–CH <sub>2</sub> [Å]	1.810(2)	1.8021(14)	1.803(4) 1.796(4)
Cl–Pd–S [°]	84.71(2) 95.29(2)	94.289(14) 85.710(14)	86.43(4) 92.83(4) 94.59(4) 86.61(4)
S–Pd–S [°]	180 <sup>a</sup>	180 <sup>a</sup>	173.10(4)
Cl–Pd–Cl [°]	180 <sup>a</sup>	180 <sup>a</sup>	176.15(4)
C <sub>ar</sub> –S–S–C <sub>ar</sub> [°]	180 <sup>a</sup>	180 <sup>a</sup>	22.39(17)
Cl–Pd–S–C <sub>ar</sub> [°]	4.16(9)	80.75(5)	78.58(13) 101.76(12)

<sup>a</sup> Definitionsgemäß durch Inversion am Pd-Atom.

## NMR Untersuchungen

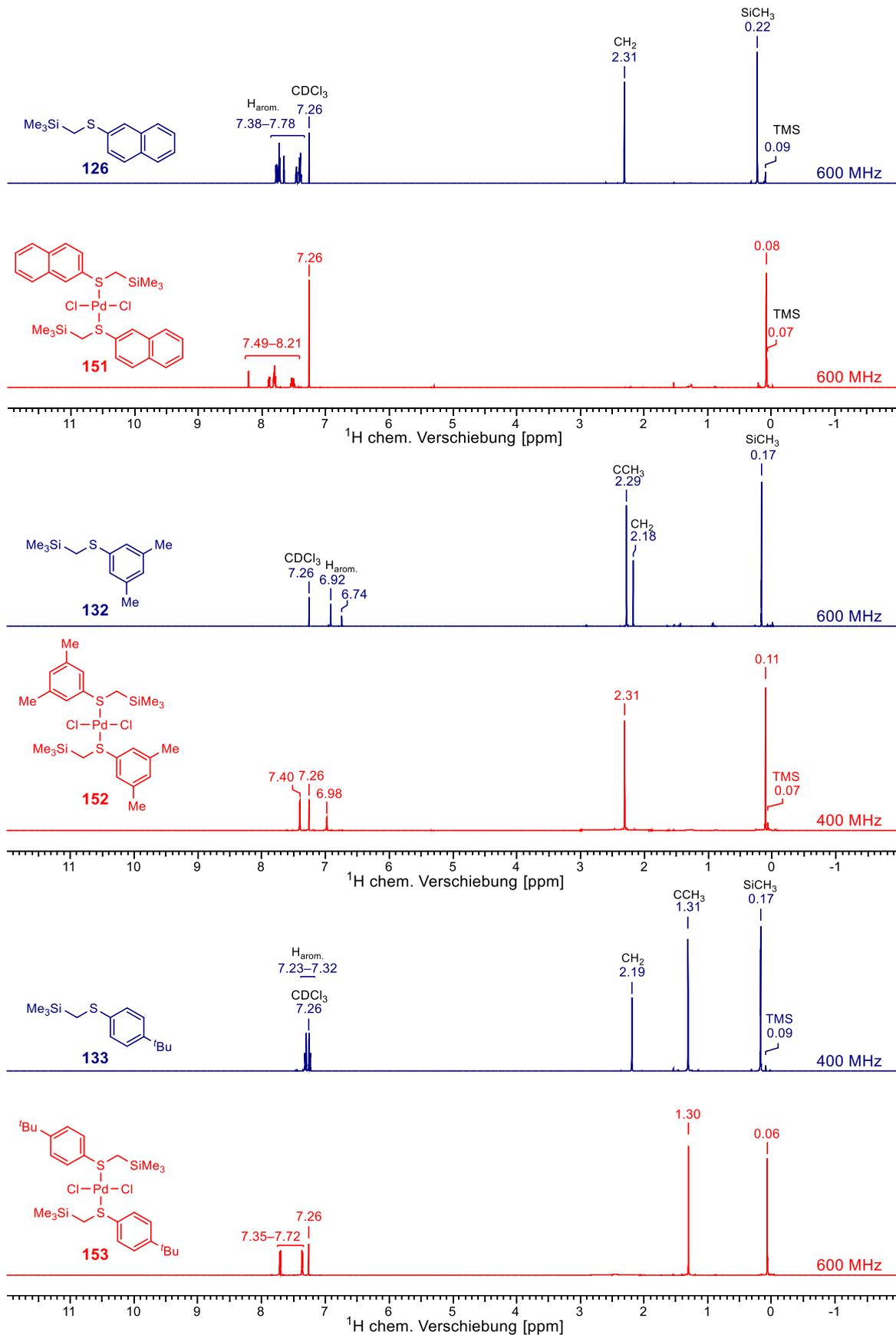
Zur Überprüfung, ob die erhaltenen *like*- bzw. *unlike*-Diastereomere eine thermodynamische Bevorzugung aufweisen, oder ob in Lösung ein Gleichgewicht vorliegt, wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. In Schema 4-24 sind die Umwandlungsprozesse dargestellt, die in Lösung ablaufen könnten.



**Schema 4-24:** Mögliche Racemisierungs- und Epimerisierungsprozesse.

Wichtig dabei ist, dass Racemisierung von einem *like*-Diastereomer bzw. *unlike*-Diastereomer in das jeweils andere in NMR-Untersuchungen nicht beobachtet werden können. Epimerisierungen von *like* in *unlike* hingegen sind anhand von doppelten Signalsätzen nachzuweisen. In Abbildung 4-29 sind die  $^1\text{H}$ -Spektren der quadratisch planaren Komplexe **151**–**153** zusammen mit den jeweiligen Spektren der unkoordinierten Liganden **126**, **132** und **133** dargestellt.

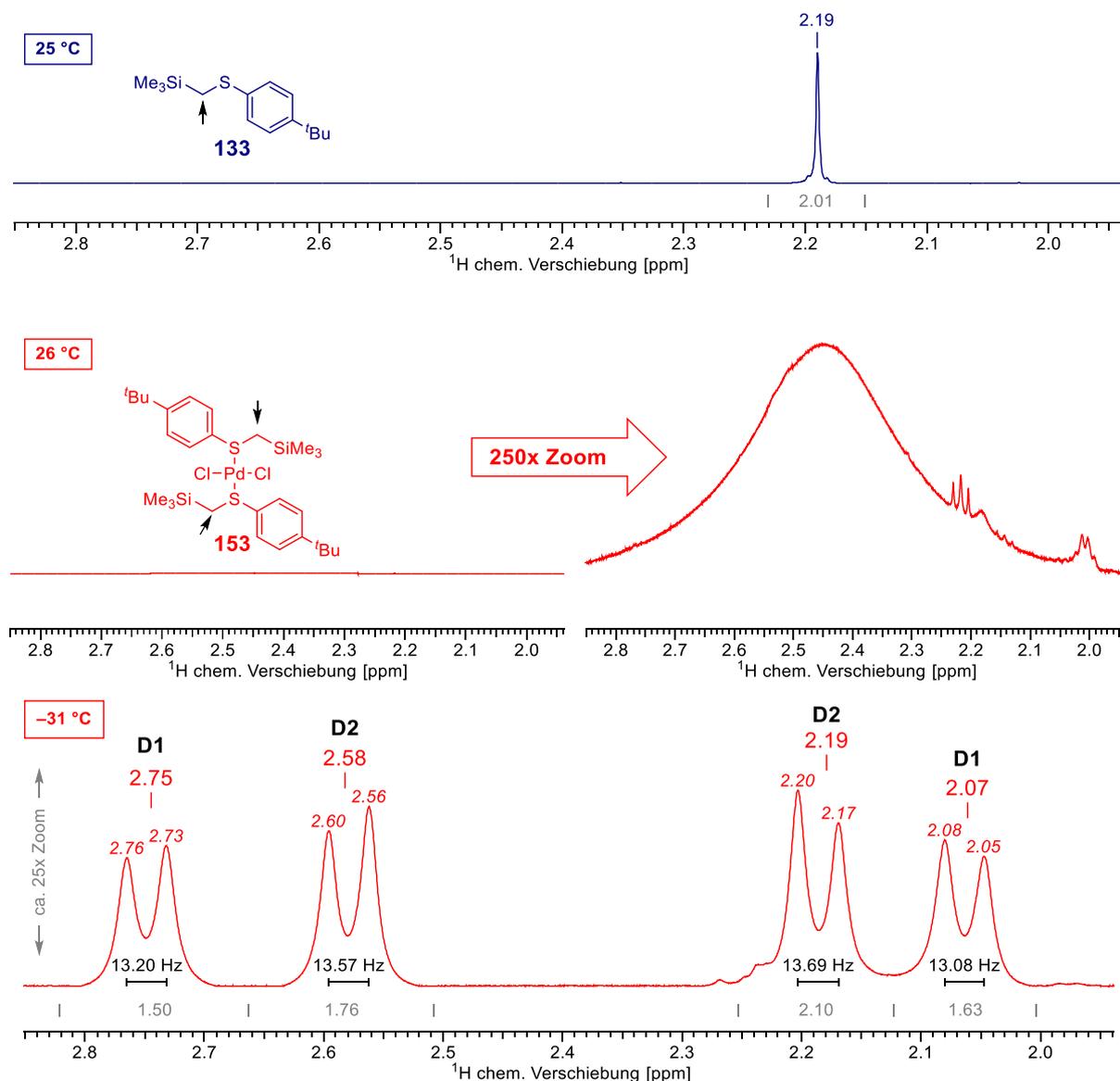
## $\alpha$ -Silylthioether



**Abbildung 4-29:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren der freien Liganden **126**, **132** und **133** und deren Palladium(II)-chlorid Komplexe **151–153**. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen und auf  $\text{CDCl}_3$  referenziert.

## α-Silylthioether

Beim Vergleich der Spektren fiel auf, dass durch das Ausbilden der Komplexe Signale verschoben wurden. Zusätzlich fehlten in jedem Komplexspektrum die Signale für die CH<sub>2</sub>-Gruppen (2.31 ppm für **126**, 2.18 ppm für **132** und 2.19 ppm für **133**). Um dies näher zu untersuchen wurden Spektren bei tiefen Temperaturen aufgenommen. In Abbildung 4-30 ist dies exemplarisch für **133** und **153** dargestellt. Vergleichbare Abbildungen für **126** und **151**, sowie **132** und **152** sind in Abbildung 10-13 und Abbildung 10-14 im Anhang dargestellt.



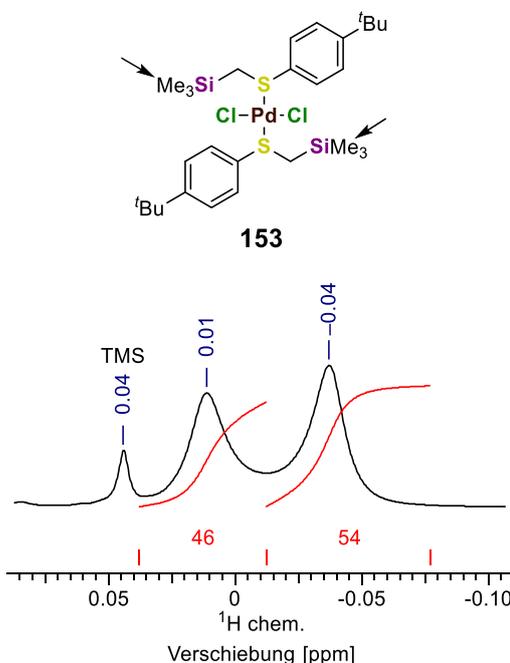
**Abbildung 4-30:** Ausschnitt auf die Bereiche der SiCH<sub>2</sub>S-Gruppen im <sup>1</sup>H-Spektrum für den freien Liganden **133** bei Raumtemperatur (oben, in blau), Palladium(II)-chlorid Komplex **153** bei Raumtemperatur (Mitte, in rot) und bei -31 °C (unten, in rot). Grau angegebene Werte entsprechen den Integralwerten, die Kopplungskonstanten sind in schwarz angegeben.

Im Spektrum des freien Liganden **133** erzeugt die CH<sub>2</sub>-Gruppe des Thioether-Substituenten ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 2.19 ppm. Verglichen dazu konnte bei Raumtemperatur im Spektrum des Komplex **153** erst nach starker Vergrößerung ein sehr breites Signal beobachtet werden (Abbildung 4-30, Mitte). Durch die geringe Inversionsbarriere sind die

Konfigurationen der koordinierenden Atome nicht stabil. Die Geschwindigkeit des Inversionsprozesses und die Zeitskala des NMR-Experiments sind bei Raumtemperatur sehr ähnlich, sodass es zur Koaleszenz des Signals kommt. Oberhalb der Koaleszenz Temperatur verläuft die Inversion der Schwefel-Zentren deutlich schneller als die NMR-Zeitskala, sodass ein gemittelt Singulett für beide Diastereomere beobachtet werden könnte, welches mit steigender Temperatur an Schärfe gewinnt. Durch Absenken der Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Inversion ab, sodass sie langsamer als die NMR-Zeitskala ist. Als Resultat wird ein doppelter Signalsatz erhalten.<sup>[56]</sup> Für die Methylen-Gruppen im Komplex **153** konnten bei  $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$  vier Dubletts beobachtet werden (Abbildung 4-30, unten), was einer Verachtfachung des ursprünglichen Signals entsprach. Durch das Stereozentrum am Schwefel werden die zwei Protonen diastereotop, sodass sie über eine  $^2J$ -Kopplung miteinander wechselwirken und jeweils ein Dublett erzeugen. Dadurch, dass bei tiefer Temperatur beide Diastereomere detektiert werden können kommt es nochmals zur Verdopplung des Signalsatzes. Ein Vergleich der Kopplungskonstanten und Integralwerte, zusammen mit dem Dacheffekt der Dubletts führte dann dazu, dass die Dubletts bei 2.07 und 2.75 ppm dem einen Diastereomer und 2.19 und 2.58 ppm dem anderen Diastereomer zugeordnet wurden.

Das im freien Liganden **133** ursprüngliche Singulett bei 0.17 ppm, verursacht durch die Silicium-gebundenen Methyl-Gruppen, verschob sich durch die Komplexbildung ins Hochfeld auf 0.06 ppm. Durch Abkühlen auf  $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$  war eine weitere Hochfeldverschiebung zusammen mit einer Aufspaltung in zwei Singuletts zu beobachten. Bei tiefer Temperatur waren chemische Verschiebungen von 0.01 und  $-0.04$  ppm feststellbar (s. Abbildung 4-31). Wie auch schon bei den Signalen der Methylen-Gruppen weisen die Silicium-gebundenen Methyl-Gruppen keine identischen Integralwerte auf. Aus diesen Signalen kann ein Diastereomerenverhältnis von 46:54 bestimmt werden.<sup>a</sup> Aussagen darüber, welches Signal der *like*- oder *unlike*-Paarung zuzuordnen ist können jedoch nicht getätigt werden. Weder für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der *t*Butyl-Fragmente noch für die aromatischen Protonen konnten Aufspaltungen beobachtet werden. Für die Komplexe **151** und **152** ergaben sich vergleichbare Aufspaltungen. Darstellungen sind im Anhang in Abbildung 10-15 zu finden.

Die Koaleszenztemperatur der Protonen liegt für alle drei Komplexe bei Raumtemperatur ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).



**Abbildung 4-31:**  $^1\text{H}$ -Signale der Si-gebundenen Methylgruppen von **153** bei  $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

<sup>a</sup> Dieses Verhältnis ist mit Vorsicht zu behandeln. Die Signale der Silicium-gebundenen Methyl-Gruppen sind nicht vollständig basisliniengetrengt, sodass die Integralwerte vermutlich verfälscht sind.

Aufgrund der jeweiligen Relaxationszeiten von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernen unterscheiden sich auch die Koaleszenztemperaturen beider Kerne.<sup>[56]</sup> Die  $^{13}\text{C}$ -Spektren der drei Komplexe bei Raumtemperatur zeigten verglichen mit den Spektren der freien Liganden eine charakteristische Verschiebung. Ein Fehlen oder Vervielfachen von Signalen war nicht zu beobachten. In Abbildung 4-32 ist dies exemplarisch für Ligand **133** und Komplex **153** dargestellt. Darstellungen für die verbleibenden Komplexe sind in Abbildung 10-16 und Abbildung 10-17 im Anhang zu finden.

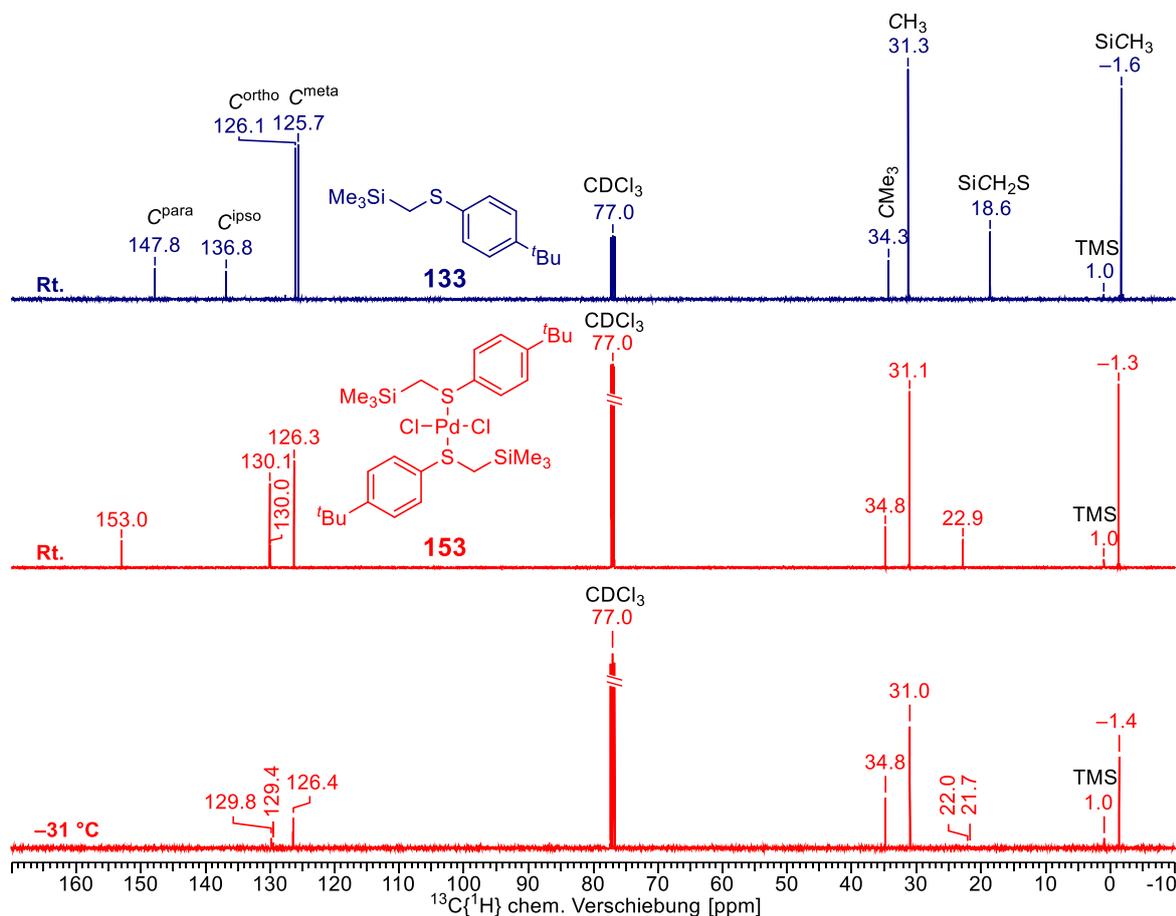


Abbildung 4-32: Vergleich der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren des freien Liganden **133** und des Komplex **153**.

Ein Vergleich zwischen den Spektren des Komplex **153** bei Raumtemperatur und  $-31^\circ\text{C}$  zeigte, dass bei tiefer Temperatur die Intensität aller Signale des Komplexes abnahmen. Das Signal bei 153.0 ppm verschwindet bei  $-31^\circ\text{C}$  sogar vollständig. Das Singulett bei 22.9 ppm nimmt durch das Abkühlen maßgeblich an Intensität ab, verschwindet beinahe und spaltet es sich in zwei Signale auf. Das Signal kann der Methylen-Gruppe des Liganden zugeordnet werden, sodass das Auftreten beider Signale auf das Vorliegen beider Diastereomere zurückzuführen ist. Anhand der Spektren kann gefolgert werden, dass die Koaleszenztemperatur der  $^{13}\text{C}$ -Kerne im Komplex nahe von  $-31^\circ\text{C}$  liegt. Für die Methylen-Gruppe wurde diese knapp unterschritten.

#### 4.8.4 Platin(II)-chlorid

Orientierenden Versuche, in denen versucht wurde vergleichbare Platin(II)-chlorid Komplexe zu erhalten, ergaben, dass Bis(benzonitril)platin(II)-chlorid unter vergleichbaren Bedingungen, wie die Palladium(II)-chlorid Komplezierungen, inert ist. In Kooperation mit *Michael Knorr* wird auf diesem Gebiet weitere Forschungsarbeit betrieben, um einen Vergleich zwischen den beiden Metallen ziehen zu können. Zumal wäre über  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Experimente ein schneller Zugriff auf Aktivierungsenergien für mögliche Inversionsprozesse am Schwefel-Atom oder der *cis*- und *trans*-Isomerisierung möglich.

#### 4.9 Fazit

Es stellte sich heraus, dass für die Darstellung der  $\alpha$ -Silylthioether Liganden im Allgemeinen eine metallorganische Syntheseroute nicht geeignet ist. Die Ausnahme bilden die von *Braun Streb* untersuchten Liganden auf Basis von Thioanisol und Methyl(*p*-tolyl)sulfan. Quantenchemische Berechnungen gaben zwar erste Indizien, jedoch konnte nicht eindeutig geklärt werden weshalb dieser Reaktivität nicht übertragbar ist. Alternativ konnten mono- und bidentate  $\alpha$ -Silylthioether Liganden durch nucleophile Substitutionen an (Chlormethyl)silanen dargestellt werden.

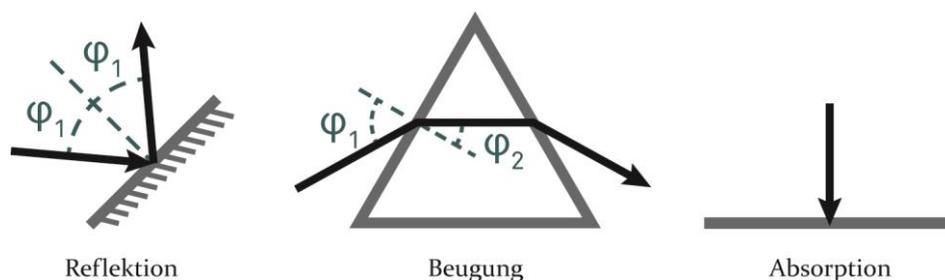
Während der durchgeführten Kupfer(I)-halogenid Komplezierungen konnten keine Anzeichen für die Bildung von Komplexen beobachtet werden. Es besteht die Vermutung, dass dies jedoch nicht notgedrungen auf die Eigenschaften der Liganden zurückzuführen ist. Wahrscheinlicher ist es, dass nicht die passenden Bedingungen für die Bildung von Kristallen oder Feststoff verwendet wurden. Um dies zu überprüfen sollten NMR-spektroskopische oder lösungsmittelfreie Untersuchungen durchgeführt werden. In Abschnitt 6.3 ist eine detailliertere Zusammenfassung zu finden.

## 5 β-Silylthioether

Der letzte Themenblock behandelt die Synthese und Charakterisierung von lumineszenten Kupfer(I)-iodid Komplexen. Nachdem ein kurzer Überblick aus der Literatur gegeben wurde, werden die eigenen Ergebnisse beschrieben. Diese wurden in Zusammenarbeit mit *Indranil Sen* und *Dr. Benjamin Hupp* aus der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Andreas Steffen* an der TU Dortmund erhalten.

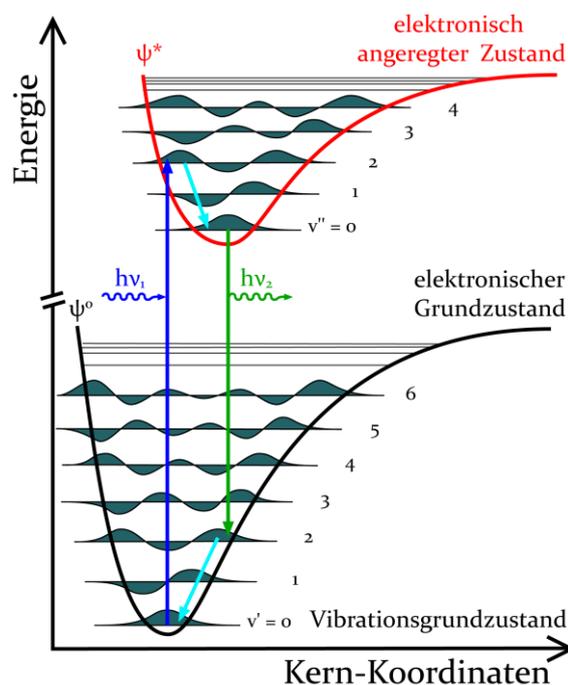
### 5.1 Photophysikalische Grundlagen

Trifft Licht auf Materie kommt es zu einem von drei Prozessen: Entweder wird der einfallende Lichtstrahl reflektiert, das Licht wird gebeugt oder es wird absorbiert. Klassische Beispiele für die ersten beiden Fälle sind ein Spiegel und Prisma. In beiden Prozessen nimmt die Materie idealerweise keine Energie auf und die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung bleibt unverändert. Im letzten Fall wird die Energie des einfallenden Lichts vollständig auf die Materie übertragen (vgl. Abbildung 5-1).



**Abbildung 5-1:** Darstellungen der drei wichtigsten Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie.

Durch die Absorption eines Photons kommt es zu einer Änderung der Elektronendichte, sodass sich das Molekül in einem angeregten Zustand befindet. In Abbildung 5-2 sind die beiden Zustände als schwarze (Grundzustand,  $\psi^0$ ) und rote (angeregter Zustand,  $\psi^*$ ) *Lenard-Jones-Potentiale* dargestellt. Die jeweiligen elektronischen Zustände sind zusätzlich in mehrere Schwingungsniveaus ( $v_n$ ) unterteilt, die sich in ihrer Anzahl der Knotenebenen unterscheiden. Mit zunehmenden Knotenpunkten nehmen die energetischen Abstände zueinander ab. Der Anregungsprozess eines Moleküls durch Verschiebung von Elektronendichte ist durch den blauen Pfeil dargestellt. Dem *Franck-Condon-Prinzip*<sup>[94]</sup>



**Abbildung 5-2:** Senkrechter Anregungsprozess durch Absorption von Licht.

nach erfolgt eine Verschiebung von Elektronendichte nur in senkrechter Richtung, da der Absorptionsprozess viel schneller als Umorganisationsprozesse im Molekül abläuft. In der Regel sind die *Lennard-Jones*-Potentiale vom  $\psi^0$ - und  $\psi^*$ -Zustand entlang der Kern-Koordinaten zu einander verschoben. Daraus resultiert, dass die größte Überlappung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten entlang eines senkrechten Übergangs nicht in einem  $\langle\psi^0, v_0\rangle \rightarrow \langle\psi^*, v_0\rangle$ -Übergang vorliegt. Sondern, die Elektronendichte wird in einen höheren Schwingungszustand des elektronisch angeregten Zustands  $\langle\psi^*, v_n\rangle$  verschoben. Durch vibronische Relaxation gelangt das Molekül dann in den Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands  $\langle\psi^*, v_0\rangle$ . Aus diesem Zustand kann das Molekül durch Abgabe der überschüssigen Energie, zum Beispiel durch Emittieren eines Photons, entlang eines senkrechten Übergangs in den elektronischen Grundzustand gelangen. Dabei wird wieder die größte Überlappung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Schwingungszustände mit einem höheren Zustand des elektronischen Grundzustands erzielt  $\langle\psi^0, v_n\rangle$ . In Abbildung 5-2 ist dieser Prozess als grüner Pfeil markiert. Durch eine weitere vibronische Relaxation gelangt das Molekül in den Grundzustand des elektronischen Grundzustands  $\langle\psi^0, v_0\rangle$  zurück. Beim Vergleich der Energien der absorbierten und emittierten Strahlung ist festzustellen, dass das emittierte Photon immer niederenergetischer ist als das absorbierte. Grund dafür sind die Energieabgaben durch vibronische Relaxationen, bei denen ein Teil der absorbierten Energie als Wärme abgegeben wird. Die Differenz beider Strahlungen wird als *Stokes-Verschiebung* bezeichnet.<sup>[95]</sup>

Im Grundzustand weisen alle Elektronen eines Moleküls einen antiparallelen Spin auf und sind miteinander gepaart, sodass dieser ein Singulett-Zustand ist, welcher mit dem Formelzeichen  $S_0$  abgekürzt wird. Dadurch, dass Absorptionsprozesse sehr schnell ablaufen ( $10^{-15}$  s) wird ebenfalls in einen Singulett-Zustand angeregt. Je nach Energie der absorbierten Strahlung kann es sich dabei um den ersten angeregten Zustand  $S_1$  oder auch höhere Zustände  $S_n$  handeln. Durch vibronische Relaxation, oder auch *internal conversion* (IC), gelangt das Molekül in den  $S_1$ -Zustand. Bei IC-Prozessen ändert sich der Spin des Elektrons nicht, sodass diese Prozesse ebenfalls schnell ablaufen ( $10^{-11}$  bis  $10^{-9}$  s). Vom  $S_1$ -Zustand kann das Molekül, wie bereits beschrieben, durch Aussenden eines Photons in den Grundzustand  $S_0$  zurückgelangen. Dieser Übergang wird als Fluoreszenz klassifiziert. Da  $S_1$  und  $S_0$  beides Singulett-Zustände sind, ist dieser Übergang nicht Spin-verboden, sodass dieser Prozess ebenfalls schnell abläuft ( $10^{-10}$  bis  $10^{-7}$  s). Alternativ zur Fluoreszenz kann das angeregte Molekül aus dem  $S_1$ -Zustand durch *inter-system crossing* Prozesse (ISC) durch Spinumkehr in einen höheren Schwingungszustand des Triplet-Zustands ( $T_1$ ) übergehen. Da dieser Prozess Spin-verboden ist, läuft dieser Prozess langsamer ( $10^{-10}$  bis  $10^{-8}$  s) als IC-Prozesse ab. Durch vibronische Relaxation gelangt das Molekül erneut in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten  $T_1$ -Zustands. Aus dem  $T_1$ -Zustand kann das Molekül ebenfalls durch Abstrahlen von Energie zurück in den Grundzustand gelangen, wobei die *Stokes-Verschiebung* verglichen zur Fluoreszenz größer ist. Da während diesem erneut eine Umkehrung des Spins stattfinden muss, ist dieser Übergang verglichen mit dem  $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang deutlich langsamer ( $10^{-6}$  bis  $10^1$  s).<sup>[95]</sup> *Kasha* leitete aus empirischen Beobachtungen die Regel ab, dass die meisten Moleküle aus dem ersten angeregten Zustand ( $S_1$  oder

T<sub>i</sub>) strahlend desaktivieren.<sup>[96]</sup> Ausnahmen werden als anti-*Kasha*-Emissionen bezeichnet. Ein prominentes Beispiel ist das Azulen, welches aus dem S<sub>2</sub>- in den S<sub>0</sub>-Zustand emittiert.<sup>[97]</sup> Den beschriebenen strahlenden Relaxationen stehen jeweils nicht-strahlende Übergänge in Konkurrenz. Wenn die höheren Schwingungszustände des elektronischen Grundzustand (S<sub>0</sub>,v<sub>n</sub>) mit den (S<sub>i</sub>,v<sub>o</sub>)- oder (T<sub>i</sub>,v<sub>o</sub>)-Zuständen energetisch überlagern, können Moleküle durch IC- bzw. ISC-Prozesse strahlungsfrei in den Grundzustand zurückkehren. Für das Entwerfen von Emittermaterialien ist es daher von großem Interesse diese Rekombination zu vermeiden. Um die ablaufenden Prozesse übersichtlich darzustellen, führte Aleksander Jabłoński 1933 einen Formalismus ein, der heutzutage als *Jabłoński*-Diagramm bezeichnet wird.<sup>[98]</sup> In Abbildung 5-3 ist ein solches dargestellt.

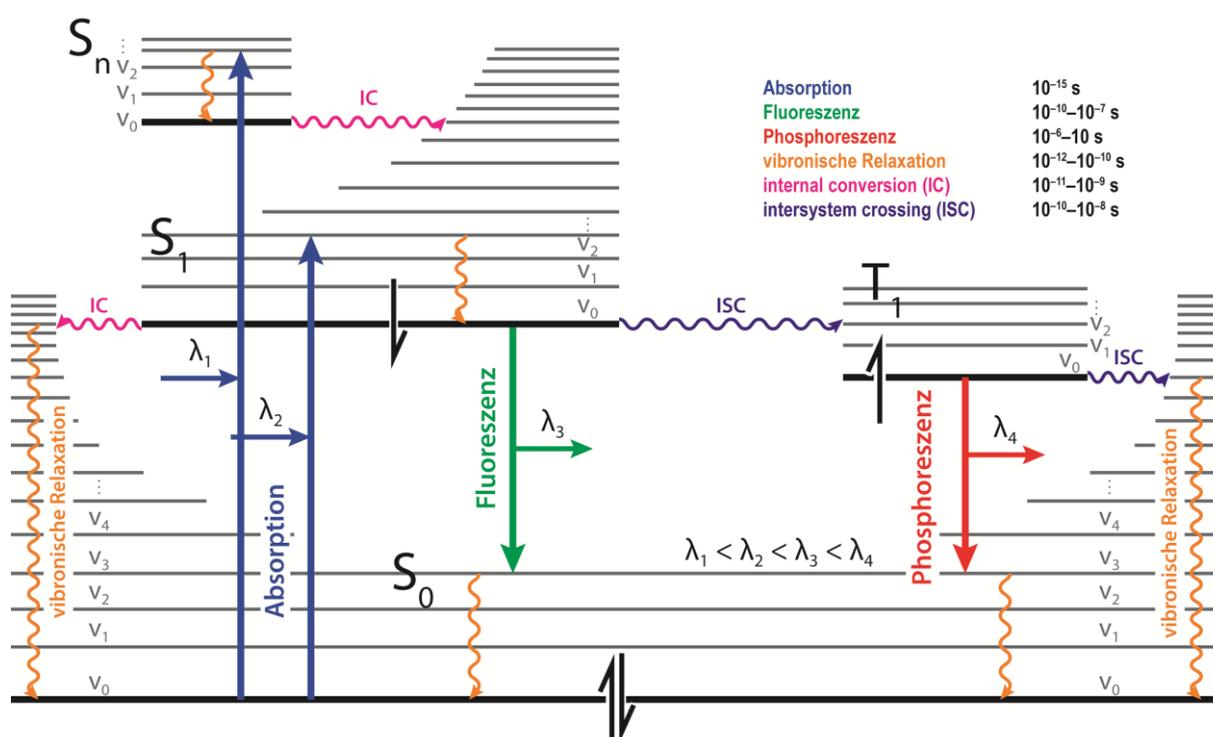


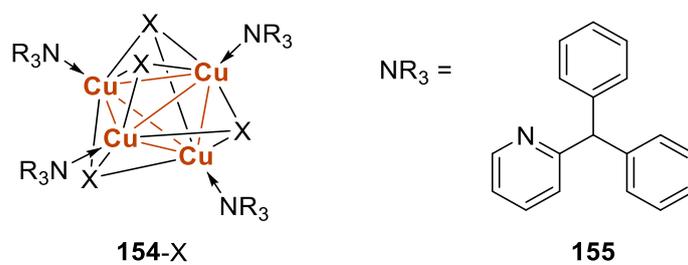
Abbildung 5-3: Allgemeines *Jabłoński*-Diagramm.

## 5.2 Lumineszente Kupfer(I)-Komplexe aus der Literatur

Kupfer(I)-Spezies bekamen in den vergangenen Jahrzehnten zunehmende Aufmerksamkeit auf dem Gebiet der Erforschung von Emittermaterialien. Durch die Spin-Bahn-Kopplung von Kupfer zusammen mit der höheren Verfügbarkeit und geringeren Toxizität bilden vor allem Kupfer(I)-Verbindungen eine hervorragende Alternative zu den bisher verwendeten schweren d-Elementen. Häufig verwendete Emitter sind aromatische Komplexe basierend auf Iridium<sup>[99]</sup> oder Ruthenium<sup>[100]</sup>. Hinzu kommt, dass Kupfer(I)-Kationen eine d<sup>10</sup>-Konfiguration aufweisen. Durch die gefüllte Schale kann Elektronendichte nicht in unbesetzte d-Orbitale verschoben werden, die häufig über strahlungsfreie Übergänge in den Grundzustand zurückkehren. Kupfer(I)-

Aggregate haben zusätzlich den Vorteil, dass mehrere Kupfer-Atome miteinander wechselwirken können, sofern deren Abstände den doppelten *van-der-Waals*-Radius von 2.8 Å unterschreiten. Wenn dieses Kriterium erfüllt ist, kommen häufig intensive Metall-zentrierte Übergänge hinzu. Im Folgenden sollen ausgewählte Beispiele von lumineszenten Kupfer(I)-Komplexen aus der Literatur beschrieben werden.

*Engelhardt et al.* synthetisierten 1989 die drei Kupfer(I)-halogenid Komplexe **154-Cl**, **154-Br** und **154-I**. Hierbei handelten es sich um tetramere Komplexe des geschlossenen Cuban-Motivs, welche durch den sterisch anspruchsvollen Liganden 2-(Diphenylmethyl)pyridin (**155**) aufgebaut wurden (Abbildung 5-4).<sup>[101]</sup> Das Motiv besteht aus einem Kupfer(I)-Tetraeder, dessen Seiten von Halogenid-Anionen überkappt werden. Es bildet sich ein verzerrter Würfel, dessen Ecken alternierend mit Kupfer- und Halogenid-Atomen besetzt sind. Ligand-Moleküle koordinieren an den Ecken des Kupfer-Tetraeders und vervollständigen so die tetraedrische Koordinationssphäre des Metalls.

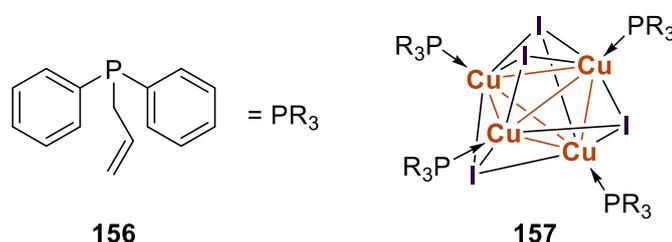


**Abbildung 5-4:** Kupfer(I)-halogenid Komplexe **154-X**. X = Chlorid, Bromid oder Iodid.<sup>[101,102]</sup>

Die drei Komplexe lassen einen direkten Vergleich für die Auswirkung des Halogenids auf die photophysikalischen Eigenschaften zu. Häufig gelingt es nicht für alle drei Halogenide das gleiche Strukturmotiv zu erhalten, sodass der Einfluss nicht isoliert betrachtet werden kann. Die photophysikalischen Untersuchungen der Komplexe wurde von *Ford* und Mitarbeiter durchgeführt. Für **154-Cl** beobachteten sie bei 77 K eine breite Bande mit einem Emissionsmaximum bei 505 nm. Bei 298 K erfuh diese eine hypsochrome Verschiebung hin zu 500 nm. Die Banden wiesen bei beiden Temperaturen keinerlei Feinstruktur auf. Bei 77 K wies **154-Br** ebenfalls eine unstrukturierte Bande mit einem Emissionsmaximum bei 487 nm auf, die bei 298 K ebenfalls hypsochrom verschoben wurde. Bei Raumtemperatur war eine Bande mit einem Emissionsmaximum bei 480 nm mit einer Schulter bei 626 nm zu beobachten. Das Ausbilden einer Schulter war bei **154-Cl** nicht zu beobachten. Für **154-I** war bereits bei 77 K eine Schulter für eine unstrukturierte Bande festzustellen. Das Emissionsmaximum lag bei 467 nm und die Schulter bei 446 nm. Messungen bei 298 K zeigten wieder eine Verschiebung der Emissionsmaxima auf 440 nm mit einer Schulter bei 462 nm. Zusätzlich kam eine gering ausgeprägte Schulter bei 570 nm hinzu. Für alle drei Komplexe **154** konnten eine Verlängerung der Lebenszeiten von 298 K zu 77 K bestimmt werden. Bei 77 K lagen diese bei 10.0 (**154-Cl**), 10.0 (**154-Br**) und 18.1 μs (**154-I**), sodass es sich um Phosphoreszenz handelte. Durch Vergleiche mit verwandten Kupfer(I)-halogenid-Komplexen argumentierten die Autoren dafür, dass das auftretenden

Emissionsverhalten durch *charge transfer* (CT) Prozesse zu erklären sei. Diese könnten entweder *metal-to-ligand* CT (MLCT) oder *halide-to-ligand* CT (XLCT) sein. Metall-zentrierte 3d→4s,p-Übergänge waren im Hinblick auf die zu langen Cu–Cu-Abstände innerhalb des Aggregats von 2.87–3.01 Å vermutlich nicht beteiligt.<sup>[102]</sup> Im Fall von XLCT-Übergängen ist das Halogenid nach Anregung direkt an der Ladungsumverteilung beteiligt. Im Fall von MLCT nimmt das Halogenid indirekt auf diesen Einfluss, da die Elektronendichte des Kupfer(I)-Aggregats maßgeblich vom Halogenid beeinflusst wird. Das Emissionsverhalten dieser drei Komplexe ist somit durch die Wahl des Halogenids steuerbar.

Perruchas und Mitarbeiter synthetisierten den in Abbildung 5-5 gezeigten Komplex **157**, welcher ebenfalls das verzerrte Cuban-Motiv aufweist.<sup>[103]</sup>

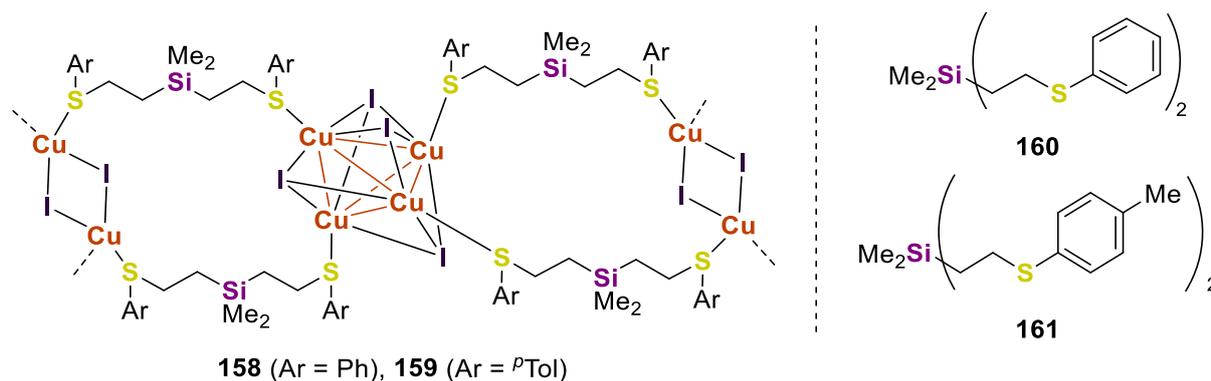


**Abbildung 5-5:** Molekularer Kupfer(I)-iodid Komplex **157**, synthetisiert und beschrieben von Perruchas *et al.*<sup>[103]</sup>

**157** zeigte ein temperaturabhängiges Emissionsverhalten. Während der Komplex bei 275 K im grünen Bereich emittierte (530 nm), konnte bei einer Temperaturabnahme auf 8 K eine blaue Emission (440 nm) beobachtet werden. Diese hypsochrome Verschiebung war reversibel und wird als Thermochromie bezeichnet. Zusätzlich weist **157** mechanochrome Eigenschaften auf. Nach Mörsern zeigte **157** bei 275 K eine bathochrom verschobene grüne Emission mit einem Maximum bei 580 nm (zuvor 530 nm). Durch Temperaturabnahme auf 8 K konnte neben dem Maximum bei 580 nm zusätzlich eine intensivere Bande mit einem Emissionsmaximum bei 470 nm beobachtet werden. Ähnlich wie die Thermochromie war auch die Mechanochromie reversibel, denn nach Zugabe und Verdampfen von Dichlormethan zur amorphen Probe können die Emissionseigenschaften der kristallinen Probe beobachtet werden. Das beobachtete Emissionsverhalten kann in zwei Gruppen eingeteilt werden: Eine hochenergetische und eine niedrigenergetische (*high energetic*, HE und *low energetic*, LE) Bande. In die LE-Bande fielen die Emissionsmaxima aller Proben bei Raumtemperatur (530 und 580 nm), sowie die weniger intensivere Bande der amorphen Probe bei 8 K (580 nm). In die HE-Bande fielen die bei 8 K intensivsten Banden beider Proben (440 und 470 nm). Die LE-Bande wurde einer Mischung von Kupfer-zentrierten 3d→4s,p und *halide-to-metal* CT (XMCT) Übergängen zugeordnet, die für gewöhnlich als *cluster centred* (CC) zusammengefasst werden. Als Erklärung für die HE-Bande wurden XLCT-Prozesse angegeben. In kristalliner Form lagen im tetrameren Kupfer-Aggregat verhältnismäßig lange Cu–Cu-Abstände von 3.3904(7) und 3.1792(6) Å vor. Es wurde davon ausgegangen, dass durch den mechanischen Stimulus während des Mörserns die Abstände im Aggregat verkürzt und die bindenden Eigenschaften erhöht wurden. Als Resultat erfuhr das

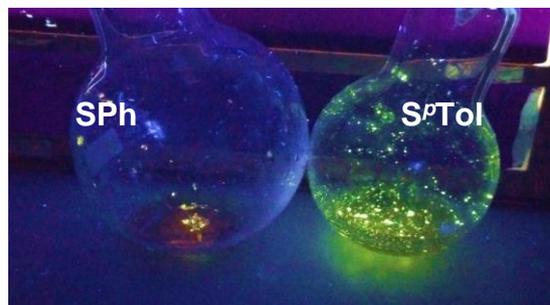
Emissionsmaximum eine bathochrome Verschiebung hin zu niederenergetischen Wellenlängen. Die HE-Bande tritt bei 275 K für keine der beiden Formen auf, dominiert jedoch die Emissionsspektren bei 8 K. Erklärt werden kann dies durch nicht-strahlende Relaxationen in Form von Schwingungen des Liganden. Bei 8 K werden die Vibrationen der Liganden eingefroren, sodass die angeregten Zustände nicht mehr strahlungsfrei deaktivieren können, sondern nun der Weg über strahlende Prozesse wahrscheinlicher war.<sup>[103]</sup>

*Braun Streb* konnte die zwei lumineszierenden Koordinationspolymere **158** und **159** synthetisieren und strukturell aufklären (Abbildung 5-6).



**Abbildung 5-6:** Von *Braun Streb* synthetisierte lumineszente Koordinationspolymere **158** und **159**, unter Verwendung der β-Silylthioether Liganden **160** und **161**.<sup>[17]</sup>

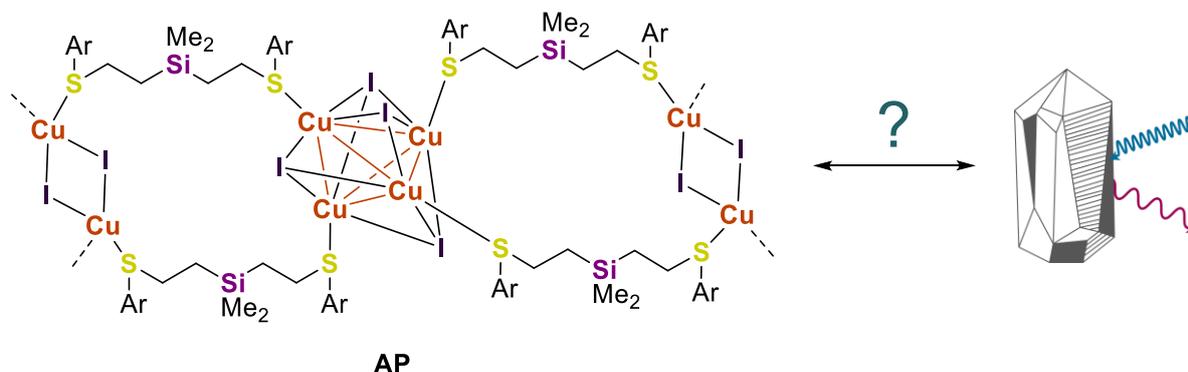
Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Beispielen sind **158** und **159** zum einen keine molekularen Komplexe, sondern Koordinationspolymere, und zum anderen enthalten sie entlang der Polymerkette alternierend centrosymmetrische dimere [Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-I)<sub>2</sub>]- und verzerrt cubane [Cu<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-I)<sub>4</sub>]-Einheiten. Die anorganischen Wiederholungseinheiten wurden durch Moleküle der bidentaten β-Silylthioether **160** und **161** miteinander verknüpft, sodass jeder Ligand als μ<sub>2</sub>-Ligand auftrat. Thioether gehen im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Amin- oder Phosphanliganden schwache Kupfer-Element-Koordinationen ein. Folglich liegen kurze Cu-Cu-Abstände in den Koordinationspolymeren **158** und **159** vor. Dies fällt besonders in den tetrameren Einheiten ins Gewicht. In **158** betragen die gemittelten Cu-Cu-Abstände im Tetramer 2.7767 Å (bei 150 K) und in **159** 2.7337 Å (bei 100 K). Sie unterschreiten somit den doppelten van-der-Waals-Radius von Kupfer.<sup>[63]</sup> Kurze Cu-Cu-Abstände begünstigen Metall-zentrierte Übergänge. Beide Koordinationspolymere weisen dasselbe Koordinationsmuster auf und unterschieden sich nur im Substitutionsmuster am aromatischen Ring. Dennoch zeigten sie deutliche Unterschiede in ihrer Emission (Abbildung 5-7).<sup>[17]</sup>



**Abbildung 5-7:** Lumineszentes Verhalten von **158** (links) und **159** (rechts).<sup>[10]</sup>

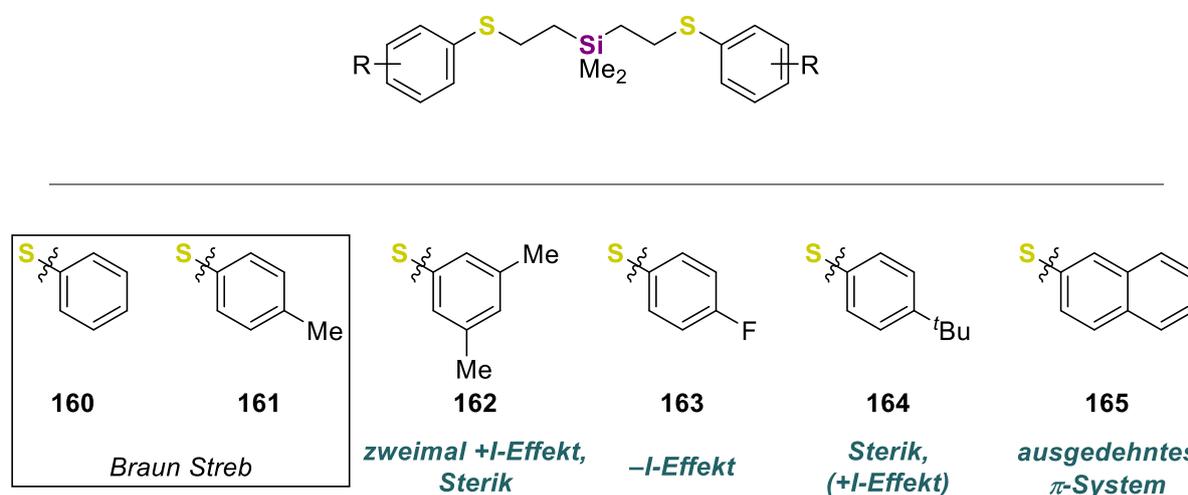
### 5.3 Zielsetzung

In diesem Kapitel sollen die Koordinationspolymere **158** und **159** von *Braun Streb* reproduziert und anschließend photophysikalisch untersucht werden. Ein Ziel ist die Ableitung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, die die Steuerung der photophysikalischen Eigenschaften durch Wahl der Substitutionsmuster erlaubt.



**Abbildung 5-8:** Struktur-Emissions-Beziehung zwischen Koordinationspolymer und der photophysikalischen Eigenschaften.

Um dies zu erreichen, sollen die sechs β-Thioether Liganden **160–165** in Abbildung 5-9 synthetisiert werden. Diese greifen auf dieselben Struktur motive wie in Abschnitt 4 aus den identischen Überlegungen zurück. Nach erfolgreicher Synthese sollen diese in Kupfer(I)-iodid Komplexierungen eingesetzt werden.

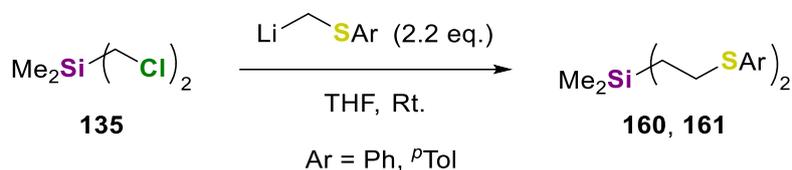


**Abbildung 5-9:** Zu synthetisierende bidentate β-Silylthioether.

Neben NMR- und GC/EI-MS-Analysen während der Ligand Synthesen sollen Einkristallröntgenstrukturanalysen Auskunft über die Komplexeigenschaften geben. Nach erfolgreicher Darstellung der Komplexe soll eine umfassende photophysikalische Analyse in Form von Emissions-, Absorptions- und Anregungsmessungen, sowie der Charakterisierung von Quantenausbeuten und Lebenszeiten Auskunft über den vorliegenden Lumineszenzmechanismus geben.

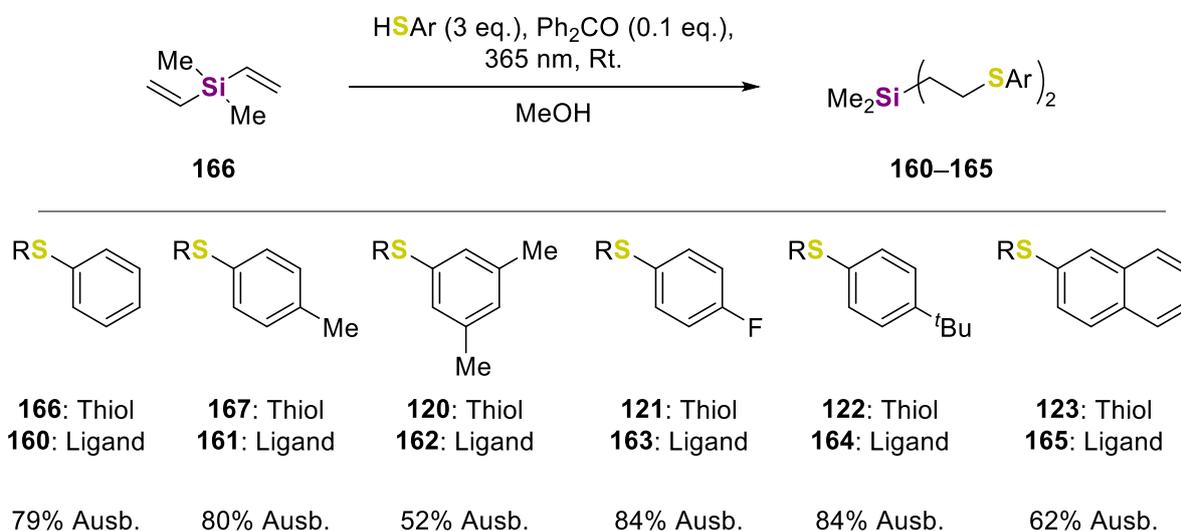
## 5.4 Ligand Synthese

Braun Streb synthetisierte die zwei β-Silylthioether Liganden **160** und **161** über eine nucleophile Substitution am Bis(chlormethyl)silan **135** durch α-metallierte Arylmethylsulfane. In Schema 5-1 ist die allgemeine Reaktionsgleichung dargestellt.<sup>[17]</sup>



**Schema 5-1:** Nucleophile Substitution an (Chlormethyl)silanen zu β-Silylthioether, verwendet von Braun Streb.<sup>[17]</sup>

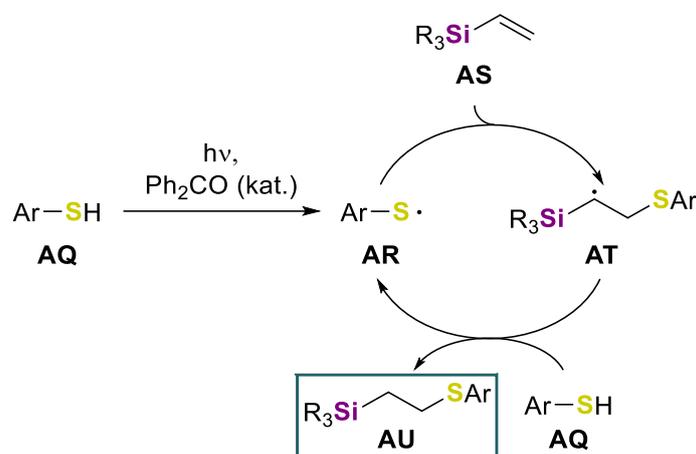
In Abschnitt 4.4.1 und 4.6.1 wurde umfangreich gezeigt, dass eine metallorganische Reaktionsführung für den Großteil der gewünschten Substrate kein geeigneter Syntheseweg ist. Insbesondere gilt dieses für das Fluor-substituierte Thiol **121**, da dieses nur aufwendig in das Arylmethylsulfan überführt werden kann. Zusätzlich würde es nach erfolgreicher Methylierung mit hoher Wahrscheinlichkeit in *meta*-Position zum Schwefel-Substituenten am aromatischen Ring deprotoniert werden. Somit war es notwendig, eine alternative Synthesemethode zu finden, mit der die unterschiedlich funktionalisierten Thiole in die gewünschten Silylthioether Liganden überführt werden können. Die Wahl fiel dabei auf die Thiol-En Reaktion. Schema 5-2 zeigt die allgemeine Reaktionsgleichung für die Synthesen der sechs Liganden **160–165**.



**Schema 5-2:** UV-Strahlung induzierte Thiol-En Reaktionen.

Die Thiol-En Reaktion, oder auch Hydrothiolierung, wurde bereits 1905 in mehreren Reaktionen zwischen Thiolen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen beschrieben. Beispielsweise wurde ein Styrol/Thiophenol-Gemisch für zehn Tage an Tageslicht gelagert, wobei die Bildung von Phenethyl(phenyl)sulfan zu beobachten war.<sup>[104]</sup> In den folgenden Jahrzehnten wurden zahlreiche Anwendungsbeispiele für diese Reaktivität gefunden. Viele davon in sehr guten Ausbeuten und

einfacher Reaktionsführung, sodass sie zu den bekannten Click-Reaktionen zählt.<sup>[105]</sup> Der Mechanismus dieser Reaktion wurde umfangreich untersucht und eine radikalische Natur identifiziert.<sup>[106]</sup> Dabei ist es möglich eine radikalische Initiation über chemische Radikalstarter (z. B. AIBN), thermisch oder, wie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, durch Verwendung von UV-Strahlung zu erzielen.<sup>[107]</sup>



**Schema 5-3:** Mechanismus der photoinduzierten Thiol-En Reaktion, unter Verwendung eines Photokatalysators.

Durch Lichteinstrahlung kommt es zur radikalischen Bindungsspaltung der S–H-Bindung in **AQ** zu **AR**. Diese kann durch die Verwendung eines Photokatalysators, wie Benzophenon (**168**) begünstigt werden. Vor allem bei der Verwendung von aliphatischen Thiolen ist dies hilfreich, da die Absorption von Licht ohne  $\pi$ -System im Molekül schlechter abläuft. Durch Übertragung des angeregten Zustands, beispielsweise durch Stoßprozesse, wird dann das Thiol **AQ** angeregt. Nach der Radikalinitiation läuft die Reaktion in einem Katalysezyklus ab (Schema 5-3): An der Doppelbindung des Vinylsilans **AS** lagert sich das S-Radikal **AR** unter Bildung des anti-Markovnikov Produkts **AT** an, wobei die Radikal-Funktion auf das höher substituierte Kohlenstoff-Atom der Doppelbindung übertragen wird. Anschließend greift ein weiteres Molekül vom Thiol **AQ** an, wobei die Radikal-Funktion auf das Thiol übertragen, der β-Silylthioether **AU** gesättigt und das katalytisch aktive Radikal **AR** wiederhergestellt wird.<sup>[105]</sup> In einem nachgelagerten zweiten Katalysezyklus kann durch Addition an der zweiten Vinyl-Gruppe der gewünschte bidentate β-Silylthioether gebildet werden.

Die sechs angestrebten β-Silylthioether-Liganden **160–165** konnten über den beschriebenen Reaktionsweg in Ausbeuten von 52–84% erhalten werden. Verglichen mit anderen Ligand Synthesen in dieser Arbeit entspricht dies ähnlichen bis sehr guten Ausbeuten. Allerdings sind diese Ausbeuten im Hinblick auf die Charakterisierung als Click-Reaktion verhältnismäßig gering. Häufig werden quantitative Ausbeuten erhalten. Denkbar wäre, dass durch einfache Optimierungsarbeiten die Ausbeuten gesteigert werden könnten.

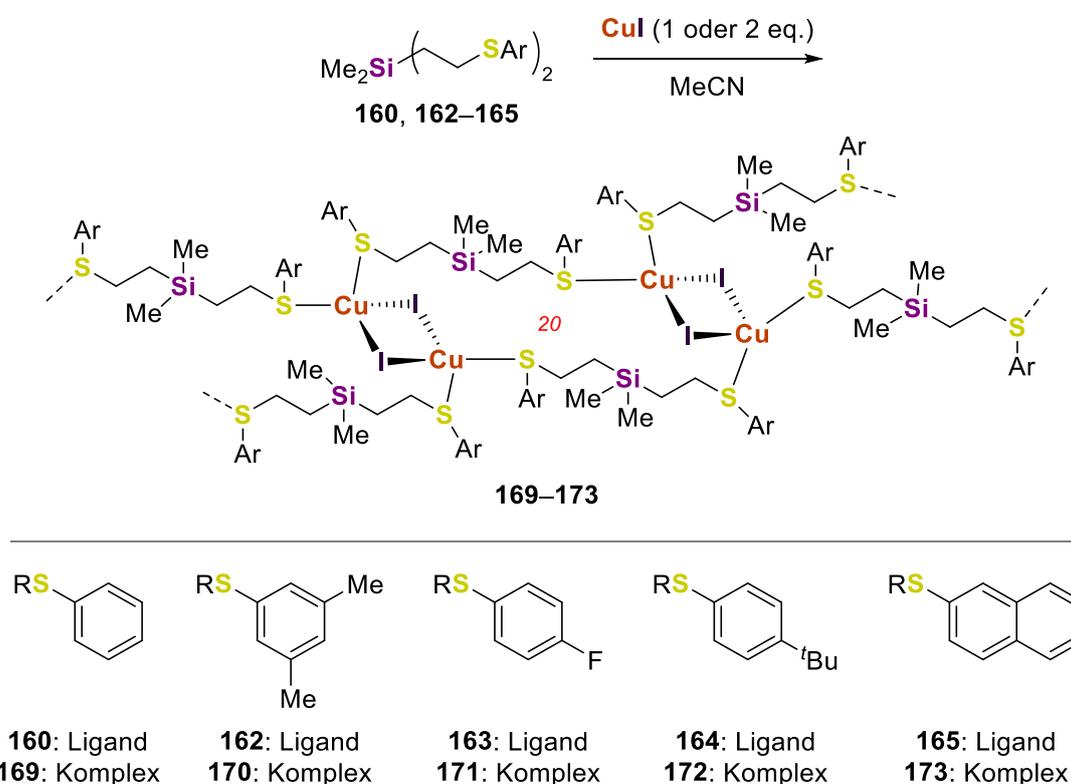
**160** und **161** konnten bereits von *Braun Streb* dargestellt werden.<sup>[17]</sup> Die anderen vier Liganden **162–165** konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisiert werden. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte dabei über GC/EI-MS und multinuklearer NMR-Spektroskopie. Details zu diesen können in Abschnitt 7.2.6 eingesehen werden.

## 5.5 Kupfer(I)-iodid Komplexierungen

Die Verwendung der synthetisierten Liganden in Kupfer(I)-iodid Komplexierungen ergab eine Vielzahl von Komplexen. Diese sollen nun diskutiert werden.

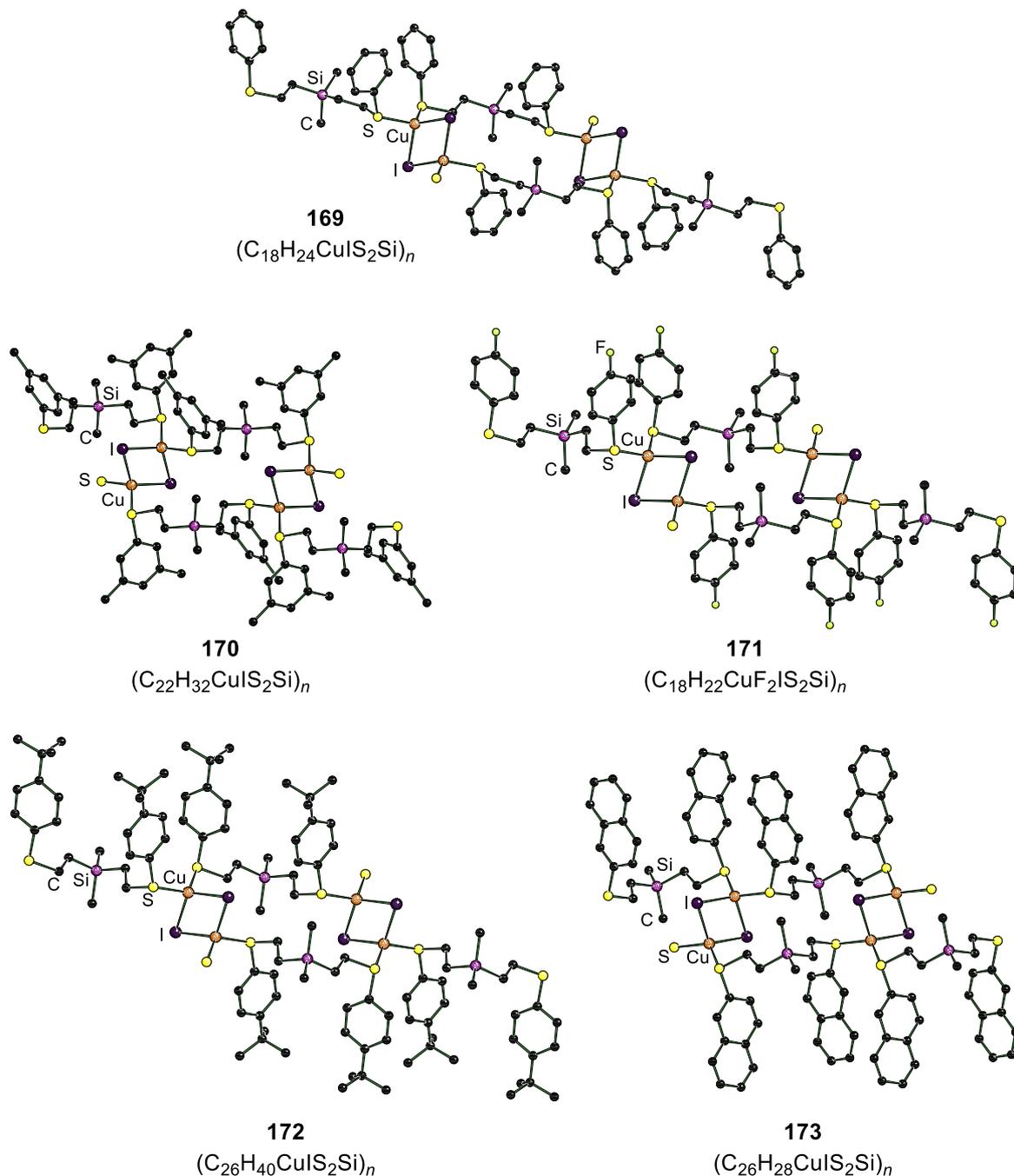
### 5.5.1 1D-Koordinationspolymere mit centrosymmetrischen $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2]$ -Einheiten

Die Liganden **160**, **162–165** wurden mit Kupfer(I)-iodid in Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb von bis zu zwei Stunden bildete sich ein weißer, schwerlöslicher Feststoff. Um sicher zu gehen, dass die Komplexierungen abgeschlossen waren, wurde die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am folgenden Tag konnten durch Erhitzen bis zum Rückfluss zunächst alle festen Bestandteile aufgelöst und durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur farblose Kristalle der jeweiligen Komplexe erhalten werden.



**Schema 5-4:** Kupfer(I)-iodid Komplexierungen mit den Liganden **160**, **162–165** hin zu Koordinationspolymeren **169–173**, in denen dimere, centrosymmetrische  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2]$ -Einheiten vorlagen.

Für die Liganden **160**, **162–164** wurden dabei Stoffmengenverhältnisse von 1:1 und für **165** 1:2 (Ligand:Metall) eingesetzt. Weitere Untersuchungen zeigten, dass außer **163** unabhängig vom Stoffmengenverhältnis immer Koordinationspolymere **169–173** gebildet wurden. In Abbildung 5-10 sind die Strukturen im Festkörper der jeweiligen Komplexe dargestellt. In Tabelle 5-1 ist ein Vergleich der auftretenden Bindungsparameter zu finden.



**Abbildung 5-10:** Komplexstrukturen im Festkörper von Koordinationspolymeren **169–173**. Wasserstoff-Atome und Fehlordnungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Zusätzliche Wiederholungseinheiten wurden durch Symmetrieoperationen erzeugt. Einzelne Schwefel-Atome deuten die Verknüpfungen innerhalb der Polymerkette an. Eine tabellarische Übersicht der auftretenden Strukturparameter ist weiter unten zu finden.

Komplex **169**, **172** und **173** kristallisierten im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (**169**) oder  $C2/c$  (**172** und **173**) beim Abkühlen auf Raumtemperatur aus Acetonitril in Form von farblosen Blöcken (**169** und **172**) oder farblosen Plättchen (**173**). Komplex **170** und **171** kristallisierten im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  ebenfalls beim Abkühlen auf Raumtemperatur aus Acetonitril in Form von farblosen Nadeln. **170** weist als einziger Komplex eine Fehlordnung in der Kohlenstoff-Silicium-Kette auf. Beim Abkühlen der Kristalle von **170** während der Einkristallröntgenstrukturanalyse auf 100 K führte mit hoher Wahrscheinlichkeit

diese Fehlordnung zum Bruch der Einkristalle. Daher wurde die Strukturaufklärung für **170** bei 150 Kelvin durchgeführt, was beim Vergleich der Strukturen berücksichtigt werden muss. Obwohl die Komplexe nicht isostrukturell zueinander sind, weisen alle fünf Komplexe dasselbe Strukturmotiv auf. Die Koordinationspolymere enthalten dimere, centrosymmetrische  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2]$ -Einheiten, die über Koordinationen der bidentaten Liganden verbunden werden. Jedes Ligand-Molekül koordiniert mit den Thioether-Substituenten an unterschiedliche Kupfer(I)-iodid-Einheiten. Dadurch entstehen anellierte Ringe mit einer Größe von 20 Atomen.

**Tabelle 5-1:** Vergleich der Bindungslängen für die Koordinationspolymere **169–173**.

Bindung	<b>169</b>	<b>170<sup>a</sup></b>	<b>171</b>	<b>172</b>	<b>173</b>
Cu–Cu [Å]	2.7255(4)	2.7852(8)	2.8730(5)	2.8422(4)	2.9976(6)
Cu–I [Å]	2.5857(2)	2.6144(5)	2.6182(3)	2.6232(2)	2.6236(4)
	2.7228(2) <sup>b</sup>	2.6753(5) <sup>b</sup>	2.6594(4) <sup>b</sup>	2.6898(2) <sup>b</sup>	2.6972(4) <sup>b</sup>
Cu–S [Å]	2.2945(4)	2.2862(10)	2.3183(6)	2.2905(4)	2.2892(7)
	2.3481(4)	2.3239(9)	2.3488(5)	2.3069(4)	2.3210(7)

<sup>a</sup> Bei 150 K gemessen; <sup>b</sup> verbrückender Cu–I-Kontakt, durch Symmetrie erzeugt.

Die Cu–Cu-Abstände aller Komplexe zeigen eine verhältnismäßig große Varianz. Für **169** und **170** unterschreiten die Metall-Zentren den doppelten *van-der-Waals* Radius (vgl. Tabelle 5-1). Dabei sei angemerkt, dass der Abstand der Kupfer-Atome, obwohl die Messung bei 150 K durchgeführt wurde so kurz ausfällt. Die drei verbleibenden Komplexe zeigen größere Cu–Cu-Abstände, wobei **173** nochmals einen signifikant längeren Abstand als **171** und **172** zeigt. Die  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2]$ -Motive weisen zwei unterschiedliche Cu–I-Abstände auf, wobei für **169** der größte Unterschied beider Abstände auftritt. Passenderweise sind die Cu–S-Abstände in **171** mit den elektronenziehenden Fluor-Substituenten, verglichen mit den anderen vier Komplexen, am längsten. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Ligandenstärke von **163** in Relation zu den andern Liganden heruntersetzt wird. Koordinationspolymer **169** konnte bereits von *Braun Streb* synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden. Beide Strukturlösungen von **169** zeigen gute Übereinstimmungen.<sup>[17]</sup> Die verbleibenden vier Koordinationspolymere waren bislang nicht bekannt und konnten somit im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-16 und Tabelle 8-17 in Abschnitt 8.3.10 zusammengefasst.

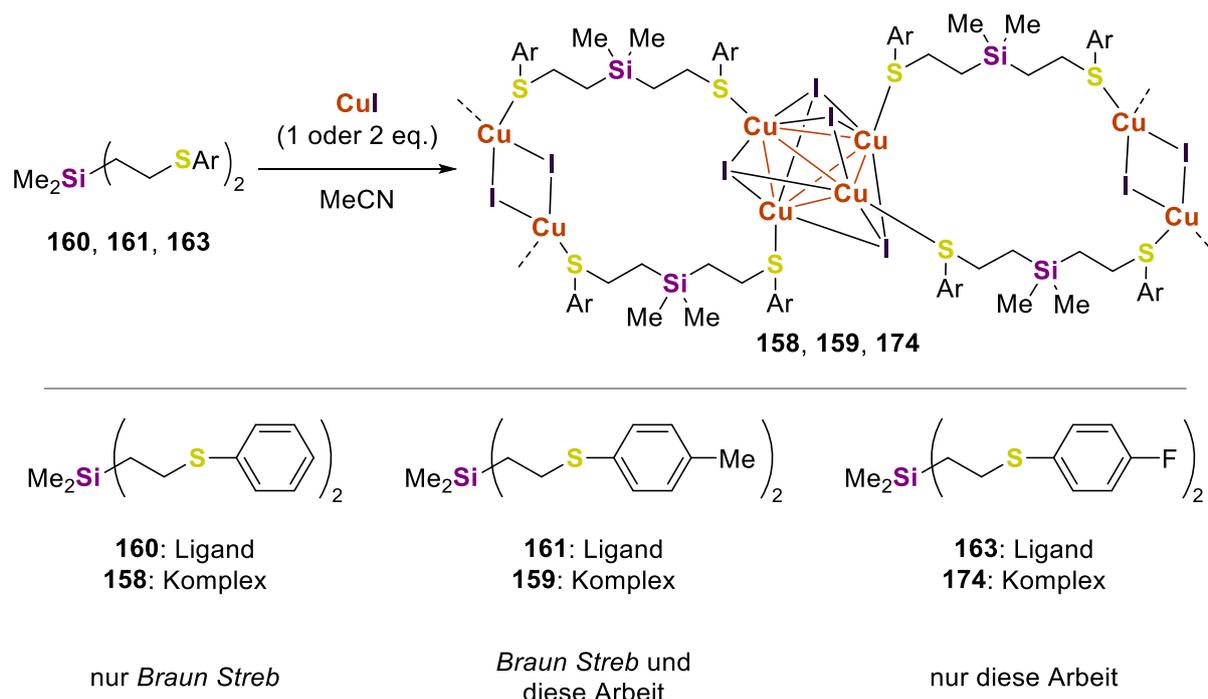
Versuche, in denen der Ligand **161** eingesetzt wurde, führten jedes Mal zur Bildung eines mit Kupfer(I)-iodid angereicherten Koordinationspolymers (Diskussion der Struktur weiter unten). Sogar Komplexierungen, in denen ein Unterschuss (0.9 eq.) von Kupfer(I)-iodid eingesetzt wurde, führte nicht zur Bildung eines vergleichbaren Koordinationspolymers wie **169–173**.

Trotz der verkürzten Cu–Cu-Abstände zeigten **169** und **170** keinerlei lumineszente Eigenschaften. Vergleichbares wurde für **171**, **172** und **173** beobachtet.

## 5.5.2 Lumineszente Kupfer(I)-iodid Koordinationspolymere

Im ersten Schritt sollten die beiden Koordinationspolymere **158** und **159** von *Braun Streb* reproduziert werden.<sup>[17]</sup> Nach erfolgreicher Synthese sollten photophysikalische Untersuchungen durchgeführt werden, um ein Verständnis für den Ursprung der jeweiligen Emissionsverhalten zu erlangen.

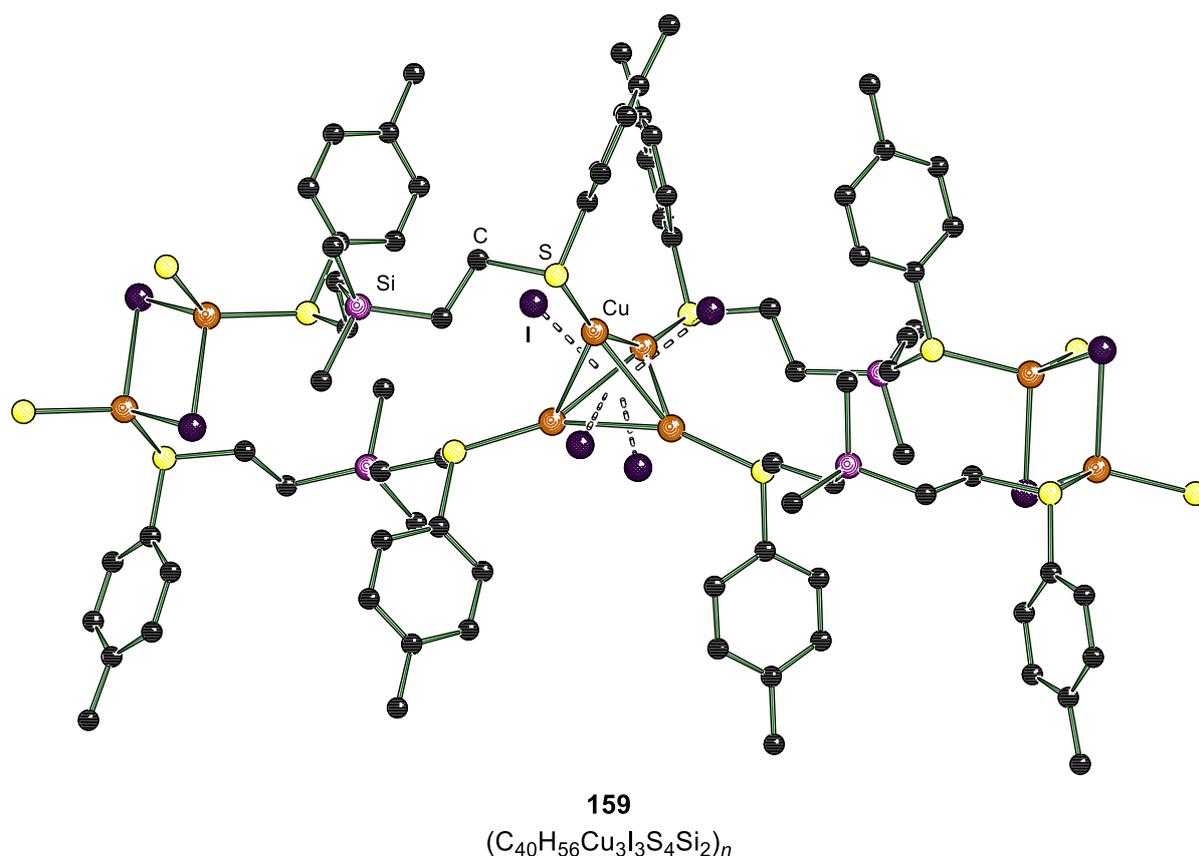
### Komplexsynthese und Strukturaufklärung



**Schema 5-5:** Synthese der lumineszenten Koordinationspolymere **158**, **159** und **174**.

Zunächst wurden **160** und Kupfer(I)-iodid in einem Stoffmengenverhältnis von 1:2 (Ligand zu Metall) in Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Innerhalb weniger Stunden war die Bildung eines schwerlöslichen Feststoffs zu erkennen, der am Folgetag durch Erhitzen bis zum Reflux und anschließendem langsamen Abkühlen umkristallisiert werden konnte. Röntgenstrukturanalysen zeigten die Bildung des nicht-lumineszierenden Koordinationspolymers **169**. Umfangreiche Versuchsreihen, in denen die Lösungsmittel Propionitril, Butyronitril oder Benzonnitril verwendet oder gesteigerte Stoffmengenverhältnisse (2:3, 1:4, 1:10) eingesetzt wurden, führten ebenfalls zur Bildung von **169**. Eine andere Herangehensweise war es das Koordinationspolymer **169** im Nachhinein mit einem weiteren Äquivalent Kupfer(I)-iodid umzusetzen. Alle festen Bestandteile dieser Komplexierung konnten durch Erhitzen bis zum Reflux restlos aufgelöst werden, jedoch bildete sich beim Abkühlen auf Raumtemperatur erneut Kristalle von **169**. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es somit nicht möglich das lumineszierende Koordinationspolymer **158** zu reproduzieren und daher auch nicht photophysikalisch zu untersuchen.

Wie im Abschnitt zuvor angedeutet wurde, bildete **161** unabhängig vom eingesetzten Stoffmengenverhältnis von Liganden und Kupfer(I)-iodid das lumineszierende Koordinationspolymer **159**. Selbst beim Einsatz eines Unterschusses von Kupfer(I)-iodid bildete sich **159**, in dem ein Verhältnis von 2:3 (Ligand zu Metall) vorliegt. Beide Reaktanden wurden in Acetonitril gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Innerhalb weniger Stunden bildete sich ein schwerlöslicher Feststoff, der am Folgetag durch Erhitzen bis zum Reflux vollständig aufgelöst werden konnte. Durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnten Einkristalle von **159** erhalten werden. In Abbildung 5-11 ist die Komplexstruktur im Festkörper in Form eines Polymerausschnitts dargestellt.



**Abbildung 5-11:** Komplexstruktur im Festkörper vom grün lumineszierenden Koordinationspolymer **159**. Zusätzliche Monomer Einheiten wurden durch Symmetrie erzeugt. Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Bindungslängen siehe Tabelle 5-2.

**159** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C_2/c$  beim Abkühlen auf Raumtemperatur aus Acetonitril in Form von farblosen Blöcken. Es war möglich einen hochaufgelösten Datensatz aufzunehmen. Die asymmetrische Einheit fasst zwei vollständige Moleküle von **161**, die drei Kupfer(I)-iodide koordinieren. Durch Symmetrieoperationen kann dann ein eindimensionales Koordinationspolymer erzeugt werden, in dem alternierend dimere  $[Cu_2(\mu_2-I)_2]$ - und tetramere  $[Cu_4(\mu_3-I)_4]$ -Einheiten miteinander verbunden werden. Die dimeren Einheiten entsprechen den centrosymmetrischen Einheiten in den Komplexen **169–173**. Der Cu–Cu-Abstand in **159** befindet sich im selben Bereich, der für die anderen Komplexe gefunden wurde (für genaue Werte s. Tabelle 5-2). Es liegt ebenfalls ein kürzerer und ein längerer Cu–I-

Kontakt vor, wobei der längere Kontakt zum Iodid- bzw. Cu-Atom ausgebildet wird, welches durch Symmetrieoperationen erzeugt wurde. Die Cu-S-Kontakte, die am dimeren Motiv auftreten, sind zwar nicht gleich lang, jedoch unterscheiden sie sich nicht maßgeblich von denen, die bereits zuvor beobachtet werden konnten. Innerhalb der  $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4]$ -Einheiten liegen abgesehen von einem Kontakt alle Metall-Metall-Abstände unterhalb des doppelten *van-der-Waals*-Radius' von Kupfer, sodass sie miteinander in Wechselwirkung treten können. Dies begünstigt metallzentrierte  $d \rightarrow s, p$ -Übergänge und ist vermutlich ein Bestandteil des Emissionsmechanismus. Mit einem mittleren Cu-Cu-Abstand von 2.7372 Å sind sie maßgeblich kürzer als in den eingangs beschriebenen Amin- und Phosphan-Komplexen. Zum Vergleich, der Kupfer(I)-iodid-Amin Komplex **154** wies Abstände von 2.87–3.01 Å und der Kupfer(I)-iodid-Phosphan-Komplex **157** einen Abstand von 3.1792–3.3904 Å auf.<sup>[101,103a]</sup> Kupfer(I)-Spezies und Thioether-Liganden gehen schwache Bindungen ein, die vom Metall-Zentrum kompensiert werden, indem stärkere Bindungen mit den verbleibenden Liganden eingegangen werden. Dadurch verkürzt sich der Metall-Metall-Abstand. Verglichen mit der dimeren Einheit im Koordinationspolymer sind die Cu-I-Abstände vergleichbar lang. Gleiches gilt auch für die Cu-S-Bindungen. Alle

**Tabelle 5-2:** Vergleich der Bindungslängen von **159** zwischen der hochaufgelösten Struktur in dieser Arbeit und der Struktur beschrieben von *Braun Streb*.

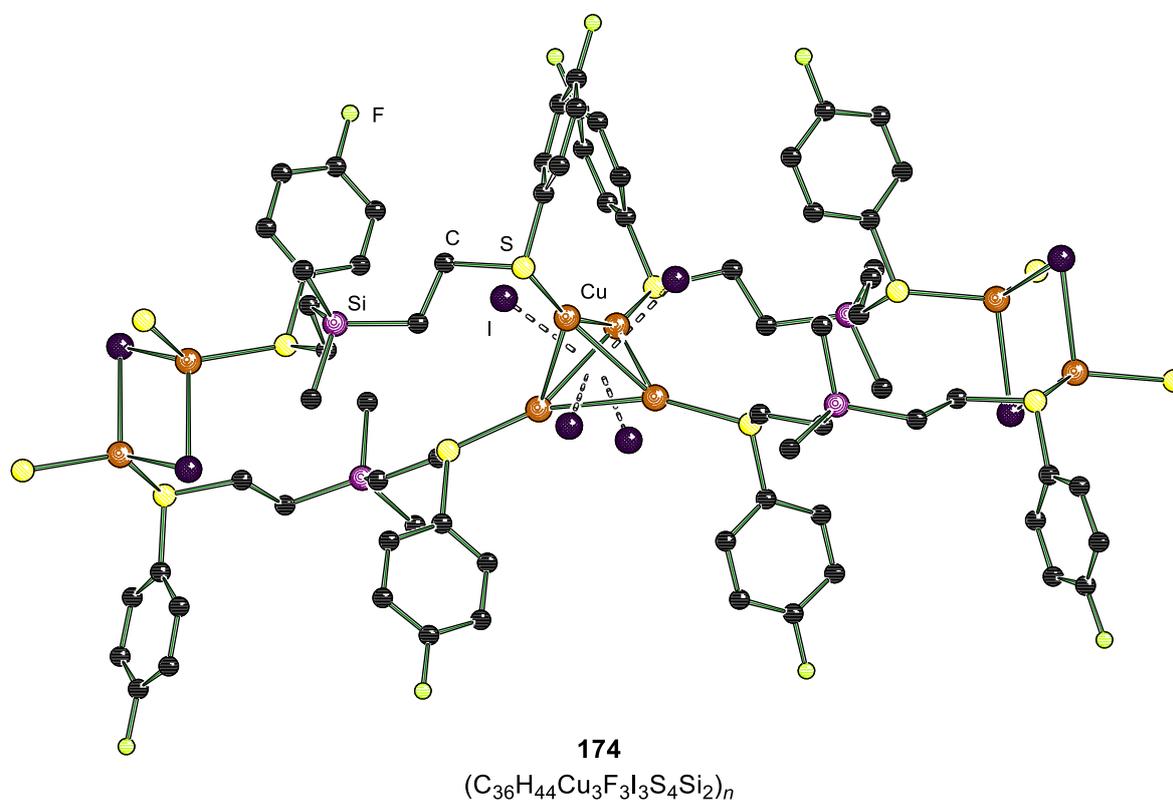
	diese Arbeit		<i>Braun Streb</i> <sup>[17]</sup>	
	Dimer	Tetramer	Dimer	Tetramer
Cu-Cu [Å]	2.9754(4)	2.7847(3)	2.9806(9)	2.7287(8)
		2.7928(3)		2.6560(6)
		2.6579(2)		2.7885(6)
		2.6578(2)		2.7886(6)
		2.7927(3)		2.6560(6)
		2.7316(3)		2.7846(9)
Mittelwert [Å]	–	2.7363	–	2.7337
Cu-I [Å]	2.6195(2)	2.6297(2)	2.6195(5)	2.6381(5)
	2.6816(2) <sup>a</sup>	2.6432(2)	2.6816(5) <sup>a</sup>	2.6975(5)
		2.7185(2)		2.7532(5)
		2.7549(2)		2.7179(5)
		2.6411(2)		2.6422(5)
		2.7000(2)		2.6279(5)
		2.6432(2)		2.6974(5)
		2.7549(2)		2.7179(5)
		2.7186(2)		2.7531(5)
		2.6999(2)		2.6422(5)
Mittelwert [Å]	2.6506	2.6904	2.6506	2.6887
Cu-S [Å]	2.3454(4)	2.3013(4)	2.2945(10)	2.3043(9)
	2.2979(4)	2.3065(3)	2.3438(10)	2.2983(10)
Mittelwert [Å]	2.3217	2.3039	2.3192	2.3013

<sup>a</sup> Verbrückender Cu-I-Kontakt

wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-18 in Abschnitt 8.3.11 zusammengefasst.

Werden die beobachteten Bindungslängen mit der Struktur verglichen, die *Braun Streb* beschrieben hat, zeigen sich insgesamt sehr gute Übereinstimmungen. Ein Vergleich der Bindungslängen aus beiden Strukturen ist ebenfalls in Tabelle 5-2 zu finden. Alle Abstände sind innerhalb weniger Picometer identisch zu einander.

Kupfer(I)-iodid und **163** wurden in einem Stoffmengenverhältnis von 1:2 (Ligand zu Metall) in Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Innerhalb weniger Stunden bildete sich ein schwerlöslicher Feststoff, welcher sich am Folgetag durch Erhitzen bis zum Reflux vollständig lösen ließ. Durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnten farblose Einkristalle erhalten werden. In Abbildung 5-12 ist die Komplexstruktur von **174** im Festkörper dargestellt.



**Abbildung 5-12:** Komplexstruktur im Festkörper vom gelb lumineszierenden Koordinationspolymer **174**. Zusätzliche Monomer Einheiten wurden durch Symmetrie erzeugt. Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Bindungslängen siehe Tabelle 5-3.

**174** kristallisierte ebenfalls im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C<sub>2</sub>/c* beim Abkühlen auf Raumtemperatur aus Acetonitril in Form von farblosen Blöcken. Die Qualität der Kristalle ermöglichte es ebenfalls einen hochaufgelösten Datensatz aufzunehmen. Die asymmetrische Einheit enthielt wieder zwei Moleküle von **163**, die drei Kupfer(I)-iodid Einheiten koordinieren. **159** und **174** zeigen beide dasselbe Koordinationsmotiv, sodass dies nicht nochmals detailliert beschrieben werden soll. In Tabelle 5-3 sind die auftretenden Bindungslängen

zusammengefasst. Insgesamt zeichnet sich ein vergleichbares Bild zum Koordinationspolymer **159** ab. Der Metall–Metall-Kontakt im  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2]$ -Motiv ist in **174** mit 2.8520(2) Å um circa 12 pm kürzer als in **159**. Alle weiteren gemittelten Abstände in beiden Strukturen unterscheiden sich weniger als 1 pm. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in Tabelle 8-18 in Abschnitt 8.3.11 zusammengefasst.

**Tabelle 5-3:** Übersicht über die auftretenden Bindungslängen in **174**.

	Cu–Cu [Å]	Mittelwert [Å]	Cu–I [Å]	Mittelwert [Å]	Cu–S [Å]	Mittelwert [Å]
[Cu <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -I) <sub>2</sub> ]	2.8520(2)	–	2.6115(2)	2.6565	2.3326(2)	2.3158
			2.7014(2) <sup>a</sup>		2.2990(2)	
[Cu <sub>4</sub> (μ <sub>3</sub> -I) <sub>4</sub> ]	2.8132(2)	2.7372	2.6135(2)	2.6882	2.2951(2)	2.3023
	2.6594(2)		2.6339(2)		2.3095(2)	
	2.7845(2)		2.6967(2)			
	2.6594(2)		2.7759(2)			
	2.7846(2)		2.6480(2)			
	2.7223(2)		2.7039(2)			
			2.6339(2)			
			2.7760(2)			
	2.6967(2)					
	2.7039(2)					

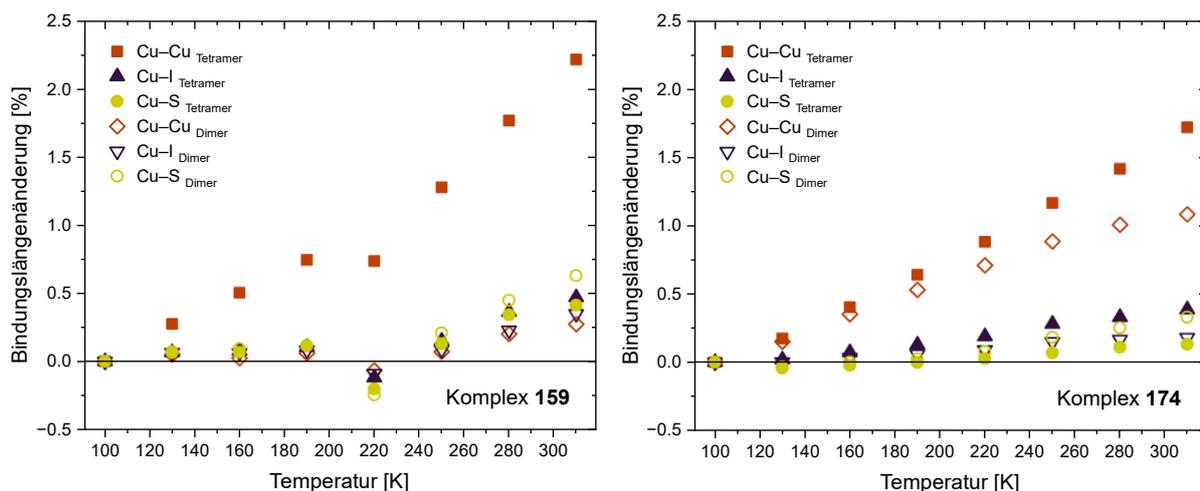
<sup>a</sup> Verbrückender Cu–I-Kontakt

Alle Komplexierungen, die mit **163** durchgeführt wurden, resultierten in einer gemischten Kristallfraktion. Die eine bestand aus dem lumineszierenden Koordinationspolymer **174**, die andere aus dem nicht-lumineszierenden Polymer **171**. In keinem Ansatz wurde **174** als einziges Produkt gebildet. Vermutlich verläuft die Bildung von **174** unter kinetischer Kontrolle. Versuche die Kristalldomänen manuell voneinander zu trennen stellten sich nach Elementaranalysen als nicht erfolgreich heraus. Da für photophysikalische Analysen Reinheit eine zwingende Voraussetzung ist, konnte im Rahmen dieser Arbeit keine Aufklärung des Emissionsprozesses durchgeführt werden.

### Temperaturabhängige Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die zwei lumineszierenden Koordinationspolymere **159** und **174** wurden temperaturabhängigen Strukturanalysen unterzogen. Beide Komplexe wurden in einem Temperaturbereich von 100–310 Kelvin untersucht mit einer Schrittweite von 30 Kelvin. In Abbildung 5-13 sind die relativen Veränderungen der Bindungslängen in Relation zur 100 Kelvin Strukturlösung gezeigt. In Tabelle 5-4 und Tabelle 5-5 sind die auftretenden Bindungslängen zusammengefasst.

## β-Silylthioether



**Abbildung 5-13:** Relative Bindungslängenänderungen von **159** (links) und **174** (rechts) in Abhängigkeit der Temperatur. Untersucher Temperaturbereich: 100–310 K in 30 K Schritten. Außer die von Cu-Cu<sub>Dimer</sub> sind alle Werte das Mittel aller auftretenden Werte.

**Tabelle 5-4:** Beobachtete Bindungslängen in Abhängigkeit der Temperatur in Koordinationspolymer **159**.

Temp. [K]	Cu-Cu		Cu-I		Cu-S	
	Tetramer <sup>a</sup> [Å]	Dimer [Å]	Tetramer <sup>a</sup> [Å]	Dimer <sup>a</sup> [Å]	Tetramer <sup>a</sup> [Å]	Dimer <sup>a</sup> [Å]
100	2.7380	2.9777	2.6913	2.6617	2.3040	2.3231
130	2.7455	2.9792	2.6931	2.6634	2.3055	2.3247
160	2.7517	2.9784	2.6934	2.6634	2.3055	2.3252
190	2.7584	2.9795	2.6941	2.6639	2.3066	2.3258
220	2.7581	2.9757	2.6881	2.6593	2.2993	2.3173
250	2.7729	2.9798	2.6953	2.6640	2.3069	2.3279
280	2.7864	2.9837	2.7011	2.6678	2.3119	2.3335
310	2.7987	2.9858	2.7039	2.6710	2.3135	2.3377

<sup>a</sup> Gemittelte Werte aus allen auftretenden Abständen.

**Tabelle 5-5:** Beobachtete Bindungslängen in Abhängigkeit der Temperatur in Koordinationspolymer **174**.

Temp. [K]	Cu-Cu		Cu-I		Cu-S	
	Tetramer <sup>a</sup> [Å]	Dimer [Å]	Tetramer <sup>a</sup> [Å]	Dimer <sup>a</sup> [Å]	Tetramer <sup>a</sup> [Å]	Dimer <sup>a</sup> [Å]
100	2.7392	2.8529	2.6898	2.6718	2.3033	2.3177
130	2.7439	2.8572	2.6903	2.6718	2.3023	2.3169
160	2.7502	2.8629	2.6917	2.6726	2.3028	2.3177
190	2.7567	2.8680	2.6932	2.6733	2.3032	2.3183
220	2.7633	2.8731	2.6949	2.6741	2.3039	2.3195
250	2.7711	2.8781	2.6973	2.6757	2.3049	2.3219
280	2.7779	2.8816	2.6986	2.6762	2.3058	2.3235
310	2.7862	2.8838	2.7002	2.6766	2.3063	2.3253

<sup>a</sup> Gemittelte Werte aus allen auftretenden Abständen.

Die Werte der Cu–Cu-Abstände in den tetrameren Einheiten sowie Cu–I- und Cu–S-Kontakte in beiden Einheiten für beide Komplexe in Tabelle 5-4, Tabelle 5-5 und Abbildung 5-13 entsprechen dem Mittelwert aller auftretenden Abstände. Alle Bindungslängen in Koordinationspolymer **159** nahmen mit steigender Temperatur erwartungsgemäß zu. Lediglich die Messung bei 220 Kelvin zeigte einen gleichbleibenden Cu–Cu-Abstand oder eine geringfügige Verkürzung der restlichen Abstände. Anschließend verlängern sich wieder alle Abstände. Anzeichen für eine Phasenumwandlung oder einer Umorganisation innerhalb des Komplexes konnten nicht gefunden werden, sodass es sich vermutlich um einen statistischen Ausreißer handelt. Die größten Bindungslängenveränderungen waren in **159** für die Cu–Cu-Abstände innerhalb der tetrameren  $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4]$ -Einheit zu beobachten. Der Mittelwert bei 100 K lag bei 2.7380 Å und bei 310 K bei 2.7987 Å, was einem Zuwachs von 2.2% entsprach. Bei 310 K ist der gemittelte Cu–Cu-Abstand im Tetramer immer noch kürzer als der doppelte *van-der-Waals*-Radius von Kupfer.<sup>[63]</sup> Verglichen dazu liegt der Cu–Cu-Abstand im centrosymmetrischen  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-I})_2]$ -Ring bei 310 K mit 2.9858 Å nur 0.3% über dem Abstand bei 100 K (2.9777 Å). Auffällig ist, dass die Cu–Cu-Abstände des Dimers, sowie die Cu–I- und Cu–S-Abstände im gesamten Koordinationspolymer einen vergleichbaren Trend aufwiesen und nur der Cu–Cu-Abstand des Tetramers deutlich größeren Veränderungen unterlag.

Im Koordinationspolymer **174** zeichnete sich prinzipiell ein ähnliches Bild. Mit steigender Temperatur nahmen alle Bindungslängen zu. Dabei waren wieder die deutlichsten Unterschiede für die Cu–Cu-Abstände innerhalb der  $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4]$ -Einheit auszumachen. Sie nahmen von 2.7392 Å bei 100 K bis 2.7862 Å bei 310 K zu, was einem Unterschied von 1.7% entspricht. Beide Werte lagen wieder unterhalb des doppelten *van-der-Waals*-Radius.<sup>[63]</sup> Die Abstände verlängern sich somit relativ und absolut weniger stark als für **159**. Ebenfalls anders als in **159** zeigte **174** auch deutliche Bindungslängenveränderungen der Kupfer-Atome in den centrosymmetrischen Einheiten. Sie verlängerten sich dieses Mal von 2.8529 Å bei 100 K zu 2.8838 Å bei 310 K, was einer Veränderung von 1.1% entspricht. Die Cu–I- und Cu–S-Kontakte zeigten wieder einen einheitlichen und deutlich weniger ausgeprägten Trend.

Insgesamt zeigten beide Komplexe ein vergleichbares temperaturabhängiges Verhalten. Die Bindungslängenveränderungen vor allem in den tetrameren Einheiten bilden eine gute Grundlage für thermochrome Eigenschaften, da davon ausgegangen werden kann, dass diese Geometrieinheiten mit hoher Wahrscheinlichkeit an den strahlenden Übergängen beteiligt sind.

## 5.6 Photophysikalische Untersuchungen

Durch Anregung mit UV-Strahlung (365 nm) konnte für **159** eine grüne und für **174** eine gelbe Emission festgestellt werden. In Abbildung 5-14 ist diese für Kristalle der jeweiligen Komplexe von denen das Lösungsmittel entfernt wurde gezeigt. Für **174** ist zudem auf der rechten Seite das Vorliegen einer zweiten Feststoffdomäne (kleine schwarze Punkte) zu erkennen.



Abbildung 5-14: Emission der Koordinationspolymere **159** und **174** durch Anregung mit UV-Strahlung (365 nm).

Zur Probenvorbereitung von **159** wurde das Koordinationspolymer dreimal umkristallisiert. Nach jedem Kristallisationsschritt wurde die Mutterlauge entfernt, die Kristalle mit  $n$ -Pentan gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Danach wurden die Kristalle in frischem Acetonitril aufgenommen und erneut durch Erhitzen bis zum Reflux und langsamen Abkühlen umkristallisiert.

### 5.6.1 Analysen in Lösungen

Photophysikalische Untersuchungen werden standardmäßig in Lösung und im Festkörper durchgeführt. Durch Absorptions- und Emissionsspektren in Lösung können direkt auf Übergänge einzelner Moleküle zurückgeschlossen werden. Packungs- und Aggregationseffekte können durch ausreichend hohe Verdünnung vollständig unterdrückt werden. Für **159** wurde versucht eine Messreihe in Lösung aufzunehmen. Eine willkürliche Menge der Einkristalle wurden in wenigen Millilitern Acetonitril suspendiert und bei Raumtemperatur über mehrere Tage gerührt. Auf Grund von einer zu geringen Löslichkeit von **159** in Acetonitril war es jedoch nicht möglich photophysikalische Untersuchungen in Lösung durchzuführen.

### 5.6.2 Analysen in Festkörper

Zu Beginn der photophysikalischen Untersuchungen im Festkörper wurden Absorptionsspektren sowohl für eine kristalline als auch für eine homogenisierte Probe aufgenommen (Abbildung 5-15). In beiden Spektren war ein vergleichbarer Verlauf zu erkennen. Es konnte eine hochenergetische Bande zwischen 240 und 340 nm und eine niederenergetische Bande zwischen 350 und 450 nm beobachtet werden. Die HE-Banden beider

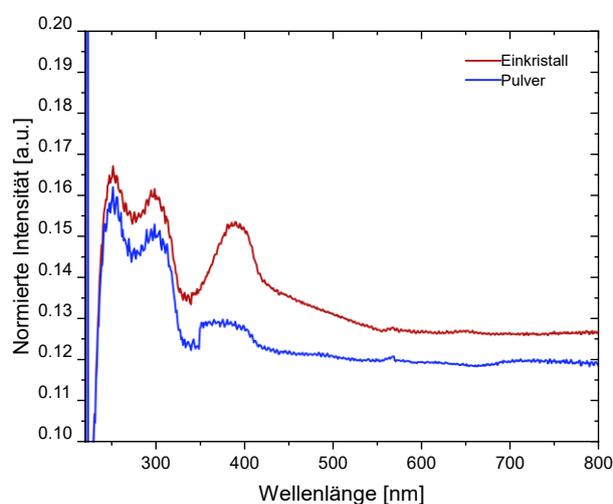
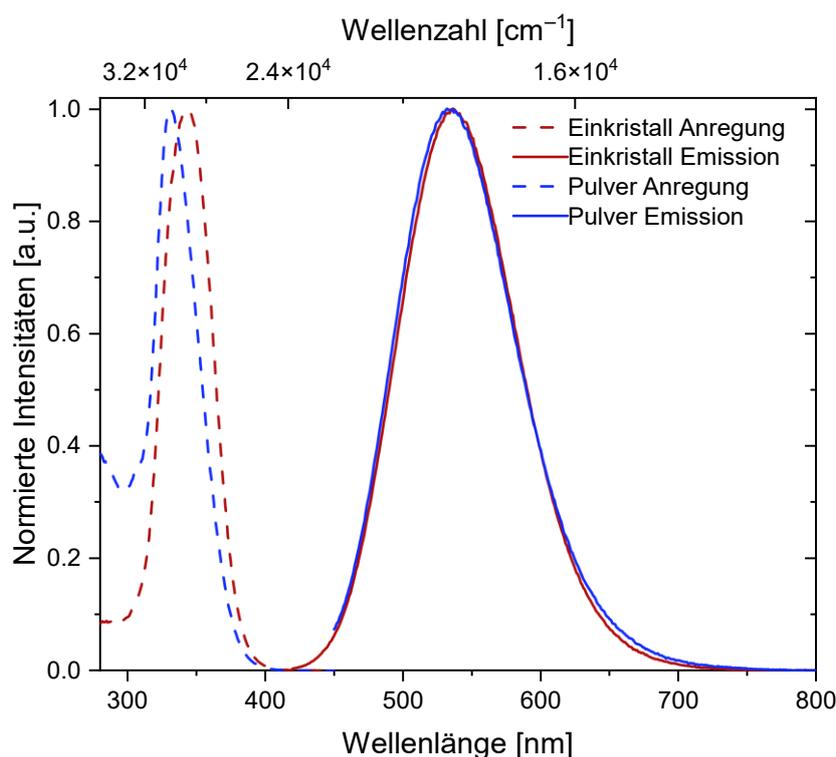


Abbildung 5-15: Absorptionsspektren im Festkörper.

Proben zeigten ein globales Maximum bei 252 nm (Kristall und Pulver) sowie ein lokales Maximum bei 299 nm (Kristall und Pulver). Die LE-Banden wiesen Maxima bei 389 nm (Kristall) und 370 nm (Pulver) auf. Anders als die HE-Bande unterschieden sich die LE-Banden deutlich im Hinblick auf ihre Intensitäten. Die homogenisierte Probe zeigte eine signifikant geringere Intensität als die kristalline Probe.

Anschließend wurde für beide Proben ein Anregungs- und Emissionsspektrum aufgenommen. In Abbildung 5-16 sind Emissions- und Anregungsspektrum bei Raumtemperatur für die kristalline Probe und die homogenisierte Probe dargestellt.



**Abbildung 5-16:** Anregungs- und Emissionsspektrum von **159** in kristalliner und gemörserter Form, gemessen bei Raumtemperatur. Anregungswellenlänge des Emissionsspektrums: 344 nm (Kristall), 345 nm (Pulver).

Im Emissionsspektrum war für beide Proben eine breite Bande von ca. 400–750 nm ohne Feinstruktur zu beobachten. Die Emissionsmaxima lagen bei 536 nm (Kristall) und 532 nm (Pulver). Im Anregungsspektrum konnte ebenfalls für beide Proben eine Bande im Bereich von 300–400 nm mit Maxima bei 343 nm (Kristall) und 332 nm (Pulver) beobachtet werden. Aufgrund der fehlenden Feinstrukturen handelten es sich hierbei um *charge transfer* Banden. Die *Stokes-Verschiebung* der kristallinen Probe betrug 193 nm bzw.  $10498\text{ cm}^{-1}$ , was einem Energieunterschied von 1.3 eV entsprach. Die amorphe Probe zeigte eine geringfügig größere *Stokes-Verschiebung* von 200 nm bzw.  $11323\text{ cm}^{-1}$ , was wiederum einem Energieunterschied von 1.4 eV entsprach. Da sich die Emissionsmaxima der unterschiedlichen Proben kaum voneinander unterscheiden ist davon auszugehen, dass **159** keine mechanochromen Eigenschaften aufweist.

Die Lebenszeit der Emissionsbande der kristallinen Probe betrug 4.17 μs und zeigte einen monoexponentiellen Zerfall. Für die Emissionsbande des Pulvers zeigte sich ein biexponentieller Zerfall mit zwei Lebenszeitkomponenten. Die kurzlebiger Komponente besaß eine Lebenszeit von 4.24 μs mit einer Amplitude von 88%, während die langlebiger Komponenten 7.58 μs betrug und eine Amplitude von 12% aufwies. Aus beiden ergab sich eine amplitudengewichtete Lebenszeit von 4.62 μs.

Bei 297 K ergaben Quantenausbeutebestimmungen für die kristalline Probe eine Ausbeute von 39% und für die homogenisierte Probe eine Quantenausbeute von 46%. Aus den amplitudengewichteten Lebenszeiten und den Quantenausbeuten konnten dann die strahlenden Ratenkonstanten  $k_r$  und die intrinsischen Lebenszeiten  $\tau_{\text{int}}$  mit

$$k_r = \frac{\Phi}{\langle \tau \rangle_{\text{amp}}} \text{ und } \tau_{\text{int}} = \frac{1}{k_r}$$

mit  $\Phi$ : Quantenausbeute und  $\langle \tau \rangle_{\text{amp}}$ : amplitudengewichtete Lebenszeit

bestimmt werden. Es ergaben sich strahlende Ratenkonstanten von  $9.34 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  (Kristall) und  $9.95 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  (Pulver). Die intrinsischen Lebenszeiten lagen bei 10.7 μs für die kristalline Probe und 10.1 μs für das Pulver. Aufgrund der langen intrinsischen Lebenszeit ist davon auszugehen, dass es sich bei der Emission um Phosphoreszenz handelt. Alle Werte sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst.

**Tabelle 5-6:** Photophysikalische Parameter von **159** aufgenommen bei 297 K.

Probe	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\tau$ (Anteil) [μs] <sup>a</sup>	$\langle \tau \rangle_{\text{amp}}$ [μs]	$\Phi$ [%]	$k_r$ [s <sup>-1</sup> ]	$\tau_{\text{int}}$ [μs]
Kristall	536	4.17 (100)	4.17	39 <sup>b</sup>	$9.34 \cdot 10^4$	10.7
Pulver	532	4.25 (0.88) 7.58 (0.12)	4.62	46 <sup>c</sup>	$9.95 \cdot 10^4$	10.1

<sup>a</sup> Anregungswellenlänge 450 nm; <sup>b</sup> Anregungswellenlänge 344 nm; <sup>c</sup> Anregungswellenlänge 332 nm.

Aufgrund der ähnlichen photophysikalischen Eigenschaften der homogenisierten und der kristallinen Probe wurden alle weiteren Untersuchungen nur noch mit der amorphen Probe durchgeführt.

Im nächsten Schritt wurden Emissionsspektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckte sich von 77–277 K mit einer Schrittgröße von 20 K. Die Probe wurde mit einer Wellenlänge von 332 nm angeregt. In Abbildung 5-17 sind die absoluten Intensitäten für den gesamten Temperaturbereich und die normierten Emissionsspektren bei 77 und 137 K dargestellt.

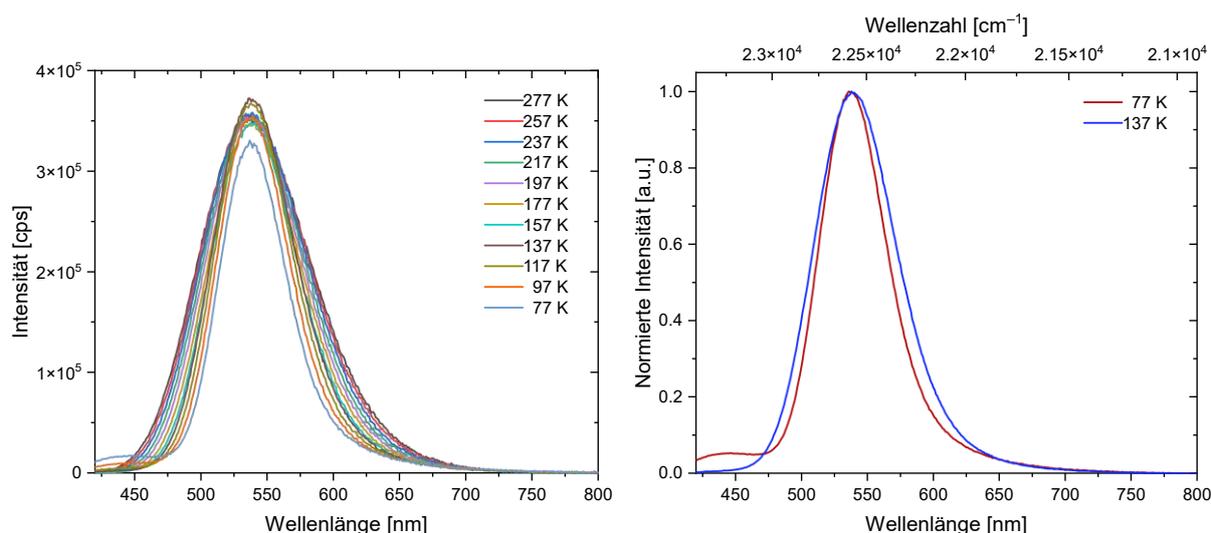


Abbildung 5-17: Links: Temperaturabhängige Emissionsspektren; rechts: normierte Emissionsspektren bei 137 K und 77 K von **159** (Anregungswellenlänge 332 nm).

Über den gesamten Temperaturbereich zeigte sich eine breite und unstrukturierte Bande mit einem Emissionsmaximum von 538 nm. Die Intensität der Bande blieb über den untersuchten Bereich weitestgehend konstant. Jedoch verringerte sich die Breite der Bande mit abnehmender Temperatur. Während die Halbwertsbreite bei 277 K einen Bereich von 490–590 nm einschloss, erstreckte dieser sich bei 77 K nur noch über 510–570 nm. Ab einer Temperatur von 97 K wurde eine zweite unstrukturierte Bande beobachtet, die mit sinkender Temperatur an Intensität gewann. Die zweite Bande erstreckte sich bei 77 K von ca. 420 nm bis 470 nm mit einem Emissionsmaximum bei 441 nm. Bei tiefer Temperatur zeigte **159** somit ein duales Emissionsverhalten.

Tabelle 5-7: Photophysikalische Parameter von **159** aufgenommen bei 137 und 77 K.

Temperatur [K]	$\lambda_{em}$ [nm]	$\tau$ (Anteil) [ $\mu s$ ] <sup>a</sup>	$\langle \tau \rangle_{amp}$ [ $\mu s$ ]	$\Phi$ [%]	$k_r$ [ $s^{-1}$ ]	$\tau_{int}$ [ $\mu s$ ]
137	538 (LE)	0.240 (0.31)	1.98 <sup>a</sup>	53% <sup>c</sup>	$2.67 \cdot 10^5$	3.74
		1.60 (0.38)				
		4.27 (0.31)				
77	538 (LE)	0.401 (0.29)	2.28 <sup>a</sup>	61% <sup>c</sup>	$2.68 \cdot 10^5$	3.73
		1.99 (0.42)				
		4.57 (0.29)				
77	441 (HE)	250 (0.81)	488 <sup>b</sup>	–	–	–
		1534 (0.19)				

<sup>a</sup> Anregungswellenlänge 450 nm; <sup>b</sup> Anregungswellenlänge 380 nm; <sup>c</sup> Anregungswellenlänge 332 nm.

Bei 77 und 137 K wurden Lebenszeiten und Quantenausbeuten ermittelt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 5-7 zusammengestellt. Für die HE-Bande bei 77 zeigte sich ein biexponentieller Zerfall, bei dem die kurzlebige Komponente mit 81% deutlich stärker gewichtet wurde als die langlebige Komponente. Es ergab sich eine amplitudengewichtete gemittelte Lebenszeit von 488  $\mu s$ . Bei beiden Temperaturen zeigte sich für die HE-Bande ein triexponentieller Zerfall. Bei

77 K wurde die mittlere Komponente mit 42% mehr gewichtet, als die beiden anderen Komponenten, wobei die beiden gleich stark gewichtet wurden. Es ergab sich eine amplitudengewichtete gemittelte Lebenszeit von 2.28 μs für die LE-Bande bei 77 K, welche mehr als 200-mal kleiner ist als die der HE-Bande. Bei 137 K lag nur die LE-Bande vor, dessen Lebenszeitkomponenten ungefähr gleichstark in die amplitudengewichtete gemittelte Lebenszeit eingingen. Diese wurde auf 1.98 μs bestimmt. In Relation dazu betragen die Lebenszeit der kristallinen und der amorphen Probe bei Raumtemperatur, die nur ein Emissionsmaximum aufwiesen, eine Lebenszeit von 4.17 und 4.62 μs.

Quantenausbeutenbestimmungen für die intensive LE-Bande ergaben Ausbeuten von 53% bei 137 K und 61% bei 77 K. Für die HE-Bande konnten aufgrund der geringen Intensität keine Werte für die Quantenausbeute bestimmt werden. Aus den Quantenausbeuten und den amplitudengewichteten Lebenszeiten konnten strahlende Ratenkonstanten von  $2.67 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  bei 137 K und  $2.68 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$  bei 77 K bestimmt werden. Aus diesen Werten können die intrinsischen Lebenszeiten mit 3.74 μs bei 137 K und 3.73 μs bei 77 K abgeleitet werden. Es handelt sich somit wieder um Phosphoreszenz. Im Anhang sind in Abbildung 10-18 Anregungsspektren im Festkörper bei 137 und 77 K für die HE- und LE-Bande zu finden.

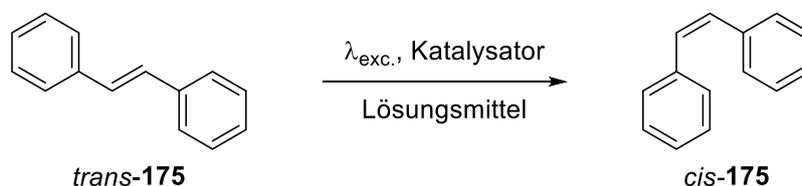
Ein duales Emissionsverhalten wurde bereits eingangs an den Beispielen der molekularen  $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4]$ -Komplexe beschrieben und wird bei Kupfer(I)-halogenid Clustern häufig beobachtet.<sup>[102,103]</sup> Anders als bei den Beispielen aus der Literatur war das Intensitätsverhältnis der HE-Bande im Vergleich zur LE-Bande von **159** bei tiefen Temperaturen sehr viel kleiner (Abbildung 5-17 rechts). Die HE-Bande von **159** ist bei 77 K näherungsweise zwanzigmal geringer als die LE-Bande. In den Literaturbeispielen dominiert die HE-Bande bei tiefen Temperaturen. Als Grund dafür könnte angeführt werden, dass bei 77 K noch immer nicht alle Molekülschwingungen eingefroren sind, sodass ein großer Teil von angeregten Zuständen strahlungsfrei deaktivieren. Zu dieser Überlegung würde passen, dass in der Literatur der HE-Bande häufig XLCT-Prozesse zugeordnet werden. Wenn Schwingungen von Liganden nicht eingefroren sind, wie es vermutlich hier der Fall war, werden strahlungslose Deaktivierungen begünstigt. Der LE-Bande wird in der Regel eine Mischung aus metallzentrierten  $d \rightarrow s, p$  und XMCT-Übergängen zugeordnet.<sup>[103a]</sup> Insgesamt trifft diese Zuordnung auch auf **159** zu. Für eine vollständige Untersuchung des Temperaturverhaltens der Banden sollten Messungen unter 77 K durchgeführt werden. Durch diese könnte überprüft werden, ob die HE-Bande gegenüber der LE-Bande dominiert und so das Verhalten in der Literatur reproduziert wird. Weiter müssten für eine zweifelsfreie Zuordnung der Übergänge zeitaufgelöste DFT-Berechnungen angestellt werden, welche bei polymeren Strukturen sehr anspruchsvoll sind.

Koordinationspolymer **159** zeigt prinzipiell ein duales Emissionsverhalten mit einer hoch- und einer niedrigerenergetischen Bande, wie es häufig für  $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-I})_4]$ -Komplexe beobachtet wird. **159** weist keine nachweisbaren mechanochromen Eigenschaften auf. Bei Raumtemperatur liegt nur die LE-Bande mit einem Emissionsmaximum von 536 nm (kristallin) bzw. 532 nm (amorph) vor. Die LE-Bande bei 297 K weist eine intrinsische Lebenszeit von 10  $\mu\text{s}$  auf. Der Emissionsprozess verläuft somit über einen langlebigen Spin-verbotenen Triplet-Zustand und kann als Phosphoreszenz charakterisiert werden. Ab einer Temperatur von 97 K war das Auftreten der HE-Bande mit einem Emissionsmaximum von 441 nm zu beobachten. Diese trat bis 77 K nur als wenig intensive und unstrukturierte Bande mit einer Lebenszeit von 488  $\mu\text{s}$  auf. Beide Banden können mit hoher Wahrscheinlichkeit *charge transfer* Prozessen zugeordnet werden.

### 5.6.3 Photokatalyse

Die photophysikalischen Eigenschaften von **159** zusammen mit der zuvor beschriebenen Löslichkeit führten zu Überlegungen, ob **159** in heterogen photokatalysierten Reaktionen eingesetzt werden könnte. Die Isomerisierungsreaktion von *trans*- zu *cis*-Stilben (**175**) ist eine Standardreaktion, um dies zu prüfen.<sup>[108]</sup> In Tabelle 5-8 sind drei Beispiele aus der Literatur präsentiert, die diese als homogen photokatalysierte Reaktion in Lösung untersucht haben.

**Tabelle 5-8:** Literaturbekannte photokatalysierte *cis/trans*-Isomerisierung von Stilben (**175**) in Lösung.



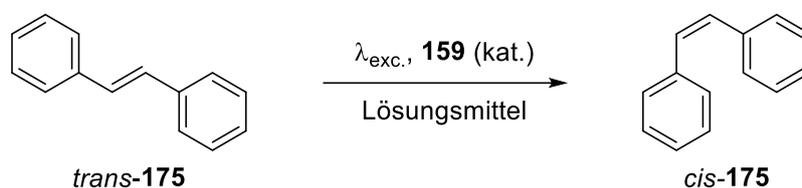
Lösungsmittel	$\lambda_{\text{exc.}}$ [nm]	Photokatalysator	$n_{\text{cis}}/n_{\text{trans}}$
Cyclohexan <sup>[109]</sup>	276	–	13.3
Benzol <sup>[110]</sup>	365	Benzophenon	1.45
Benzol <sup>[110]</sup>	365	Carbazol	5.70

Die erste Reaktion verlief in Cyclohexan ohne die Verwendung eines Photokatalysators. Durch Anregung mit einer Wellenlänge von 276 nm konnte nach Erreichen des stationären Punktes ein Stoffmengenverhältnis vom *cis*- und *trans*-Isomer von 13.3 bestimmt werden.<sup>a</sup> Durch Einsatz eines Photokatalysators kann die Anregungswellenlänge auf 365 nm gesenkt werden, da dieser anstelle des Substrats die Strahlung absorbiert. Anschließend wird der angeregte Zustand auf

<sup>a</sup> Der stationäre Punkt ist darauf zurückzuführen, dass auch die Isomerisierung vom *cis*- ins *trans*-Isomer photoinduziert ablaufen kann, jedoch unter den untersuchten Bedingungen mit einer geringeren Geschwindigkeitskonstante.

das Substrat durch Stoßprozesse übertragen und der Photokatalysator kehrt in den Grundzustand zurück. Eine größere Wellenlänge entspricht einer geringeren Energie, wodurch die Wahrscheinlichkeit für Zersetzungsprozesse oder Nebenreaktionen verringert wird. Die Verwendung von Benzophenon als Photokatalysator, welcher auch während der Liganden Synthesen in der Thiol-En-Reaktion eingesetzt wurde, führte im stationären Punkt zu einem leichten Überschuss vom *cis*-Isomer (*cis/trans* = 1.45). Die vergleichbare Reaktion unter Verwendung von Carbazol als Photokatalysator zeigte einen deutlichen Anstieg vom *cis*-Isomer (*cis/trans* = 5.70). Der Vorteil, dass eine niederenergetische Strahlung verwendet werden kann, hat also gleichzeitig den Nachteil der geringen Bildung des *cis*-Isomers.

Eine heterogen photokatalysierte Isomerisierung von *trans*- in *cis*-Stilben wurde bis dato nicht untersucht. Aufgrund der Unlöslichkeit in Acetonitril stellt **159** einen vielversprechenden Katalysator dar. In Schema 5-6 ist eine allgemeine Reaktionsgleichung abgebildet.



**Schema 5-6:** Versuchte heterogene photokatalysierte *trans/cis*-Isomerisierung von Stilben (**175**). Anregungswellenlängen: 365 oder 405 nm.

Zu Beginn wurde *trans*-Stilben (**175**) in Acetonitril gelöst und **159** in katalytischen Mengen in der Lösung suspendiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit einer Wellenlänge von 365 nm oder 405 nm bestrahlt. Mit fortschreitender Bestrahlungsdauer konnte eine Zersetzung des suspendierten Feststoffs beobachtet werden. Dies wurde durch die Auslöschung der Emission von **159** bestätigt. Vergleichbare Beobachtungen konnten auch bei Reaktionen in Tetrahydrofuran, Dichlormethan und Toluol gemacht werden. Eine mögliche Ursache der Zersetzung könnte in der Anwesenheit von Sauerstoff liegen. Durch Anregung könnte das sonst inerte  $^3\text{O}_2$ -Molekül in das reaktiven  $^1\text{O}_2$  überführt werden, welches dann nach und nach mit dem Koordinationspolymer reagiert. Um diese Hypothese zu bestätigen wird weitere Forschungsarbeit in Kooperation mit *Indranil Sen* unternommen.

## 5.7 Fazit

Durch die UV-induzierte Thio-En-Reaktion war es möglich die verschieden funktionalisierten Thiole zuverlässig in die gewünschten bidentaten β-Silylthioether zu überführen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit können auch weitere Thiol-Bausteine problemlos in dieser Reaktion verwendet werden.

Die durchgeführten Kupfer(I)-iodid Komplexierungen zeigten, dass die Bildung der lumineszierenden Koordinationspolymere wahrscheinlich unter kinetischer Kontrolle verlaufen. Es gelang

vermutlich aus diesem Grund nicht das Koordinationspolymer **158** von *Braun Streb* zu reproduzieren und Koordinationspolymer **174** in ausreichender Reinheit zu erhalten. Eventuell könnte die Verwendung des *Arend Apparats*<sup>[111]</sup> eine zuverlässige Synthese der Koordinationspolymere zugänglich machen.

Durch photophysikalische Studien konnte für **159** ein phosphoreszierendes Emissionsverhalten nachgewiesen werden. Weiter zeigte das Koordinationspolymer ab 97 K und tiefer ein duales Emissionsverhalten, bestehend aus einer intensiven niederenergetischen und eine wenig intensiven hochenergetischen Bande. Oberhalb von 97 K ist nur die niederenergetische Bande zu beobachten, welcher Cluster-zentrierte Übergänge zugeordnet wurden. Die wenig intensive Bande wird mit hoher Wahrscheinlichkeit von XLCT oder MLCT Prozessen hervorgerufen. Da dies vermutlich auch auf **158** und **174** zutreffen wird kann anhand der erhaltenen Ergebnisse nicht abgeleitet werden, warum bei den drei Komplexen ein solch verschiedenes Emissionsverhalten zu beobachten ist. Überlegungen, dass Elektronendichteverchiebungen mit Beteiligung der Liganden verantwortlich sind, sind aufgrund des Fehlens der hochenergetischen Bande bei Raumtemperatur, welche XLCT-Prozessen zugeordnet wurde, wenig wahrscheinlich. Diese sind vermutlich aufgrund von strahlungsfreien Desaktivierungen bei Raumtemperatur nicht zu beobachten. Photophysikalische Untersuchungen der Koordinationspolymere und ein anschließender Vergleich sollte Auskunft darüber geben können. Eine detaillierte Zusammenfassung ist in Abschnitt 6.4 zu finden.

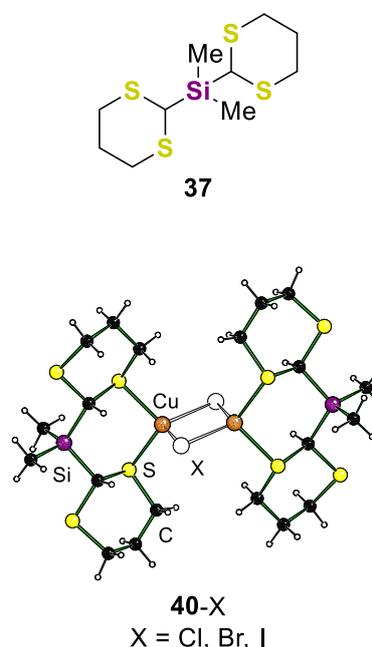
## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten umfangreiche Erkenntnisse aus den Bereichen der – zum Großteil metallorganischen – Ligandsynthese und Komplexchemie von Übergangsmetallen erhalten werden. In den vier nachfolgend beschriebenen Themenstellungen wurden sich unterschiedlichster Thioether-Bausteine bedient, die mit Silanen zu neuartigen Ligandensystemen kombiniert wurden. Dabei war es notwendig, Substrat-spezifische Problemlösungen zu erarbeiten, um so zum gewünschten Ziel zu gelangen. Potentielle Lösungsansätze wurden mithilfe einer Kombination geeigneter Analysemethoden (NMR, GC/EI-MS, EA und IR) identifiziert und bewertet.

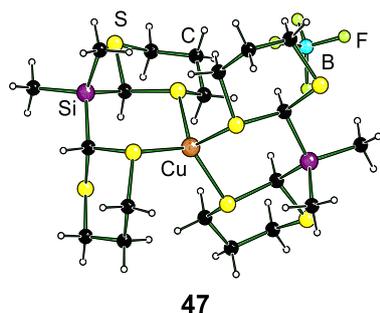
Der Fokus der anschließenden Übergangsmetallkomplexierungen lag auf den Kupfer(I)-halogeniden. Jedoch wurden auch andere Übergangsmetallreagenzien, wie Quecksilber(II)-, Cadmium(II), Zink(II)- und Palladium(II)-halogenide eingesetzt. Mithilfe eines breiten Spektrums an Analysemethoden (NMR, SCXRD, PXRD, temp.-abhängige SCXRD, TGA, IR und exp. Elektronendichtebestimmungen) wurden die erhaltenen Koordinationsverbindungen unter verschiedenen Gesichtspunkten analysiert und charakterisiert. Es gelang, ein breites Feld an Themengebieten zu bearbeiten, tiefreichende Erkenntnisse zu erhalten und neue unbeantwortete Forschungsfragen freizulegen.

### 6.1 1,3-Dithiane

Begonnen wurde mit der Verwendung von Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) als Ligand in Kupfer(I)-halogenid Komplexierungen. Es gelang, die drei isostrukturellen, centrosymmetrischen Kupfer(I)-halogenid Komplexe **40** zu synthetisieren und strukturell aufzuklären (Abbildung 6-1). **40-I** konnte bereits in der eigenen Masterarbeit<sup>[9]</sup> erhalten werden und gab Anlass zur Synthese der leichteren Halogenid-Komplexe **40-Cl** und **40-Br**. Alle drei Komplexe lagen als Dimere vor, die durch Halogenid-Verbrückungen im  $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-X})_2]$ -Ring als zentrales Motiv aufgebaut wurden. In **40** trat der formal multidentate Silylthioether-Ligand **37** als zweizähniger Chelatligand auf. IR-Untersuchungen von **40** zeigten, dass die Spektren durch Vibrationen des Liganden dominiert wurden. Vergleiche mit dem freien Liganden **37** in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen, zeigten, dass Schwingungen mit Metall- oder Halogenidbeteiligung außerhalb des untersuchten Frequenzbereichs ( $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) lagen. Insgesamt offenbarten die drei Komplexe **40** ein einheitliches Bild bezüglich ihrer Komplexstrukturen und Eigenschaften.



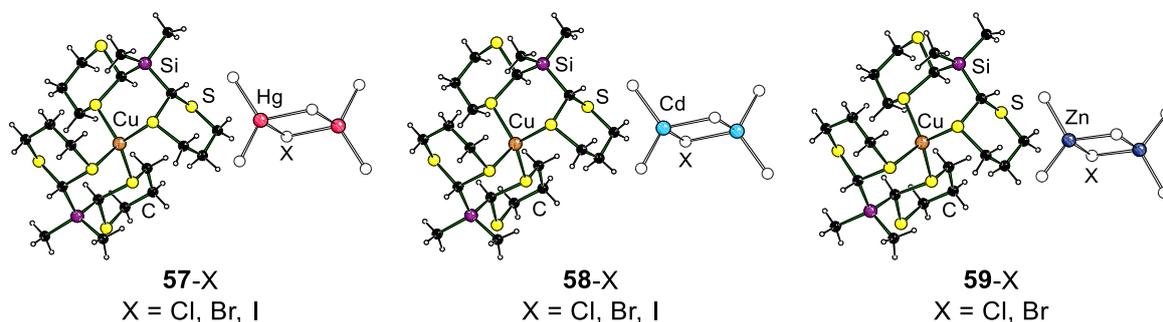
**Abbildung 6-1:** Lewis-Formel von **37** (oben); Komplexstrukturen der centrosymmetrischen Kupfer(I)-halogenid Komplexe **40** (unten).



47

Abbildung 6-2: Komplexstruktur des ionenseparierten Kupfer(I)-tetrafluoroborat Komplex 47.

Mit Kupfer(I)-tetrafluoroborat bildete Ligand **37** den ionenseparierten Komplex **47** (Abbildung 6-2). Das Kupfer(I)-Kation wurde durch zwei chelatisierende Ligand-Moleküle vom schwach-koordinierenden Tetrafluoroborat-Anion abgeschirmt. In anschließenden NMR-Untersuchungen konnte **47** auch in Lösung (Acetonitril) nachgewiesen werden. Anschließend gelang es, einen äquivalenten Hexafluorophosphat-Komplex in Lösung bestimmen. Versuche, diesen zu kristallisieren und die Komplexstruktur im Festkörper aufzuklären, waren bis dato nicht erfolgreich.



57-X

X = Cl, Br, I

58-X

X = Cl, Br, I

59-X

X = Cl, Br

Abbildung 6-3: Komplexstrukturen im Festkörper der bimetallichen, ionenseparierten Komplexe 57–59.

Die freien Koordinationsstellen innerhalb der oben genannten Komplexe gaben Anlass, zu untersuchen, ob diese für zusätzliche Koordinationen eingesetzt werden konnten. Studien, in denen eine Kombination aus Kupfer(I)-halogeniden zusammen mit den bivalenten Gruppe 12 Halogeniden eingesetzt wurden, ergaben die in Abbildung 6-3 gezeigten Komplexe **57–59**. Es gelang acht, ebenfalls ionenseparierte, Komplexe zu synthetisieren und strukturell aufzuklären, wobei alle das gleiche Strukturmotiv aufwiesen. Das bivalente Gruppe 12 Halogenid abstrahierte die Halogenid-Atome aus den centrosymmetrischen  $[\text{Cu}_2[\mu_2\text{-X}]_2]$ -Motiven (siehe Komplexe **40**) und bildete Halogenid-verbrückte  $[(\text{X}_2\text{M})_2(\mu_2\text{-X})_2]$ -Dianionen. Das verbleibende Kupfer-Kation bildete dann zusammen mit zwei Ligand-Molekülen ein Komplexkation, welches bereits in **47** beobachtet werden konnte. Abgesehen von der Paarung Kupfer(I)-iodid/Zink(II)-iodid, gelang es, die gesamte Reihe der bimetallichen Homohalogenid-Komplexe (Kupfer und Gruppe 12 Elemente) zu synthetisieren. Die Komplexkationen aller ionenseparierter Komplexe zeigten strukturell sehr gute Übereinstimmungen, wodurch der schwach-koordinierende Charakter der Komplexdianionen deutlich wurde. IR-Untersuchungen zeigten ein ähnliches Bild, wie zuvor die centrosymmetrischen Komplexe **40**: Wieder dominierten die Ligand-Moleküle das Spektrum, was erneut durch quantenchemische Berechnungen bestätigt werden konnte.

Die zweifellose Tendenz von Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**62**), kleine, molekulare Komplexe zu bilden, stand im Kontrast zum verwandten, in der Literatur untersuchten Liganden 1,2-Bis(1,3-dithian-2-yl)ethan (**53**). Letzterer bildete mit Kupfer(I)-halogeniden ausschließlich polymere Komplexstrukturen, deren Dimensionalitäten sowohl vom Halogenid als auch vom eingesetzten Stoffmengenver-

hältnis abhängig waren.<sup>[32]</sup> Die scheinbar widersprüchlichen Komplexierungseigenschaften der beiden Liganden wurde der zusätzlichen Atomgruppe zwischen den beiden 1,3-Dithian-Substituenten in **53** zugeschrieben. In Chelatkomplexen würden so thermodynamisch weniger stabile siebengliedrige Ringe anstelle von Sechsringen (vgl. **40**) gebildet werden. Um diese Hypothese zu untersuchen, wurde Ligand **62** (Abbildung 6-4, links) synthetisiert und in ersten orientierenden Übergangsmetall-Komplexierungen eingesetzt. Es konnten zwei Koordinationspolymere und der molekulare, centrosymmetrische Komplex **66** (Abbildung 6-4, rechts) erhalten werden. In allen drei Komplexen trat **62** als Chelatligand auf. In beiden Koordinationspolymeren kamen zusätzlich verbrückende Koordinationen hinzu, sodass alle vier Donor-Atome Metall-Kontakte ausbildeten. **62** schien eine Tendenz zur Polymerbildung aufzuweisen und ähnelte damit dem literaturbekannten Liganden **53**. Jedoch wurden auch chelatisierende Komplexierungen beobachtet, die eher dem Silylthioether **37** entsprachen. Insgesamt ist weitere Forschungsarbeit in Bezug auf die Komplexierungseigenschaften von **62** angebracht, da das Potential des Liganden noch nicht ausgeschöpft ist.

Untersuchungen sowohl mit **37** und **62** als Liganden, in denen Silber(I)-halogenide anstelle von Kupfer(I)-halogeniden eingesetzt wurden, ergaben keinerlei Komplexe. Dies lässt vermuten, dass Kupfer innerhalb der Kupfergruppe (Cu, Ag, Au) eine Sonderstellung zukommt. Um dies eindeutig zu bestätigen oder zu widerlegen, wäre weitere Forschungsarbeit, in Form des Einsatzes von Gold(I)-halogeniden oder Goldsäuren, notwendig.

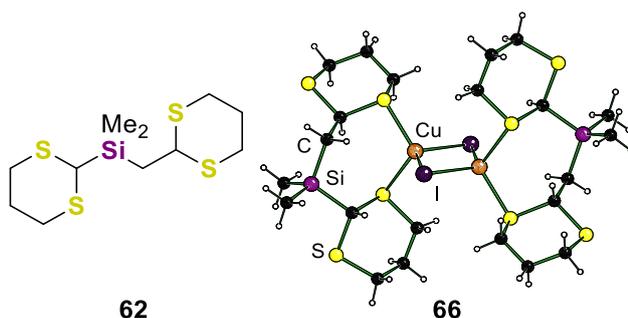


Abbildung 6-4: Lewis-Formel des modifizierten Liganden **62** und Komplexstruktur des centrosymmetrischen Komplex **66**.

## 6.2 Element-Vinyl

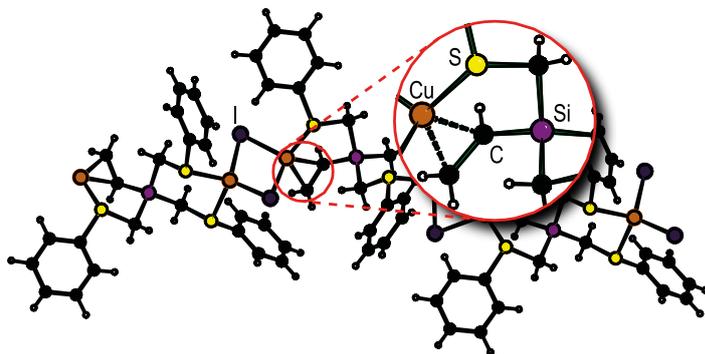


Abbildung 6-5: Komplexstruktur im Festkörper von **68**.

Arbeitskreis synthetisiert werden.<sup>[17]</sup> Es wurde davon ausgegangen, dass Silicium-Atome, aufgrund der Elektronegativitätsdifferenz benachbarte Kohlenstoff-Substituenten elektronisch anreichern. So würden die Donoreigenschaft einer Vinyl-Gruppe, wie sie im verwendenden Tris-([phenylthio]methyl)vinylsilan (**67**) vorlag, positiv beeinflusst und eine  $\pi$ -Koordination ermöglicht werden.

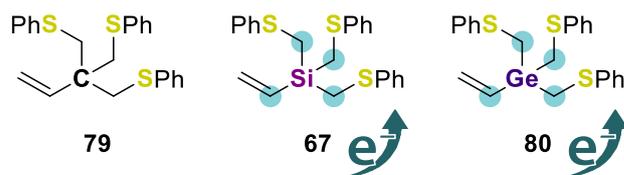


Abbildung 6-6: Elektronische Anreicherungen der Kohlenstoff-Substituenten durch benachbarte Silicium- und Germanium-Atome in **67** und **80**, in Relation zu Ligand **79**.

Um diesen Erklärungsansatz zu untersuchen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Reihe der drei Vinyl-Liganden **67**, **79** und **80**, mit Zentralatom aus der vierten Hauptgruppe synthetisiert (Abbildung 6-6). NMR-Untersuchungen bezüglich der elektronischen Eigenschaften zeigten eine Erhöhung der Elektronendichte an den Silicium- und Germanium-gebundenen Kohlenstoff-Gruppen in **67** und **80**, verglichen mit den entsprechenden Atomgruppen im Kohlenstoff-Liganden **79**. Zusätzlich zeigten sich deutliche Entschirmungen an den terminalen  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Vinyl-Gruppen von **67** und **80**, was in eine Abreicherung der Elektronendichte übersetzt werden konnte. Spätere experimentelle Elektronendichtebestimmungen für die Molekülstruktur von **67** konnten dies durch Ladungsdichtekonzentration auf dem benachbarten Kohlenstoff erklären. So kam es zu attraktiven elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem positiv geladenen Si-Atom und dem negativ geladenen *ipso*-C-Atom.

Kupfer(I)-iodid-Komplexierungen, bei denen **79** als Ligand verwendet wurde, sollten als Referenz für die schwereren Homologe dienen. Durch NMR-Untersuchungen und lösungsmittelfreie Komplexierungen konnte jedoch bewiesen werden, dass kein Komplex gebildet wurde. Die Erwartungshaltung, dass vielleicht die Vinyl-Gruppe keine Koordination eingehen würde, wurde somit bestätigt. Jedoch waren das Ausbleiben von Thioether-Koordinationen ein unerwartetes Ergebnis und wurde ebenfalls auf die fehlende elektronische Anreicherung zurückgeführt.

Im zweiten Themenblock der vorliegenden Arbeit stand die Bindungssituation innerhalb des Koordinationspolymers **68** (Abbildung 6-5) im Fokus. Dieses beinhaltete eine selten beobachtete  $\pi$ -Koordination einer C-C-Doppelbindung an einer Kupfer(I)-iodid-Einheit. **68** konnte 2018 von *Braun Streb* im eigenen

Arbeitskreis synthetisiert werden.

Koordinationspolymer **68** konnte durch den Einsatz des Silicium–Vinyl-Liganden **67** und Kupfer(I)-iodid reproduziert und zusätzlich dessen Bildung als unabhängig vom Stoffmengenverhältnis nachgewiesen werden. **68** konnte mithilfe unterschiedlichster Analysemethoden untersucht und charakterisiert werden: Durch IR-Spektroskopie konnten fehlende Schwingungen der Vinyl-Gruppe nach Ausbilden der Koordination identifiziert werden; temperaturabhängige Einkristallröntgenstrukturmessungen zusammen mit TGA-Analysen schlossen Phasenumwandlungen im Bereich von 100 bis 870 Kelvin aus; und experimentelle Elektronendichtebestimmungen lieferten Einsichten in die Bindungssituation. Mit dieser Methode konnte experimentell die Existenz einer  $\pi$ -Koordination nachgewiesen werden (Abbildung 6-7).

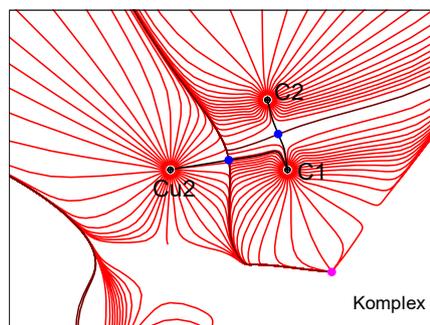


Abbildung 6-7: Trajektorienplot der Vinyl- $\pi$ -Koordination in **68**.

Als Drittes wurde das analoge Germanium–Vinyl-Koordinationspolymer **102** synthetisiert und strukturell aufgeklärt. Da **67** und **80** vergleichbare Eigenschaften aufwiesen, zeigten beide Koordinationspolymere dasselbe Strukturmotiv. In der Festkörperstruktur von **102** konnten zwei Atomlagen für das zentrale Germanium-Atom, die Vinyl-Gruppe und eine der Thioether-Funktionen beobachtet werden. Zusätzlich stellte sich heraus, dass die Komplexstruktur einer temperaturabhängigen, vollständig reversiblen Dynamik der genannten Gruppen unterlag. Diese schlug sich in stetig ansteigenden Besetzungsniveaus der zweiten Atomposition bei steigender Temperatur und fallenden Wahrscheinlichkeiten beim Abkühlen nieder. Trotz der Umlagerungsprozesse waren weder ein Phasenwandel, noch eine Verschlechterung des Einkristalls zu beobachten. Ein vergleichbares Verhalten war bis dato unbekannt.

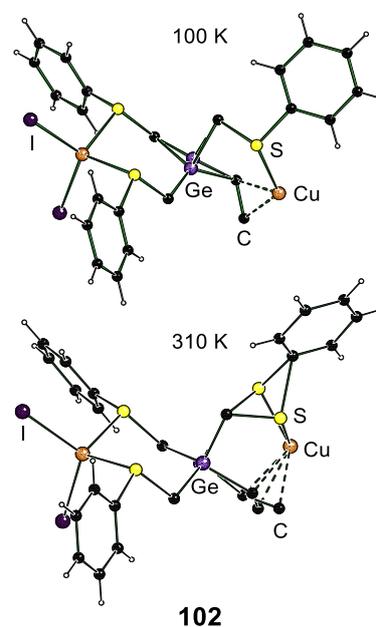
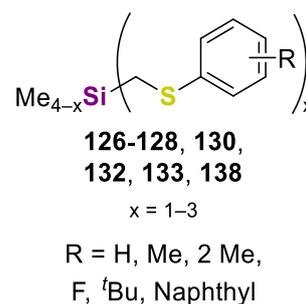


Abbildung 6-8: Temperaturabhängige Komplexstruktur von **102**.

In diesem Teil der Arbeit konnten elektronische Anreicherungsprozesse innerhalb von Liganden, durch die Wahl des Zentralatoms, nachgewiesen und deren Auswirkungen auf die Komplexbildungseigenschaften aufgezeigt werden. Das erlangte Verständnis kann ein wichtiges Werkzeug beim Entwerfen von Ligandsystemen sein, vor allem dann, wenn deren anwendungsbezogene Vorgaben wenig Freiraum für variierende funktionelle Gruppen lassen.

### 6.3 $\alpha$ -Silylthioether

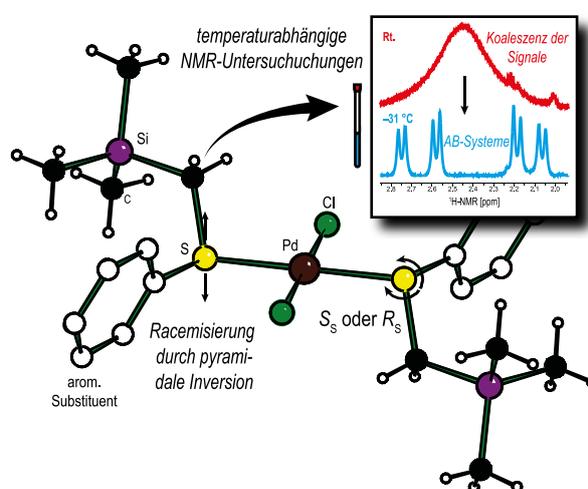
Der dritte Themenblock beschäftigte sich mit der Synthese von multidentaten  $\alpha$ -Silylthioether-Liganden (Abbildung 6-9). Die verwendeten Thioether leiteten sich vom Strukturmotiv des Thioanisols (R = H) ab. Durch unterschiedliche Substitutionsmuster am aromatischen Ring sollte der Effekt variierender Einflüsse (Sterik,  $-/+I$ -Effekt,  $\pi$ -System) auf die Ligand-Eigenschaften untersucht werden. Es stellte sich heraus, dass die literaturbekannte, metallorganische Syntheseroute über eine  $\alpha$ -Lithiierung mit  $n$ -Butyllithium in Diethylether nicht allgemein anwendbar war. Als alternative Syntheseroute wurde die nucleophile Substitution an (Chlor-methyl)silan verwendet, die prinzipiell für alle kommerziell erhältlichen, funktionalisierten Thiole verwendet werden kann. Es gelang, drei mono-, drei bi- und einen tridentaten  $\alpha$ -Silylthioether zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren; von diesen wurden fünf Verbindungen erstmals synthetisiert.



**Abbildung 6-9:** Allgemeine Lewis-Formel der synthetisierten  $\alpha$ -Silyl-

Kupfer(I)-halogenid-Komplexierungen, in denen die zuvor synthetisierten  $\alpha$ -Silylthioether als Liganden eingesetzt wurden, zeigten keine Komplexbildungen. Bei Verwendung von Kupfer(I)-chlorid und -bromid waren Oxidationsprozesse der Kupfer(I)-Spezies hauptverantwortlich für das Ausbleiben von Komplexbildungen. Umfangreiche Studien des oxidationsstabilen Kupfer(I)-iodids führten entweder zur Bildung von Kupfer(I)-iodid-Acetonitril-Komplexen, bereits beschrieben in der Literatur,<sup>[15a,16]</sup> oder zeigten keinerlei Anzeichen für eine Komplexbildung. Erste Erklärungsversuche bestanden darin, dass trotz der Anpassungen nicht die passenden Bedingungen für eine Bildung bzw. Kristallisation von Kupfer(I)-iodid Komplexen verwendet wurden. Um dies jedoch mit Sicherheit sagen zu können, ist weitere Forschungsarbeit notwendig, beispielsweise in Form von NMR-Komplexierungen.

Da mit den Kupfer(I)-halogeniden keine Koordinationen erzielt werden konnten, wurden die monodentanten Liganden in Komplexierungen mit Palladium(II)-chlorid eingesetzt. Es konnten drei quadratisch planare *trans*-Komplexe synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden. In Abbildung 6-10 sind die Komplexstrukturen im Festkörper stilisiert dargestellt. Durch die Koordination ans Palladium wurden die Schwefel-Atome zu Stereozentren. Dies hatte



**Abbildung 6-10:** Allgemeine Darstellung der erhaltenen Ergebnisse bezüglich der  $\text{L}_2\text{PdCl}_2$ -Komplexe **151-153**.

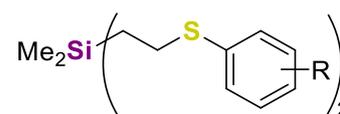
zur Folge, dass, in Abhängigkeit zum Substituenten am aromatischen Ring, *like* (4-*t*-Butylphenyl, **153**) oder *unlike* (Naphthyl, **151** und 3,5-Dimethylphenyl, **152**) Diastereomerenpaare im Festkörper identifiziert werden konnten. Aufgrund der geringen Barriere für pyramidale Inversionsprozesse am Schwefel waren die Konfigurationen in Lösung instabil und es kam zu Epimerisierungen. Bei tiefen Temperaturen konnten im <sup>1</sup>H-Spektrum je ein AB-System für die Diastereomerenpaare (*like* und *unlike*) beobachtet werden, welche durch die diastereotopen Protonen an den Methylenbrücken verursacht wurden. Messungen bei Raumtemperatur zeigten eine Koaleszenz dieser Signale, was darauf zurückzuführen war, dass die Inversionsgeschwindigkeit ungefähr der <sup>1</sup>H-NMR-Zeitskala bei 24 °C entsprach. <sup>13</sup>C-NMR-Experimente zeigten vergleichbare Beobachtungen, wobei die nahezu vollständige Auslöschung der Signale bei -31 °C und oberhalb scharfe, zusammenfallende Signale beobachtet wurden.

#### 6.4 β-Silylthioether

Im letzten Teil der Arbeit gelang es über photoinduzierte Thiol-En-Reaktionen, acht bidentate β-Silylthioether zu synthetisieren (Abbildung 6-11, oben). Anders als bei den α-Thioethern, kam es während der Synthesen für kein Substitutionsmuster zu Problemen.

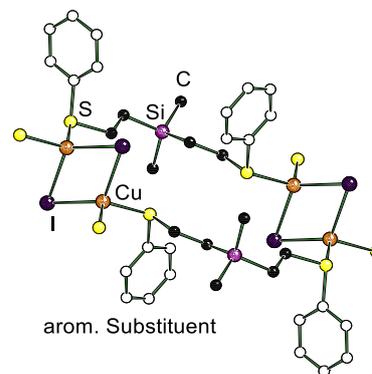
Zusammen mit Kupfer(I)-iodid bildeten Liganden **160–165** die eindimensionalen Koordinationspolymere **169–173** (Abbildung 6-11, unten). Diese enthielten centrosymmetrische [Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-I)<sub>2</sub>]-Einheiten, die über Ligand-Moleküle zu anellierten Ringen verknüpft wurden. Alle Koordinationspolymere beinhalteten, unabhängig vom Substitutionsmuster am aromatischen Ring, dasselbe Strukturmotiv und wiesen daher gute Übereinstimmungen untereinander bezüglich der Bindungsparameter auf. Keiner der Komplexe zeigte lumineszente Eigenschaften, obwohl in zwei Strukturen die Cu-Cu-Abstände den doppelten *van-der-Waals*-Radius von Kupfer unterschritten.

Zusätzlich zu den oben genannten Koordinationspolymeren gelang es, die zwei lumineszierenden Komplexe **159** und **174** zu erhalten (Abbildung 6-12). Diese beinhalteten alternierend dimere, centrosymmetrische [Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-I)<sub>2</sub>]- und [Cu<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-I)<sub>4</sub>]-Einheiten des verzerrten Cuban-Motivs. Beide anorganische Einheiten wurden durch Ligand-Moleküle zu einer eindimensionalen Polymerkette verbunden. Das *p*Tolyl-substituierte Koordinationspolymer **159** konnte bereits von *Braun Streb* synthetisiert und im Rahmen der vorliegenden Arbeit reproduziert



**160–165**

R = H, Me, 2 Me, F, *t*Bu, Naphtyl

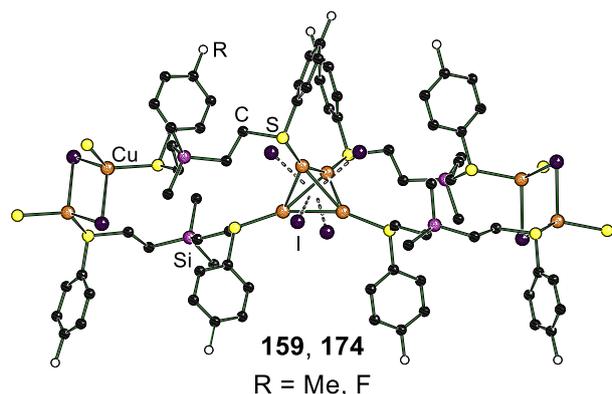


arom. Substituent

**169–173**

R = H, 2 Me, F, *t*Bu, Naphtyl

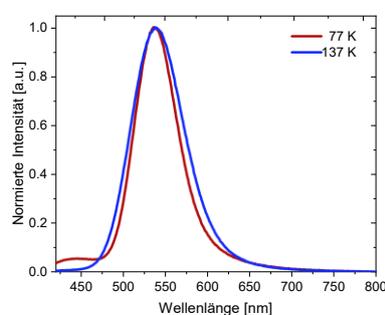
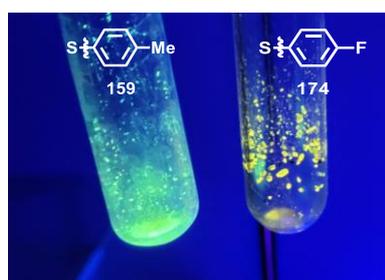
**Abbildung 6-11:** Oben: Allgemeine Lewis-Formel der synthetisierten β-Silylthioether **160–165**; unten: Verallgemeinerte Komplexstruktur von **169–173**. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Protonen nicht dargestellt.



**Abbildung 6-12:** Komplexstruktur der lumineszierenden Koordinationspolymere **159** und **174**. Wasserstoff-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

eingesetzten Stoffmengenverhältnis unterschiedliche Koordinationspolymere (vgl. Abbildung 6-11, unten und Abbildung 6-12). Dies hatte zur Folge, dass bei der Synthese des lumineszierenden Komplexes **174** ein kinetisch kontrolliertes Produktgemisch aus beiden Komplexen erhalten wurden. Zusätzliche Forschungsarbeit sollte für die Erarbeitung eines Protokolls unternommen werden, mit dem es möglich wäre, selektiv nur das lumineszierende Koordinationspolymer **174** zu synthetisieren.

Die beiden Koordinationspolymere **159** und **174** zeigten nach Anregung mit UV-Strahlung (365 nm) unterschiedliche Emissionen (Abbildung 6-13, oben). Da strukturell keine gravierenden Unterschiede vorlagen, die dies erklären würden, wurden tiefgreifende photophysikalische Untersuchungen durchgeführt. Die Aufklärung des vorliegenden Emissionsmechanismus sollte



**Abbildung 6-13:** Oben: Emissionen von **159** und **174** nach UV-Anregung (365 nm); unten: Temperaturabhängiges Emissionsspektrum von **159**.

werden. Zusätzlich stellte sich heraus, dass bei Verwendung von **159** als Ligand unabhängig vom eingesetzten Stoffmengenverhältnis Koordinationspolymer **159** gebildet wurde. Selbst bei einem Unterschuss von Kupfer(I)-iodid bildete sich **159**. In diesem lag Kupfer(I)-iodid mit einem Verhältnis von 3:2 im Überschuss vor. Das <sup>p</sup>Fluor-substituierte Koordinationspolymer **174** konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisiert und charakterisiert werden. Anders als Ligand **161**, bildete **163** abhängig vom

Aufschluss darüber geben, warum sich die Emissionen unterschieden. Die Untrennbarkeit des Produktgemisches für **174** limitierte jedoch die Untersuchungen auf das <sup>p</sup>Tolyl-substituierte Koordinationspolymer **159**. Die Emission von **159** konnte als Phosphoreszenz mit quasi temperaturunabhängigen Lebenszeiten im unteren Mikrosekundenbereich charakterisiert werden. Unterhalb von 97 K konnte ein duales Emissionsverhalten aus einer hochenergetischen ( $\lambda_{\text{max}} = 441 \text{ nm}$ ) und einer niederenergetischen ( $\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm}$ ) Bande (Abbildung 6-13, unten) identifiziert werden. Durch Erhöhen der Temperatur verschwand die hochenergetische Bande, sodass bei Raumtemperatur nur die niederenergetische Bande beobachtet wurde. Eine Analyse der Messdaten zusammen mit Vergleichen aus der Literatur<sup>[102,103]</sup> führten dazu, beiden Banden *charge transfer* Prozesse zuzuordnen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit entsprach die hochenergetische Bande

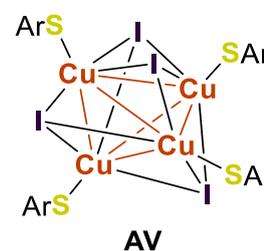
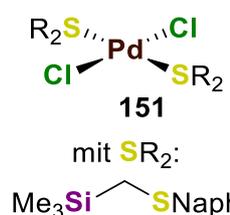
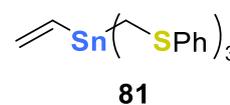
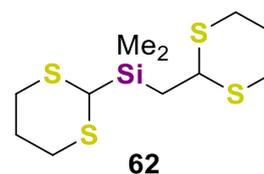
einem *halide-to-ligand charge transfer* und die niederenergetische Bande *cluster centered* Übergängen.

Erste orientierende Versuche zur Verwendung von Koordinationspolymer **159** als heterogenen Photokatalysator konnten durchgeführt werden. Versuche der Isomerisierung von *trans*- in *cis*-Stilben zeigten eine Zersetzung des Komplexes innerhalb weniger Stunden. Die Ergebnisse gaben Grund zu der Annahme, dass **159**  $^3\text{O}_2$  in  $^1\text{O}_2$  überführte und anschließend nach und nach zersetzt wurde. Zur Sicherung dieser Theorie ist jedoch noch weitere Forschungsarbeit zu erbringen.

## 6.5 Ausblick

Im Folgenden sollen kurze Anstöße zu möglichen Forschungsarbeiten gegeben werden, die durch die Ergebnisse der aktuellen Arbeit entweder angeschnitten oder aufgetan wurden.

1. Das Potential von Ligand **62** im Hinblick auf die Kombination von Kupfer(I)-halogeniden und den bivalenten Gruppe 12 Halogeniden konnte nicht ausgeschöpft werden. Vermutlich kam es durch die Maßstabsgröße der unternommenen Versuche zu Diskrepanzen zwischen den theoretischen und den realen Stoffmengenverhältnissen und Problemen der Löslichkeiten.
2. Die Synthese des Zinn-Vinyl-Liganden **81** und dessen Einsatz in Kupfer(I)-iodid-Komplexierungen könnten wertvolle Erkenntnisse über das reversible Umlagerungsverhalten erbringen, welches im Germanium-Koordinationspolymer **102** beobachtet werden konnte.
3. Bei späteren Salzmetathesen des quadratisch planaren Palladium-Komplex **151**, zum Austausch der Chloride durch Iodide, wurde die Bildung von elementarem Palladium beobachtet. Es könnte interessant sein, die Gründe für diese reduktive Eliminierung zu untersuchen, da dies den üblichen Beobachtungen widerspricht.
4. Es sollte im Weiteren versucht werden, die lumineszierenden Koordinationspolymere **174** (diese Arbeit) und **158** (*Braun Streb*) phasenrein zu erhalten, sodass die photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden können. So könnten gesicherte Struktur-Eigenschaft-Beziehungen abgeleitet werden, mit der dann weitere Emittermaterialien entworfen werden können.



## 7 Experimentelles

### 7.1 Arbeits- und Messtechniken

#### 7.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

##### 7.1.1.1 Reaktionsbedingungen

Alle chemischen Synthesen mit metallorganischen Reagenzien wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer Schutzgas-Atmosphäre von Argon durchgeführt. Bei Arbeiten mit oxidationsempfindlichen Metallsalzen wurde, wenn nicht anders angegeben, über Molsieb getrocknetes Lösungsmittel verwendet ohne dies zu entgasen. Die verwendeten Standardglasapparaturen wurden vor dem Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen im evakuierten Zustand ausgeheizt. Auch die Handhabung der oxidationsempfindlichen Substanzen erfolgte unter Argon-Atmosphäre.

##### 7.1.1.2 Lösungsmittel

Die für die metallorganischen Ligandsynthesen verwendeten Lösungsmittel Diethylether, Tetrahydrofuran und Toluol wurden nach Standardverfahren getrocknet, gereinigt, destilliert und unter Argon-Atmosphäre gelagert. Für Synthesen, in denen keine metallorganischen Reagenzien eingesetzt wurde, wurden Aceton, Acetonitril, *N,N*-Dimethylformamid, Chloroform und Methanol mit dem HPLC-Reinheitsgrad eingesetzt.

In Übergangsmetall-Komplexierungen, in denen Kupfer(I)-chlorid oder -bromid eingesetzt wurde, wurde über Molsieb getrocknetes Acetonitril der Reinheitsstufe „reinst“ verwendet. Wenn nicht anders angegeben, wurde das Lösungsmittel nicht entgast. In allen anderen Komplexierungen wurden die Lösungsmittel Aceton, Acetonitril, Benzonitril, Butyronitril, Dichlormethan, Propionitril und Toluol als technisches Lösungsmittel verwendet.

##### 7.1.1.3 Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, als Handelsprodukte ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen der metallorganischen Reagenzien waren Produkte der Firmen *Sigma Aldrich* und *Acros Organics*. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Natrium- und Magnesiumsulfat lag in der Qualitätsstufe „reinst“ vor und das verwendete Wasser war entionisiert. Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten deuterierten Lösungsmittel waren Produkte der Firmen *Deutero* und *Eurisotop*. Alle weiteren Reagenzien waren Produkte der Firmen *Alfa Aesar*, *Sigma-Aldrich*, *FLUKA*, *ABCR* und *Acros Organics*.

##### 7.1.1.4 Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde Säulenmaterial des Typs Kieselgel 60 (0.040–0.075 nm) der Firma *Merck* verwendet. Es wurden technische Lösungsmittel eingesetzt, welche vor

Gebrauch abrotiert wurden. Die Lösungsmittelgemische sind in Volumenanteilen (V:V) angegeben. Die verwendeten Lösungsmittelgemische sind in den einzelnen Arbeitsvorschriften angegeben.

### 7.1.1.5 Dünnschichtchromatographie

Es wurden DC-Aluminiumplatten des Typs Kieselgel 60 F<sub>254</sub> der Firma *Merck* verwendet. Die Detektion erfolgte mittels UV-Lampe ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ). Die Lösungsmittelgemische des Laufmittels sind in Volumenanteilen (V:V) angegeben.

### 7.1.1.6 Kugelrohrdestillation

Es wurde mit einer *Glass Oven B-585* Kugelrohrdestille der Firma *Büchi* gearbeitet. Die Ofentemperaturen und Drücke sind im Einzelnen angegeben. Zum Erreichen der angegebenen Unterdrücke wurde entweder eine Drehschieberpumpe der Firma *Vacuubrand* (bis  $10^{-1} \text{ mbar}$ ) oder eine Turbopumpe der Firma *Pfeiffer Vacuum* ( $10^{-3}$  bis  $10^{-6} \text{ mbar}$ ) verwendet.

### 7.1.1.7 Kristallisationen

Die Aufreinigung vieler in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen beinhaltete als letzten Schritt eine Umkristallisation. Dabei wurde das Produkt/-gemisch in einem passenden Lösungsmittel/-gemisch gelöst und bei tiefen Temperaturen gelagert. In der Regel erfolgte dies in einem Zeitraum über mehrere Tage, selten auch über mehrere Wochen. Wenn die Bildung von kristallinem Feststoff zu beobachten war, wurde die Mutterlauge und der kristalline Feststoff über einen Filtertiegel voneinander getrennt. Der Feststoff wurde dann mit einem geeigneten Lösungsmittel (meistens mit *n*-Pentan) gewaschen. Das Lösungsmittel zum Waschen wurde vor Gebrauch mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die erhaltenen kristallinen Feststoffe wurden anschließend für mehrere Stunden im Feinvakuum getrocknet. Die Mutterlauge und die Waschlösung wurden vereint und anschließend alle leichtflüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Ergab dies einen Rückstand in sinnvoller Menge wurde erneut ein Durchgang mit verringertem Volumen durchgeführt, um die Ausbeute der Synthese zu erhöhen. Unten wird nicht detailliert auf die Umkristallisation eingegangen. Lediglich wird das verwendete Lösungsmittel/-gemisch zur Kristallisation und die Lagertemperatur angegeben.

### 7.1.1.8 UV-Strahlung

Es wurde eine UV-LED Lichtquelle ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) der Firma *Sahlmann Photochemical Solutions* verwendet. Das Reaktionsgefäß und die Lichtquelle wurden mit einer Abdeckung abgedeckt, sodass keine UV-Strahlung nach außen dringen konnte. Während des Arbeitens mit der Lichtquelle wurde immer eine der mitgelieferten oder eine vergleichbare beschichtete Strahlenschutzbrille getragen. Vor jeder Probenentnahme wurde die Lichtquelle ausgeschaltet.

### 7.1.1.9 Mikrowelle

Für die Mikrowellenreaktionen wurde das Gerät *Discover SP* der Firma *CEM GmbH* verwendet. Es wurden 10 mL Reaktionsgefäße aus Borosilikatglas mit Silikondeckeln genutzt. Die Regulierung der Energie erfolgte über eine Temperatursteuerung. Die Parameter Temperatur, Energie, Zeit sowie die äußere Kühlung mittels Druckluft (*PowerMAX*) wurden variiert. Die Druckbegrenzung lag bei 17.2 bar und die Rührleistung war auf Stufe „hoch“ eingestellt.

### 7.1.2 Analytische Methoden und Messtechniken

#### 7.1.2.1 NMR-Spektroskopie

##### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Spektrometer *Bruker Avance III HD* (400 MHz, 600 MHz, 700 MHz), *Bruker Avance NEO* (500 MHz, 600 MHz), *Agilent DD2* 500 MHz. Locksubstanzen (interner Standard): Acetonitril-*d*<sub>3</sub> (MeCN-*d*<sub>3</sub>,  $\delta = 1.94$  ppm), Benzol-*d*<sub>6</sub> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>D,  $\delta = 7.16$  ppm), Chloroform-*d* (CHCl<sub>3</sub>,  $\delta = 7.26$  ppm), Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> (DCM-*d*,  $\delta = 5.32$ ); Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben 24 °C. Die Signalzuordnungen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden z.T. durch HSQC-Messungen unterstützt; deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Die Anzahl der Wasserstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der Integrale bestimmt.

##### <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

Spektrometer *Bruker Avance III HD* (400 MHz, 600 MHz, 700 MHz), *Bruker Avance NEO* 600 MHz, *Agilent DD2* 500 MHz. Locksubstanzen (interner Standard): Acetonitril-*d*<sub>3</sub> (MeCN-*d*<sub>3</sub>,  $\delta = 1.32$  ppm), Benzol-*d*<sub>6</sub> (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta = 128.06$  ppm), Chloroform-*d* (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta = 77.16$  ppm), Dichlormethan-*d*<sub>2</sub> (DCM-*d*<sub>2</sub>,  $\delta = 53.84$ ); Messtemperatur, wenn nicht anders angegeben ca. 24 °C. Alle <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H breitbandentkoppelt (<sup>1</sup>H) aufgenommen. Die Signalzuordnungen der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden durch 2D-Experimente (HSQC) unterstützt; deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten.

##### <sup>19</sup>F-NMR-Spektren

Spektrometer *Bruker Avance III HD* (400 MHz, 600 MHz). Locksubstanzen Acetonitril-*d*<sub>3</sub>, wenn nicht anders angegeben externer Standard: Trichlorfluormethan (CFCl<sub>3</sub>,  $\delta = 0.0$  ppm); Messtemperatur ca. 24 °C.

##### <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren

Spektrometer *Bruker Avance III HD* (400 MHz, 600 MHz, 700 MHz), *Bruker Avance NEO* 600 MHz, *Agilent DD2* 500 MHz. Locksubstanzen Acetonitril-*d*<sub>3</sub>, Benzol-*d*<sub>6</sub>, Chloroform-*d*, Dichlormethan-*d*<sub>2</sub>, wenn nicht anders angegeben externer Standard: Tetramethylsilan (SiMe<sub>4</sub>,  $\delta = 0.0$  ppm); Messtemperatur ca. 24 °C. Alle <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, mittels der INEPT-Methode aufgenommen und erscheinen somit in Form von refokussierten Singulett-Signalen ohne Signalaufspaltung durch skalare Kopplung (<sup>1</sup>H).

### <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren

Spektrometer *Bruker Avance III HD* 600 MHz. Locksubstanzen Acetonitril-*d*<sub>3</sub>, externer Standard: Phosphorsäure 85 w% in H<sub>2</sub>O, (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> δ = 0.0 ppm); Messtemperatur ca. 24 °C. Alle <sup>31</sup>P-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H breitbandenkoppelt (<sup>1</sup>H) aufgenommen.

### <sup>63</sup>Cu{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren

Spektrometer *Bruker Avance III HD* (400 MHz, 600 MHz). Locksubstanzen Acetonitril-*d*<sub>3</sub>, externer Standard: Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-perchlorat + 10% C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ([Cu(NC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> δ = 0.0 ppm); Messtemperatur ca. 24 °C. Alle <sup>63</sup>Cu-NMR-Spektren wurden <sup>1</sup>H breitbandenkoppelt (<sup>1</sup>H) aufgenommen.

Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten wurden in Hertz (Hz) angegeben (<sup>n</sup>J<sub>XY</sub>: Kopplung des beobachteten Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y). Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ-Skala. Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, dd = Dublett vom Dublett, sept. = Septett.

#### 7.1.2.2 Elementaranalyse

Zur Elementaranalyse wurde das Gerät *vario MICRO cube* der Firma *elementar* verwendet. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Anteile der jeweiligen Elemente in Prozent angegeben.

#### 7.1.2.3 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Venture* Vierkreis-Diffraktometer der Firma *Bruker AXS GmbH*. Verwendeter CPAD-Detektor: *Photon II* von *Bruker AXS GmbH*; Röntgenquellen: Mikrofokusquelle *IμS* und Mikrofokusquelle *IμS 3.0 Mo* bzw. *Cu* von *Incoatec GmbH* mit Spiegeloptik *HELIOS* und Einlochkollimator von *Bruker AXS GmbH*.

Verwendete Programme zur Datensammlung: *APEX3 Suite*<sup>[112]</sup> (v2018.7-2, v2019.1-0 und v2019.11-0) und *APEX4 Suite*<sup>[113]</sup> (v2021.10-0) und integrierte Programme *SAINT* (Integration) und *SADABS* (Absorptionskorrektur) der Firma *Bruker AXS GmbH*. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm *SHELXT*<sup>[114]</sup> die Strukturverfeinerung mit *SHELXL*<sup>[115]</sup> Die Bearbeitung und Finalisierung der Kristallstrukturdaten erfolgte mit dem Programm *OLEX2*<sup>[116]</sup> Alle nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoff-Atome wurden, wenn nicht anders angegeben, geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert.

Die Einkristalle der metallierten Spezies **119** wurden direkt der gekühlten Mutterlauge entnommen. Das Selektieren und Montieren erfolgte bei –100 °C im Stickstoff-Kaltgasstrom unter Verwendung der Tieftemperatur-Präparieranlage *X-TEMP 2*<sup>[117]</sup> unter einem *SMZI270* Ste-

reomikroskop der Firma *Nikon Metrology GmbH*. Mit Hilfe eines inerten Öls (Perfluoropolyalkylether verschiedener Viskositäten der Firma *ABCR*) wurden die Kristalle auf einem *MicroLoop* der Firma *MiTeGen* montiert und anschließend zügig in den Stickstoff-Kaltgasstrom des Diffraktometers bewegt und gemessen.

### 7.1.2.4 Pulverröntgenstrukturanalyse

Röntgenpulverdiffraktogramme wurden bei 295 K auf einem *D8 Advance* Diffraktometer der Firma *Bruker AXS* unter Verwendung von Ni-gefilterte  $K\alpha$ -Strahlung aufgenommen.

### 7.1.2.5 Massenspektrometrie (GC/EI-MS-Kopplung)

Gaschromatograph: Modell 7890B der Firma *Agilent*; HP-5 MS-Kapillarsäule der Firma *Agilent* (Länge 30 m, ID 0.25 mm); Trägergas Helium. Folgende Temperaturprogramme lagen den Messungen zugrunde:

1. [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min), mit 40 °C min<sup>-1</sup>], „Standard“;
2. [80 °C (1 min) – 300 °C (7.5 min), mit 10 °C min<sup>-1</sup>], „Standard-langsam T300 länger“;
3. [80 °C (1 min) – 300 °C (23 min), mit 30 °C min<sup>-1</sup>], „Standard-T300 schneller“.

EI-MS: *Mass Selective Detector 5977A* der Firma *Agilent* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den *m/z*-Werten der Molekül-Ionen und den ausgewählten Fragment-Ionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (<sup>1</sup>H, <sup>12</sup>C, <sup>16</sup>O, <sup>19</sup>F, <sup>28</sup>Si, <sup>32</sup>S, <sup>74</sup>Ge, <sup>79</sup>Br).

### 7.1.2.6 IR-Schwingungsspektroskopie

IR-Messungen mit einem *Spectrum Two FT-IR* Spektrometer der Firma *Perkin Elmer*, ausgestattet mit einem Diamant ATR (*attenuated total reflectance*) Aufsatz aufgenommen. Der ATR-Aufsatz ermöglichte es feste und ölige Proben ohne Paraffinöl, wie *Nujol*, oder in Kaliumbromid-Presslingen zu vermessen.

### 7.1.2.7 Thermogravimetrische Analysen

Simultane thermogravimetrische Analysen und *differential scanning calorimetry* (DSC) Messungen wurden auf einem *Discovery SDT 650* von der Firma *TA Instruments* unter einem konstanten Stoffstrom von 100 mL min<sup>-1</sup> durchgeführt. Für die Messung wurde eine kleine Menge (ca. 10 mg) der pulverförmigen Probe in einen 90 µL Tiegel aus Aluminiumoxid gegeben und mit einer konstanten Heizrate von 10 °C min<sup>-1</sup> von 50 °C auf 600 °C erhitzt.

### 7.1.2.8 Photophysikalische Analysen

Alle photophysikalischen Messungen wurden im Festkörper unter inerten Bedingungen durchgeführt, sofern nicht anders angegeben. UV/Vis-Spektroskopie von Festkörperproben (Absorption/Reflektion) wurde mit einem *Cary 5000-Spektrophotometer* der Firma *Agilent* mit

*Praying Mantis*<sup>TM</sup>-Zubehör von *Harrick Scientific* durchgeführt. Weitere photophysikalische Untersuchungen (Aufnahme von Anregungs- und Emissionsspektren, Quantenausbeuten, Lebenszeiten) wurden an einem *FLS 1000-Spektrometer* von *Edinburgh Instruments* durchgeführt, das mit einer 450-W-Xenon-Bogenlampe, Doppelmonochromatoren für die Anregungs- und Emissionswege und einem rotempfindlichen Photomultiplier (PMT-980) als Detektor ausgestattet ist. Die Anregungs- und Emissionsspektren wurden mit Hilfe der vom Hersteller gelieferten Standardkorrekturen für die Spektralleistung der Anregungsquelle und die Empfindlichkeit des Detektors korrigiert. Die Festkörperquantenausbeuten wurden mit Hilfe einer *Cryosphere* (Ulbricht-Kugel mit *Oxford Instruments Microstat N* als Probenhalter) gemessen. Die Lumineszenzlebensdauern wurden in Abhängigkeit des Messzeitfensters entweder mit einer gepulsten  $\mu\text{F}_2$ -Mikrosekundenblitzlampe (60 W, Xenon) mit einer Wiederholrate von 100 Hz und einem Mehrkanalskalierungsmodul (MCS) oder mit VPLEDs (383.8 nm mit 1.1 mW oder 449.6 nm mit 37 mW) mit 100 ns Pulsbreite und einem MCS-Modul gemessen. Die Emission wurde im rechten Winkel zur Anregungsquelle gesammelt. Temperaturabhängige Untersuchungen bis 77 K wurden mithilfe eines *Oxford Instruments OptistatDN-Kryostaten* vorgenommen.

### 7.1.2.9 Quantenchemische Berechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian G09 Revision E.02*,<sup>[118]</sup> *G16 Revision B.01*<sup>[119]</sup> durchgeführt, und die Molekülkoordination zuvor mittels *GaussView* erstellt.

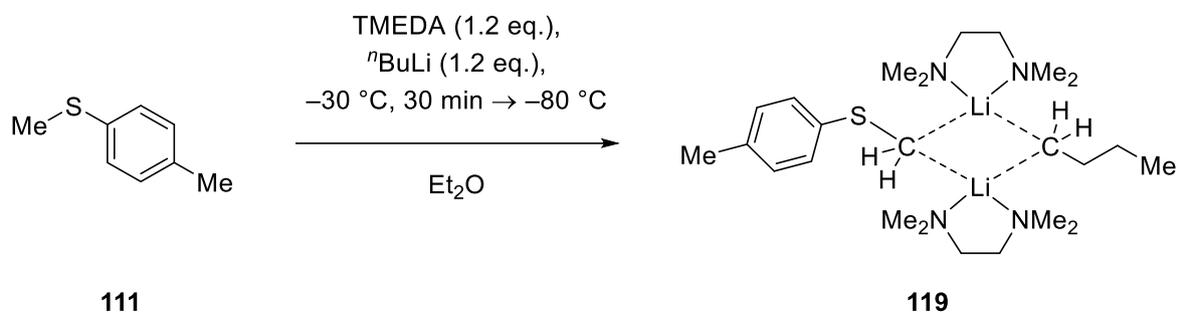
Alle Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktskorrekturen (ZPE) umgerechnet und in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  angegeben. Die dargestellten Grundzustandsstrukturen wurden ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Eine jeweils nachfolgende Frequenzrechnung lieferte keine imaginären Frequenzen für die Minimumstrukturen, bei Übergangszuständen lag genau eine imaginäre Frequenz vor. Aus Übersichtsgründen erfolgte die Visualisierung der meisten energieoptimierten Strukturen in Form von Lewis-Formeln. Zur Erfassung der dreidimensionalen Anordnung wurde das Programm *GaussView* verwendet.

## 7.2 Synthesen

## 7.2.1 Metallierte Spezies

7.2.1.1  $\alpha$ -Deprotonierung von Methyl(*p*tolyl)sulfan (**111**)

WJ37B

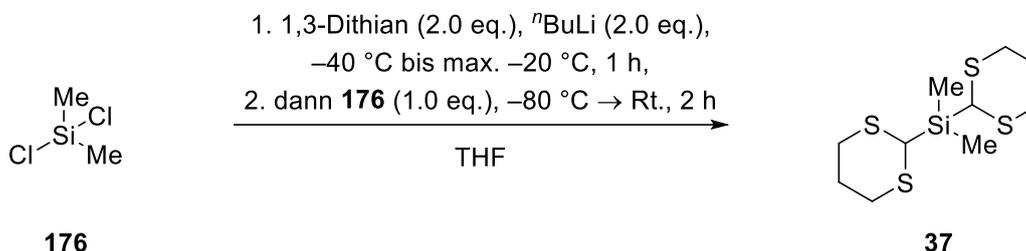


Bei -30 °C wurde <sup>n</sup>Butyllithium (0.480 mL, 2.5 mol L<sup>-1</sup> in Hexanen, 1.20 mmol, 1.2 eq.) zu einer Lösung von Methyl(*p*tolyl)sulfan (**111**, 0.134 mL, 1.029 g cm<sup>-3</sup>, 1.00 mmol, 1.0 eq.) und *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (0.181 mL, 0.775 g cm<sup>-3</sup>, 1.21 mmol, 1.2 eq.) gegeben. Die Lösung wurde für 30 Minuten bei -30 °C gerührt und anschließend bei -80 °C gelagert. Über den Zeitraum mehrerer Wochen bildeten sich farblose Plättchen, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Alle wichtigen kristallographischen Daten und Parameter der Verfeinerung sind in Abschnitt 8.1.1 zu finden.

## 7.2.2 1,3-Dithian substituierte Silane

### 7.2.2.1 Synthese von Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (37)

WJ299



Die durchgeführte Synthese beruht auf der Vorschrift von *D. Son et al.*<sup>[31]</sup> und wurde bereits in der eigenen Masterarbeit<sup>[9]</sup> durchgeführt.<sup>a</sup> Bei -40 °C wurde <sup>n</sup>Butyllithium (16.0 mL, 2.5 mol·L<sup>-1</sup> in Hexan, 40.0 mmol, 2.0 eq.) zu einer Lösung von 1,3-Dithian (**9**, 4.804 g, 40.0 mmol, 2.0 eq.) in 150 mL Tetrahydrofuran gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 60 Minuten gerührt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Temperatur -20 °C nicht überstieg. Nach Ablauf der Zeit wurde das Gemisch auf -80 °C abgekühlt und Dichlordimethylsilan (**176**, 2.589 g, 20.1 mmol, 1.0 eq.) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für 2 Stunden gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von VE-Wasser beendet. Anschließend wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (dreimal, je 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und daraufhin alle leichtflüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Verbleibende Mengen vom Edukt wurden mittels Kugelrohrdestillation (Heizen bis 120 °C) unter Hochvakuum (10<sup>-4</sup> mbar) entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt konnte durch Umkristallisation (bei -30 °C aus Diethylether) aufgetrennt werden. Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, 5.357 g, 18.1 mmol, 90% Ausbeute) konnte als weißer, kristalliner Feststoff erhalten werden.

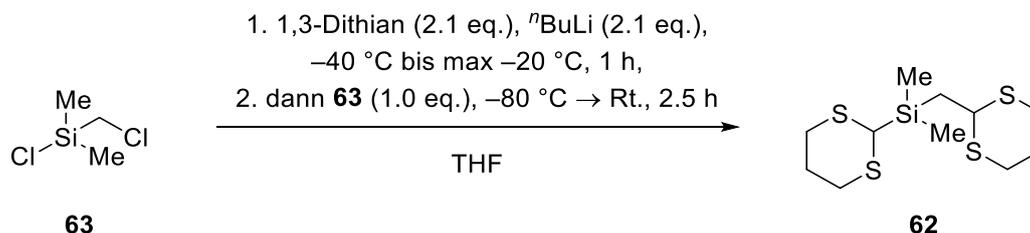
Charakterisierung siehe J. Wattenberg, *Masterarbeit*, TU Dortmund, Dortmund, 2019.<sup>[9]</sup>

**IR-Spektroskopie**     Siehe Abschnitt 2.5.2.1.3

<sup>a</sup> Die Methode der Aufreinigung aus der eigenen Masterarbeit wurde verbessert. Die Temperatur während der Destillation wurde deutlich gesenkt, sodass sich das Rohprodukt weniger zersetzte. Zudem wurde das Lösungsmittel der Umkristallisation gewechselt.

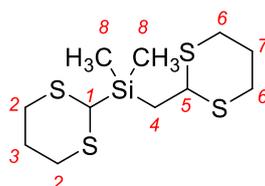
7.2.2.2 Synthese von [(1,3-Dithian-2-yl)methyl](1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**62**)

WJ290



Die Synthese erfolgte analog zu Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**) in Abschnitt 7.2.2.1. Nachdem alle leichtflüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt wurden, wurde versucht das Rohproduktgemisch mittels Säulenchromatographie (Cyclohexan/Diethylether 2:1) aufzutrennen. Jedoch zeigten sich noch immer Reste vom Edukt und anderen Verunreinigungen. Das Edukt konnte mittels Kugelrohrdestillation im Hochvakuum ( $10^{-4}$  mbar) abgetrennt werden. Das verbleibende Produktgemisch wurde versucht daraufhin mittels Umkristallisation (bei -80 °C aus Diethylether) aufzutrennen,<sup>a</sup> dennoch konnte **62** nur als Rohprodukt erhalten werden.

1,3-Dithian ( <b>9</b> )	5.054 g, 42.0 mmol, 2.1 eq.
<sup>n</sup> Butyllithium	16.8 mL, 2.5 mol <sup>-1</sup> in Hexan, 42.0 mmol, 2.1 eq.
Chlor(chlormethyl)dimethylsilan ( <b>63</b> )	2.840 g, 19.8 mmol, 1.0 eq.
Produkt <b>62</b>	2.644 g, 8.51 mmol, 43% Rohausbeute
Elementaranalyse	Berechnet (C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> S <sub>4</sub> Si) 42.53% C, 7.14% H, gefunden 52.0% C, 7.1% H.



**62**

C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>S<sub>4</sub>Si  
310.62 g mol<sup>-1</sup>

<b>GC/EI-MS</b>	[80 °C (1 min) – 300 °C (7.5 min) mit 10 °C min <sup>-1</sup> ] (70 eV, <i>t<sub>R</sub></i> = 18.67 min): m/z (%) = 310 (1) [M] <sup>+</sup> , 191 (100) [M -1,3-Dithian] <sup>+</sup> , 177 (1) [M -CH <sub>2</sub> (1,3-Dithian)] <sup>+</sup> , 133 (6) [CH <sub>2</sub> (1,3-Dithian)] <sup>+</sup> , 119 (20) [1,3-Dithian] <sup>+</sup> .
-----------------	--

<sup>a</sup> Es dauerte lange, verglichen mit Verbindung **37**, bis eine Bildung von Feststoff zu beobachten war (Wochenmaßstab). Darüber hinaus sind keine definierten Kristalle, sondern ein weißer Feststoff erhalten worden.

## Experimentelles

<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	(600 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) $\delta = 0.26$ (s, 6 H; $2 \times C^8H_3$ ), 1.31 (d, $^3J_{HH} = 7.90$ Hz, 2 H; $C^4H_2$ ), 1.76–2.14 (m; $C^{3,7}H_2$ ), <sup>a</sup> 2.70–2.74 (m, 2 H; $C^{2,6}H_2$ ), <sup>b</sup> 2.78–2.81 (m, 2 H; $C^{2,6}H_2$ ), <sup>q</sup> 2.85–2.94 (m, 4 H; $C^{2,6}H_2$ ), <sup>q</sup> 3.81 (s, 1 H; $C^1H$ ), 4.19 (t, $^3J_{HH} = 7.90$ Hz, 1 H; $C^4H$ ) ppm.
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(151 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) $\delta = -3.8$ (s; $C^8H_3$ ), 21.4 (s; $C^4H_2$ ), 25.1 und 26.1 (je s; $C^{3,7}H_2$ ), <sup>q</sup> 31.1 und 31.1 (je s; $C^{2,6}H_2$ ), <sup>q</sup> 33.9 (s; $C^1H$ ), 44.1 (s; $C^5H$ ) ppm.
<b><sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(119 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) $\delta = 3.7$ (s; Si) ppm.

<sup>a</sup> Aufgrund von überlagernden Verunreinigungen stimmt der Integralwert nicht mit dem theoretischen Wert überein.

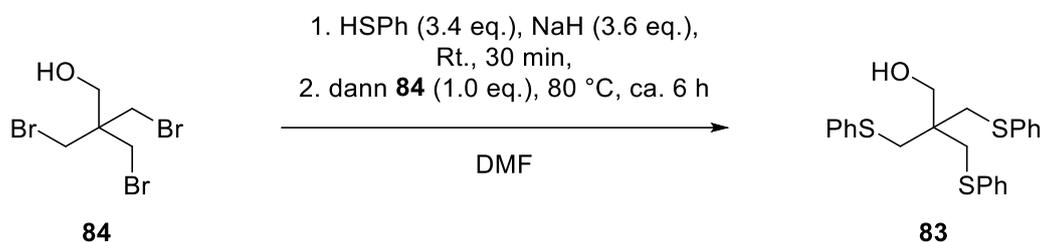
<sup>b</sup> Eine eindeutige Zuordnung war nicht möglich.

## 7.2.3 Element-Vinyl Liganden mit Zentralatom aus der vierten Hauptgruppe

### 7.2.3.1 Synthese des Vinyl-Kohlenstoff Liganden 79

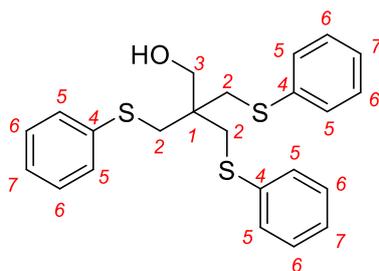
#### 7.2.3.1.1 Vinyl-Kohlenstoff Ligand 79 – Schritt 1, nucleophile Substitution

WJPS-20



Die durchgeführte Synthese beruht auf der Grundlage von *D. Nawrot et al.*<sup>[51]</sup> Natriumhydrid in Mineralöl (4.43 g, 60 w%, 0.111 mol, 3.6 eq.) wurde in *N,N*-Dimethylformamid suspendiert. Bei Raumtemperatur wurde Thiophenol (**166**, 10.56 mL, 1.08 g cm<sup>-3</sup>, 0.104 mol, 3.4 eq.) hinzugegeben und 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde 3-Brom-2,2-bis(bromomethyl)propan-1-ol (**84**, 10.0 g, 0.031 mol, 1.0 eq.) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch bei 80 °C gerührt. Das Ende der Reaktion wurde mittels regelmäßiger GC/EI-MS Analysen bestimmt. Nach 6 Stunden wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktion durch die Zugabe von VE-Wasser beendet. Der dabei anfallende Feststoff wurde durch die Zugabe von Diethylether gelöst. Die wässrige Phase wurde von der organischen getrennt und mit Diethylether (viermal, je 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend alle leichtflüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohproduktgemisch wurde säulenchromatographisch (Cyclohexan/Diethylether, 10:1 → 5:1) aufgereinigt. 3-(Phenylthio)-2,2-bis[(phenylthio)methyl]propan-1-ol (**83**, 11.46 g, 0.028 mol, 89% Ausbeute) konnte als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten werden.

**Elementaranalyse**     Berechnet (C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>OS<sub>3</sub>) 66.95% C, 5.86% H, gefunden 67.0% C, 5.8% H



**83**

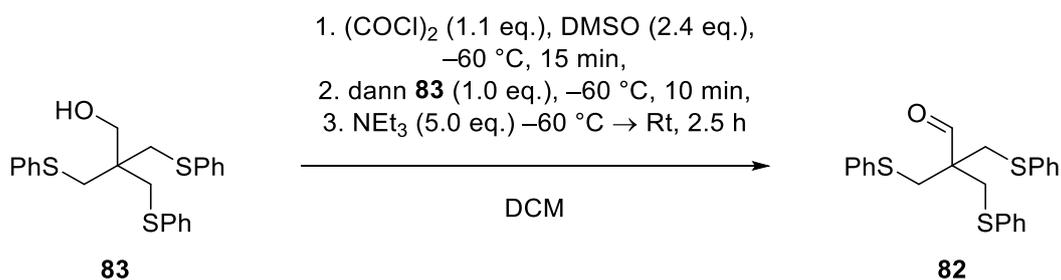
$C_{23}H_{24}OS_3$   
412.62 g mol<sup>-1</sup>

<b>R<sub>f</sub>-Wert</b>	0.68 (Cyclohexan/Diethylether 2:1)
<b>GC/EI-MS</b>	[80 °C (1 min) – 300 °C (7.5 min) mit 10 °C min <sup>-1</sup> ] (70 eV, <i>t<sub>R</sub></i> = 27.15 min): <i>m/z</i> (%) = 412 (43) [M] <sup>+</sup> , 123 (100) [CH <sub>2</sub> SPh] <sup>+</sup> , 77 (9) [Ph] <sup>+</sup> .
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	(400 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = 2.87 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.1 Hz, 1 H; OH), 3.18 (s, 6 H, 3× C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 3.56 (d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.0 Hz, 2 H; C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ), 7.16–7.20 (m, 3 H; 3× C <sup>7</sup> H), 7.24–7.36 (m, 12 H; 3× C <sup>5,6</sup> H) ppm.
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(101 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = 39.2 (s; C <sup>2</sup> ), 46.6 (s; C <sup>1</sup> ), 64.5 (s; C <sup>3</sup> ), 127.1 (s; C <sup>7</sup> ), 130.0 und 130.0 (je s; C <sup>5,6</sup> ), 138.0 (s; C <sup>4</sup> ) ppm.

Die GC/EI-MS-Analyse zeigte nach der säulenchromatographischen Aufreinigung ein vermeintliches Gemisch aus zwei Hauptbestandteilen. Ein intensives Signal mit *m/z* = 410 bei *t<sub>R</sub>* = 25.86 min und ein weniger intensives Signal mit *m/z* = 412 bei *t<sub>R</sub>* = 27.15 min. Letzteres stimmt mit dem gewünschten Produkt überein. Es könnte vermutet werden, dass das Signal mit *m/z* = 410 durch den Aldehyd **82** verursacht wurde. Jedoch zeigten die NMR-Analysen einen sauberen und eindeutigen Signalsatz von dem gewünschtem Produkt **83**. Ein charakteristisches hochfeldverschobenes Signal für eine Aldehyd-Verbindung war nicht zu beobachten.

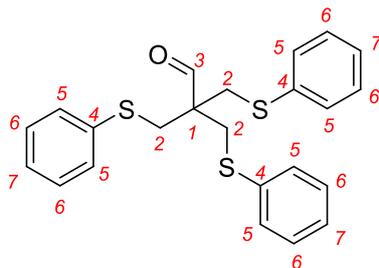
## 7.2.3.1.2 Vinyl-Kohlenstoff Ligand 79 – Schritt 2, Swern-Oxidation

WJPS-22



Die durchgeführte Synthese beruht auf der Grundlage von *K. Omura* und *D. Swern*.<sup>[53]</sup> Bei -60 °C wurde Dimethylsulfoxid (4.64 mL, 1.10 g cm<sup>-3</sup>, 0.067 mol, 2.4 eq.) langsam zu einer Lösung von Oxalylchlorid (2.62 mL, 1.48 g cm<sup>-3</sup>, 0.031 mol, 1.1 eq.) in 125 mL Dichlormethan gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionslösung 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 3-(Phenylthio)-2,2-bis[(phenylthio)methyl]propan-1-ol (**83**, 11.46 g, 0.028 mol, 1.0 eq.) mit wenigen Millilitern Dichlormethan in das Reaktionsgemisch überführt und erneut bei -60 °C für 10 Minuten gerührt. Bei tiefer Temperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Triethylamin (19.26 mL, 0.73 g cm<sup>-3</sup>, 0.139 mol, 5.0 eq.) versetzt, für 15 Minuten gerührt, anschließend auf Raumtemperatur aufgetaut und weitere 2.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch eine Zugabe von VE-Wasser beendet worauf hin die Phasen voneinander getrennt wurden. Die wässrige Phase wurde mehrmals (fünfmal, je 50 mL) mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und alle leichtflüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. 3-(Phenylthio)-2,2-bis[(phenylthio)methyl]propanal (**82**, 11.75 g, 0.029 mol, 104% Rohausbeute) konnte als viskose Flüssigkeit erhalten werden.

Die säulenchromatographische Aufreinigung einer früheren Synthese zeigte, dass das Rohproduktgemisch unter den Bedingungen während der Chromatographie nicht stabil war, sodass im Laufe der Synthese auf eine Aufreinigung verzichtet wurde. In den NMR Spektren sind daher Signale vom Reaktionslösungsmittel und Dimethylsulfoxid zu finden.



**82**

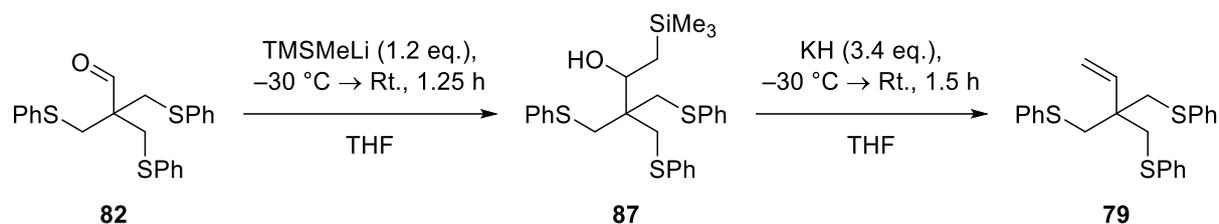
$C_{23}H_{22}OS_3$   
410.61 g mol<sup>-1</sup>

<b>GC/EI-MS</b>	[80 °C (1 min) – 300 °C (7.5 min) mit 10 °C min <sup>-1</sup> ] (70 eV, $t_R = 25.98$ min): $m/z$ (%) = 410 (46) [M] <sup>+</sup> , 301 (11) [M – SPh] <sup>+</sup> , 123 (100) [CH <sub>2</sub> SPh] <sup>+</sup> , 109 (65) [SPh] <sup>+</sup> , 77 (21) [Ph] <sup>+</sup> .
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	(600 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) $\delta = 3.40$ (s, 6 H; 3× C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 7.20–7.23 (m, 3 H; 3× C <sup>7</sup> H), 7.27–7.36 (m; C <sup>5,6</sup> H) <sup>a</sup> , 9.34 (s, 1 H; C <sup>3</sup> H) ppm.
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(151 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) $\delta = 37.6$ (s; C <sup>2</sup> ), 56.9 (s; C <sup>1</sup> ), 127.8 (s; C <sup>7</sup> ), 130.0 und 131.1 (je s; C <sup>5,6</sup> ), 136.5 (s; C <sup>4</sup> ), 201.9 (s; C <sup>3</sup> ) ppm.

<sup>a</sup> Dadurch, dass das Produktgemisch nicht vollständig aufgereinigt wurde, stimmt der Integralwert nicht mit dem theoretischen Wert überein.

## 7.2.3.1.3 Vinyl-Kohlenstoff Ligand 79 – Schritt 3, basische Peterson-Olefinierung

WJPS-23 bis -25

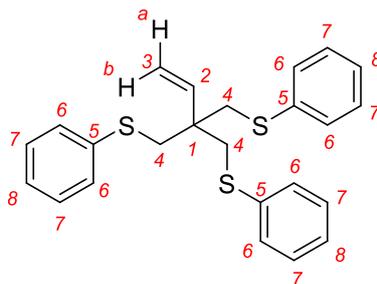


Die durchgeführte Synthese beruht auf der Grundlage von *D. J. Ager*.<sup>[55]</sup> Bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wurde (Trimethylsilyl)methylolithium ( $49.06\text{ mL}$ ,  $0.7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in THF,  $0.034\text{ mol}$ ,  $1.2\text{ eq.}$ ) zu einer Lösung von 3-(Phenylthio)-2,2-bis[(phenylthio)methyl]propanal (**82**,  $11.75\text{ g}$ ,  $0.029\text{ mol}$ ,  $1.0\text{ eq.}$ , verwendet als nicht aufgereinigtes Edukt) in  $150\text{ mL}$  Tetrahydrofuran gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde  $15\text{ Minuten}$  bei tiefen Temperaturen gerührt, bevor die Lösung auf Raumtemperatur aufgetaut und für weitere  $60\text{ Minuten}$  gerührt wurde. Die Reaktion wurde durch eine Zugabe von VE-Wasser beendet. Die Phasen wurden voneinander getrennt und die wässrige Phase wurde mit Diethylether (dreimal, je  $30\text{ mL}$ ) extrahiert. Die vereinigten Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurden alle leichtflüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhalten Rohprodukt von **87** ( $13.25\text{ g}$ ,  $0.027\text{ mol}$ ,  $93\%$  Rohausbeute) wurde daraufhin bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von Kaliumhydrid ( $3.72\text{ g}$ ,  $0.093\text{ mol}$ ,  $3.4\text{ eq.}^{\text{a}}$ ) in  $100\text{ mL}$  Tetrahydrofuran gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde  $10\text{ Minuten}$  bei tiefer Temperatur gerührt, bevor es auf Raumtemperatur aufgetaut wurde. Nach ca.  $1.5\text{ Stunden}$  bei Raumtemperatur wurde die Reaktion durch eine Zugabe von VE-Wasser beendet. Die Phasen wurden voneinander getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (dreimal, je  $100\text{ mL}$ ) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Alle leichtflüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde mittels säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan/Ethylacetat  $25:1 \rightarrow 10:1$ ) aufgetrennt. {2-[(Phenylthio)methyl]-2-vinylpropan-1,3-diyl}bis(phenylsulfan) (**79**,  $9.05\text{ g}$ ,  $0.022\text{ mol}$ ,  $75\%$  Ausbeute<sup>b</sup>) konnte als hell gelbe, viskose Flüssigkeit erhalten werden.

**Elementaranalyse**    Berechnet ( $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{S}_3$ )  $70.54\%$  C,  $5.92\%$  H, gefunden  $70.4\%$  C,  $5.8\%$  H

<sup>a</sup> bezogen auf  $\beta$ -Silylalkohol **87**

<sup>b</sup> bezogen auf Aldehyd **82**



79

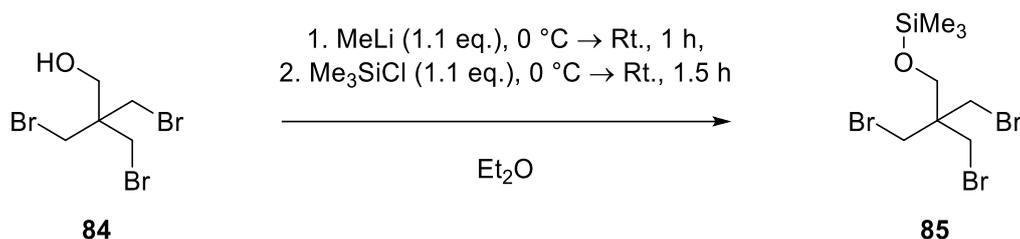
$C_{24}H_{24}S_3$   
408.64 g mol<sup>-1</sup>

<b>R<sub>f</sub>-Wert</b>	0.79 ( <i>n</i> -Pentan/Ethylacetat 10:1)
<b>GC/EI-MS</b>	[80 °C (1 min) – 300 °C (7.5 min) mit 10 °C min <sup>-1</sup> ] (70 eV, <i>t<sub>R</sub></i> = 25.19 min): <i>m/z</i> (%) = 408 (30) [ <i>M</i> ] <sup>+</sup> , 299 (4) [ <i>M</i> – SPh] <sup>+</sup> , 285 (26) [ <i>M</i> – CH <sub>2</sub> SPh] <sup>+</sup> , 123 (100) [CH <sub>2</sub> SPh] <sup>+</sup> , 109 (34) [SPh] <sup>+</sup> , 77 (15) [Ph] <sup>+</sup> .
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	(400 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = 3.32 (s, 6 H; 3 × C <sup>4</sup> H <sub>2</sub> ), 5.18 (dd, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>HH</sub> = 0.5 Hz, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>HH</sub> = 11.0 Hz, 1 H; C <sup>3</sup> H <sup>a</sup> ), 5.22 (dd, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>HH</sub> = 0.5 Hz, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>HH</sub> = 17.7 Hz, 1 H; C <sup>3</sup> H <sup>b</sup> ), 5.83 (dd, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>HH</sub> = 11.0, 17.7 Hz, 1 H; C <sup>2</sup> H), 7.15–7.20 (m, 3 H; 3 × C <sup>8</sup> H), 7.23–7.34 (m, 12 H; 6 × C <sup>6,7</sup> H) ppm. <sup>a</sup>
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(101 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = 41.9 (s; C <sup>4</sup> ), 47.3 (s; C <sup>1</sup> ), 116.8 (s; C <sup>3</sup> ), 127.2 (s; C <sup>8</sup> ), 130.0 und 130.5 (je s; C <sup>6,7</sup> ), 137.9 (s; C <sup>5</sup> ), 141.9 (s; C <sup>2</sup> ) ppm.

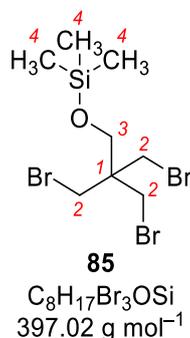
<sup>a</sup> Eindeutige Zuordnung der Protonen-Signale der Vinyl-Gruppe erfolgte über den Vergleich der Kopplungskonstanten.  $J_{HH}(\textit{geminal}) < J_{HH}(\textit{cis}) < J_{HH}(\textit{trans})$ <sup>[56]</sup>.

7.2.3.1.4 Synthese von [3-Bromo-2,2-bis(bromomethyl)propoxy]trimethylsilan (**85**)

WJ-43



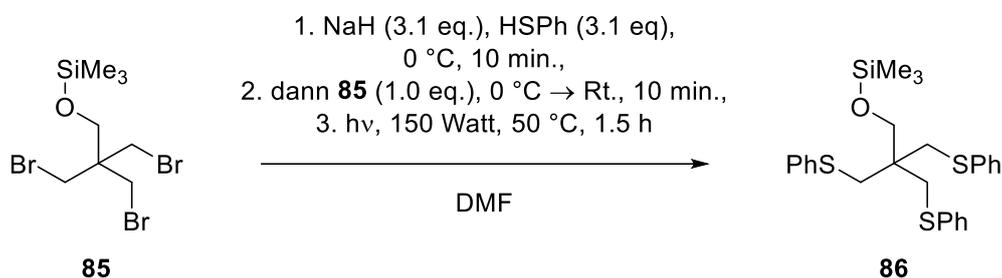
Methylolithium (10.58 mL, 1.6 mol·L<sup>-1</sup> in Et<sub>2</sub>O, 16.9 mmol, 1.1 eq.) wurde bei 0 °C zu einer Lösung von 3-Bromo-2,2-bis(bromomethyl)propan-1-ol (**84**, 5.004 g, 15.4 mmol, 1.0 eq.) in Diethylether gegeben. Nach kurzem Rühren bei tiefer Temperatur wurde die Lösung auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend 1 Stunde gerührt. Danach wurde die Lösung wieder auf 0 °C gekühlt und Chlortrimethylsilan (**149**, 2.15 mL, 0.856 g·cm<sup>-3</sup>, 16.9 mmol, 1.1 eq.) hinzugegeben. Nach erneutem kurzem Rühren bei tiefer Temperatur wurde das Reaktionsgemisch für 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch die Zugabe von VE-Wasser beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (dreimal, je 30 mL) extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat wurden alle leichtflüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde nicht weiter aufgetrennt. [3-Bromo-2,2-bis(bromomethyl)propoxy]trimethylsilan (**85**, 6.433 g, 16.2 mmol, 105% Rohausbeute) konnte als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten werden.



<b>GC/EI-MS</b>	[80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min) mit 40 °C min <sup>-1</sup> ] (70 eV, $t_R = 4.95$ min): $m/z = 379$ (6) [ $M - \text{Me}$ ] <sup>+</sup> , 301 (8) [ $M - \text{CH}_2\text{Br}$ ] <sup>+</sup> , 103 (100) [ $\text{CH}_2\text{OSiMe}_3$ ] <sup>+</sup> , 93 (3) [ $\text{CH}_2\text{Br}$ ] <sup>+</sup> , 73 (66) [ $\text{SiMe}_3$ ] <sup>+</sup> .
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	(600 MHz, Benzol- <i>d</i> <sub>6</sub> ) $\delta = 0.03$ (s, 9 H; 3× C <sup>4</sup> H <sub>3</sub> ), 3.18 (s, 6 H; 3× C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 3.33 (s, 2 H; C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ) ppm.
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(151 MHz, Benzol- <i>d</i> <sub>6</sub> ) $\delta = -0.3$ (s; C <sup>4</sup> H <sub>3</sub> ), 34.9 (s; C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 44.7 (s; C <sup>1</sup> ), 62.0 (s; C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> )

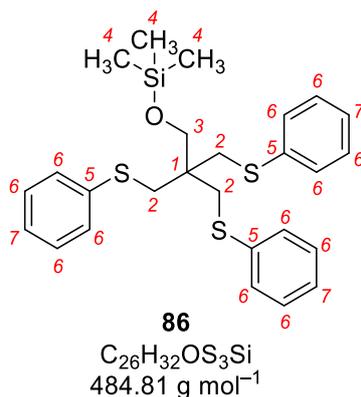
**7.2.3.1.5 Synthese von Trimethyl{3-[phenylthiol]-2,2-bis[(phenylthio)methyl]propoxy}-silan (86)**

WJ-48



Thiophenol (**166**, 0.41 mL, 1.08 g·cm<sup>-3</sup>, 4.02 mmol, 3.1 eq.) wurde bei 0 °C zu einer Suspension von Natriumhydrid (0.162 g, 60 w% in Mineralöl, 4.05 mmol, 3.1 eq.) in 10.0 mL *N,N*-Dimethylformamid gegeben. Die Suspension wurde zunächst 10 Minuten gerührt, bevor sie bei 0 °C zu einer Lösung von [3-Bromo-2,2-bis(bromomethyl)propoxy]trimethylsilan (**85**, 0.515 g, 1.30 mmol, 1.0 eq.<sup>a</sup>) in 6.0 mL *N,N*-Dimethylformamid gegeben wurde. Nach kurzem durchmischen wurde das Reaktionsgemisch für 90 Minuten bei 50 °C mit Mikrowellenstrahlung bestrahlt (150 Watt, Luftkühlung). Nach Ablauf der Zeit wurde die Reaktion durch die Zugabe von VE-Wasser beendet. Die Phasen wurden voneinander getrennt, die wässrige Phase mit Diethylether (dreimal, je 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurden alle leichtflüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation (bis 200 °C, 10<sup>-3</sup> mbar) weiter aufgetrennt (0.512 g, 1.06 mmol, 82% Rohausbeute). Umkristallisation aus Diethylether bei -80 °C ergab Trimethyl{3-[phenylthiol]-2,2-bis[(phenylthio)methyl]propoxy}silan (**86**) in Form von farblosen Blöcken.

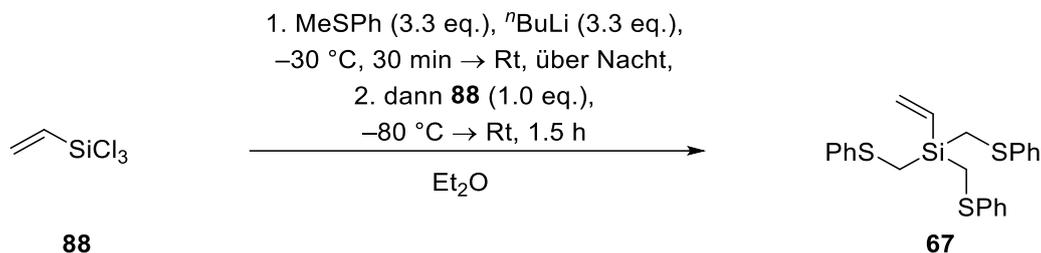
<sup>a</sup> Eingesetzt als nicht vollständig aufgetrenntes Rohprodukt.



- GC/EI-MS** [80 °C (1 min) – 300 °C (7.5 min) mit 10 °C min<sup>-1</sup>] (70 eV,  $t_R = 26.32 \text{ min}$ ):  $m/z$  (%) = 484 (24)  $[M]^+$ , 123 (95)  $[CH_2SPh]^+$ , 109 (18)  $[SPh]^+$ , 103 (12)  $[CH_2OSiMe_3]^+$ , 77 (13)  $[Ph]^+$ , 73 (100)  $[SiMe_3]^+$ .
- <sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 0.02$  (s, 6 H; 3× C<sup>4</sup>H<sub>3</sub>), 3.19 (s, 6 H; 3× C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 3.58 (s, 2 H; C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 7.13–7.16 (m, 3 H; 3× C<sup>7</sup>H), 7.22–7.25 und 7.33–7.35 (je m, je 6 H; 12× C<sup>6</sup>H) ppm.
- <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = -0.7$  (s; C<sup>4</sup>H<sub>3</sub>), 38.5 (s; C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 45.9 (s; C<sup>1</sup>), 64.0 (s; C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 126.0 (s; C<sup>7</sup>H), 128.8 und 129.7 (je s; C<sup>6</sup>H), 137.0 (s; C<sup>5</sup>) ppm.
- X-Ray** B1352, kristallisiert bei –80 °C aus Diethylether, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.2.1

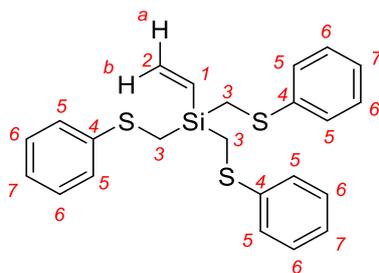
7.2.3.2 Synthese des Vinyl-Silicium Liganden 67

WJ-152



Die durchgeführte Synthese beruht auf der von *P. E. Braun Streb* beschriebenen Methode.<sup>[17]</sup> Bei -30 °C wurde <sup>n</sup>Butyllithium (13.2 mL, 2.5 mol·L<sup>-1</sup> in Hexan, 33.0 mmol, 3.3 eq.) zu einer Lösung von Thioanisol (**89**, 3.90 mL, 1.06 g cm<sup>-3</sup>, 33.0 mmol, 3.3 eq.) in 150 mL Diethylether gegeben. Die Reaktionslösung wurde zunächst für 30 Minuten bei tiefer Temperatur gerührt, bevor sie auf Raumtemperatur aufgetaut und über Nacht gerührt wurde. Die entstandene weiße Suspension wurde auf -80 °C gekühlt und Trichlorvinylsilan (**88**, 1.24 mL, 1.24 g cm<sup>-3</sup>, 10.0 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde zunächst für 30 Minuten bei tiefer Temperatur und anschließend 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Durch eine Zugabe von VE-Wasser wurde die Reaktion beendet. Die Phasen wurden voneinander getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (dreimal, je 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Alle leichtflüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Aus dem so erhaltenen Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation (bis 100 °C, 10<sup>-5</sup> mbar) verbleibende Reste vom Thioanisol entfernt. Tris[(phenylthio)methyl]vinylsilan (**67**, 2.810 g, 6.12 mmol, 66% Ausbeute) konnte durch Umkristallisation aus Diethylether bei -80 °C als farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden.

**Elementaranalyse**    Berechnet (C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>S<sub>3</sub>Si) 65.05% C, 5.70% H, gefunden 64.9% C, 5.9% H



67

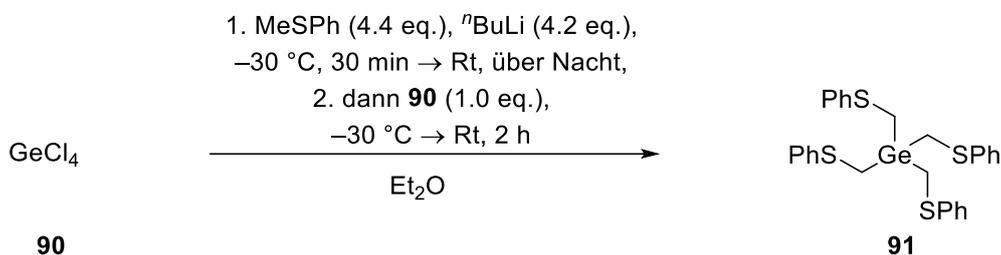
C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>S<sub>3</sub>Si  
424.71 g mol<sup>-1</sup>

<b>GC/EI-MS</b>	[80 °C (1 min – 300 °C (7.5 min) mit 10 °C min <sup>-1</sup> ] (70 eV, <i>t<sub>R</sub></i> = 28.29 min) <i>m/z</i> (%) = 424 (49) [ <i>M</i> ] <sup>+</sup> , 301 (1) [ <i>M</i> – CH <sub>2</sub> SPh] <sup>+</sup> , 273 (100) [ <i>M</i> – CH <sub>2</sub> SPh – CH <sub>2</sub> =CH – H] <sup>+</sup> , 123 (9) [CH <sub>2</sub> SPh] <sup>+</sup> , 109 (9) [SPh] <sup>+</sup> , 77 (21) [Ph] <sup>+</sup> .
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	(400 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = 2.53 (s, 6 H; 3 × C <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ), 6.04–6.25 (m, 3 H; C <sup>1</sup> H + C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 7.13–7.19 (m, 3 H; 3 × C <sup>7</sup> H), 7.27–7.33 (m, 12 H; 6 × C <sup>5,6</sup> H) ppm.
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(101 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = 14.7 (s; C <sup>3</sup> ), 126.2 (s; C <sup>7</sup> ), 127.5 und 129.9 (je s; C <sup>5,6</sup> ), 132.2 (s; C <sup>1</sup> ), 137.7 (s; C <sup>2</sup> ), 140.0 (s; C <sup>4</sup> ) ppm.
<b><sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(80 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = –8.0 (s; Si) ppm.
<b>X-Ray</b>	B2637, kristallisiert bei –80 °C aus Diethylether, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.2.1

7.2.3.3 Synthese des Vinyl-Germanium Liganden **8o**

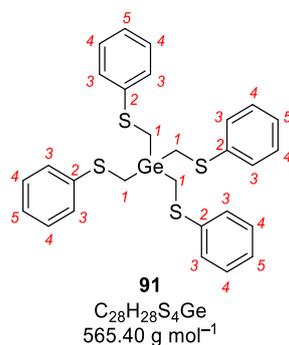
 7.2.3.3.1 Vinyl-Germanium Ligand **8o** – Schritt 1, Tetrakisthioether **91**

WJ-274



Bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  wurde  $n$ Butyllithium (16.8 mL,  $2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in Hexan, 42.0 mmol, 4.2 eq.) zu einer Lösung von Thioanisol (**89**, 5.15 mL,  $1.06\text{ g cm}^{-3}$ , 44.0 mmol, 4.4 eq.) in 150 mL Diethylether gegeben. Die Reaktionslösung wurde zunächst für 30 Minuten bei tiefer Temperatur gerührt, bevor sie auf Raumtemperatur aufgetaut und über Nacht gerührt wurde. Die entstandene weiße Suspension wurde auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und Tetrachlorgerman (**90**, 2.168 g, 10.1 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde zunächst bei tiefer Temperatur für 60 Minuten und anschließend 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Durch eine Zugabe von VE-Wasser wurde die Reaktion beendet. Die Phasen wurden voneinander getrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (dreimal, je 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Alle leichtflüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Aus dem so erhaltenen Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation (bis  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $10^{-5}$  mbar) verbleibende Reste vom Thioanisol entfernt. Das vorgereinigte Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch (Cyclohexan/Chloroform 10:1) aufgetrennt. Tetrakis[(phenylthio)methyl]german (**91**, 2.05 g, 3.59 mmol, 36% Ausbeute) konnte durch Umkristallisation bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus Hexan/Diethylether (2:1) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden.

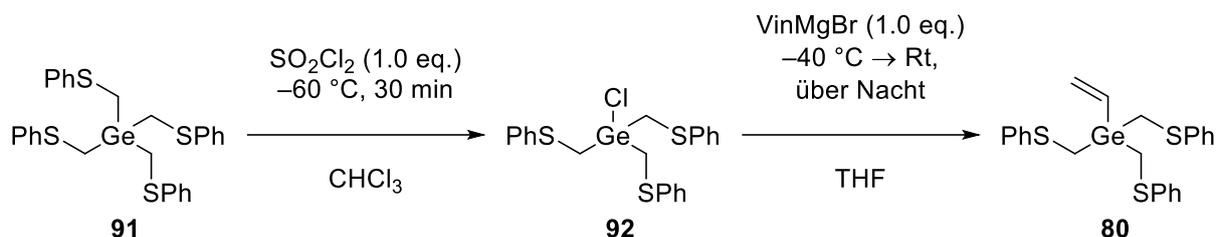
**Elementaranalyse** Berechnet ( $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{S}_4\text{Ge}$ ) 59.48% C, 4.99% H, gefunden 59.6% C, 4.9% H



**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{MeCN-d}_3$ )  $\delta = 2.64$  (s, 8 H;  $4 \times \text{C}^1\text{H}_2$ ), 7.14–7.19 (m, 4 H;  $4 \times \text{C}^5\text{c}$ ), 7.27–7.31 (m, 16 H;  $8 \times \text{C}^{3,4}\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{MeCN-d}_3$ )  $\delta = 15.4$  (s;  $\text{C}^1$ ), 126.5 (s;  $\text{C}^5$ ), 127.8 und 130.0 (je s;  $\text{C}^{3,4}$ ), 139.9 (s;  $\text{C}^2$ ) ppm.

**7.2.3.3.2 Vinyl-Germanium Ligand 80 – Schritt 2, Ge-C-Spaltung und Grignard Reaktion**  
WJ-298

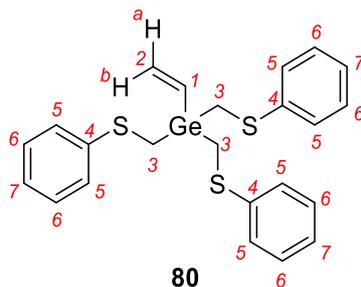


Bei  $-60^\circ\text{C}$  wurde Sulfurylchlorid (0.39 mL,  $1.67\text{ g cm}^{-3}$ , 4.83 mmol, 1.0 eq.) zu einer L\u00f6sung von Tetrakis[(phenylthio)methyl]german (**91**, 2.75 g, 4.86 mmol, 1.0 eq.) in 150 mL Chloroform gegeben und f\u00fcr 30 Minuten bei tiefer Temperatur ger\u00fchrt. Anschließend wurde Chloroform unter vermindertem Druck entfernt. Der R\u00fcckstand wurde in ca. 150 mL Tetrahydrofuran aufgenommen und auf  $-40^\circ\text{C}$  gek\u00fchlt. Vinylmagnesiumbromid (5.0 mmol,  $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in THF, 5.00 mmol, 1.0 eq.) wurde zum Reaktionsgemisch gegeben. Die Reaktionsl\u00f6sung wurde \u00fcber 1.5 Stunden langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und anschlie\u00dfend \u00fcber Nacht ger\u00fchrt. Die Reaktion wurde durch eine Zugabe von VE-Wasser beendet. Die Phasen wurden voneinander getrennt und die w\u00e4ssrige Phase mit Diethylether (dreimal, je 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden \u00fcber Magnesiumsulfat getrocknet. Alle leichtfl\u00fcchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde s\u00e4ulenchromatographisch (Cyclohexan/Chloroform 10:1) aufgetrennt.<sup>a</sup> Tris[(phenylthio)methyl]vinylgerman (**80**, 1.164 g, 2.48 mmol, 51% Ausbeute) konnte als viskoses \u00d6l erhalten werden.<sup>b</sup>

**Elementaranalyse** Berechnet ( $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{S}_3\text{Ge}$ ) 58.87% C, 5.16% H, gefunden 59.1% C, 5.2% H.

<sup>a</sup> **80** und **91** weisen sehr \u00e4hnliche Elutionseigenschaften auf, sodass mehrmals s\u00e4ulenchromatographisch aufgetrennt werden musste. Beim letzten Zyklus wurde die feste Phase zudem sehr lang gew\u00e4hlt.

<sup>b</sup> Umkristallisierungsversuche ergaben, dass die entstehenden undefinierten Kristalle (aus Diethylether bei  $-80^\circ\text{C}$ ) schmolzen beim Versuch sie von der Mutterlauge abzutrennen.



**80**

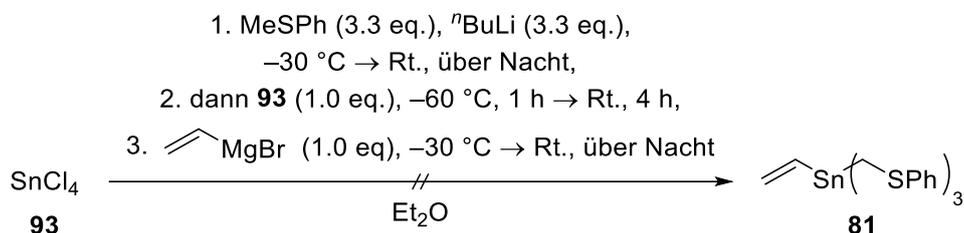
$C_{23}H_{24}S_3Ge$   
469.26 g mol<sup>-1</sup>

- GC/EI-MS** [80 °C (1 min) – 300 °C (7.5 min) mit 10 °C min<sup>-1</sup>] (70 eV,  $t_R = 26.56$  min):  $m/z$  (%) = 470 (7) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 319 (71) [ $M - C_2H_4 - CH_2SPh$ ]<sup>+</sup>, 123 (100) [ $CH_2SPh$ ]<sup>+</sup>, 109 (10) [ $SPh$ ]<sup>+</sup>, 77 (16) [ $Ph$ ]<sup>+</sup>.
- <sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = 2.65$  (s, 6 H;  $C^3H$ ), 5.93 (dd,  $^2J_{HH} = 2.54$  Hz,  $^3J_{HH} = 20.07$  Hz, 1 H;  $C^2H^b$ ), 6.14 (dd,  $^2J_{HH} = 2.54$  Hz,  $^3J_{HH} = 13.62$  Hz, 1 H;  $C^2H^a$ ), 6.29 (dd,  $^3J_{HH} = 13.62$ , 20.07 Hz, 1 H;  $C^1H$ ), 7.14–7.17 (m, 3 H;  $3 \times C^7H$ ), 7.28–7.32 (m, 12 H;  $6 \times C^{5,6}H$ ) ppm.
- <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = 15.3$  (s;  $C^3$ ), 126.3 (s;  $C^7$ ), 127.6 und 129.9 (je s;  $C^{5,6}$ ), 133.5 (s;  $C^1$ ), 134.9 (s;  $C^2$ ), 140.3 ( $C^4$ ) ppm.

7.2.3.4 Synthese des Vinyl-Zinn Liganden **81**

Route 1:

WJTS-06

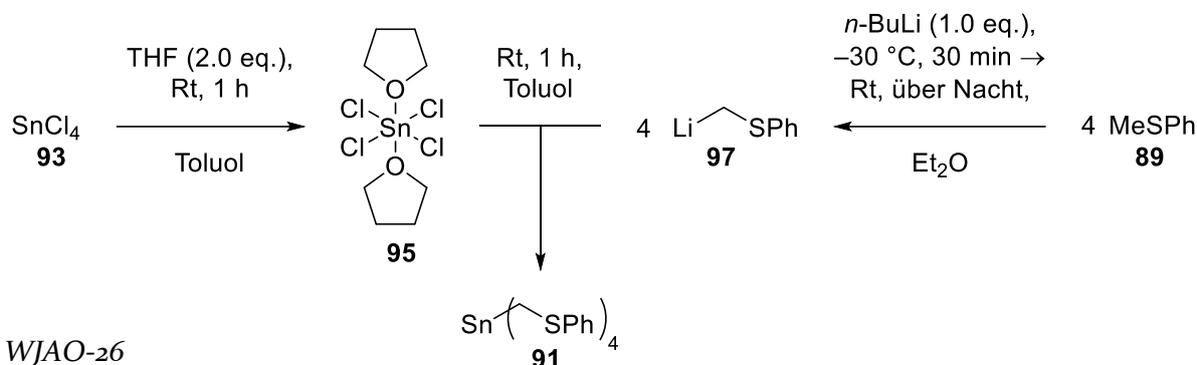


<sup>n</sup>Butyllithium (13.2 mL, 2.5 mol·L<sup>-1</sup> in Hexan, 33.0 mmol, 3.3 eq.) wurde bei -40 °C zu einer Lösung von Thioanisol (**89**, 3.9 mL, 1.06 g cm<sup>-3</sup>, 33.2 mmol, 3.3 eq.) in 250 mL Diethylether gegeben. Die Lösung wurde über Nacht gerührt, währenddessen sie langsam auf Raumtemperatur auftaute. Am nächsten Tag wurde die entstandene Suspension auf -60 °C abgekühlt und Tetrachlorstannan (**93**, 1.17 mL, 2.23 g cm<sup>-3</sup>, 10.0 eq., 1.0 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für eine Stunde bei tiefer Temperatur und vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde bei -30 °C Vinylmagnesiumbromid (10.0 mL, 1.0 mol·L<sup>-1</sup> in THF, 10.0 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben und über Nacht gerührt, wobei die Reaktionslösung wieder langsam auf Raumtemperatur auftaute. Am nächsten Tag wurde die Reaktion durch Zugabe von VE-Wasser beendet und versucht die wässrige Phase mit Diethylether zu extrahieren. Jedoch war es nicht möglich den angefallenen Feststoff in allen gängigen organischen Lösungsmitteln oder Wasser aufzulösen, sodass der Feststoff abfiltriert und getrocknet wurde. Für den getrockneten Feststoff wurde eine Elementaranalyse durchgeführt.

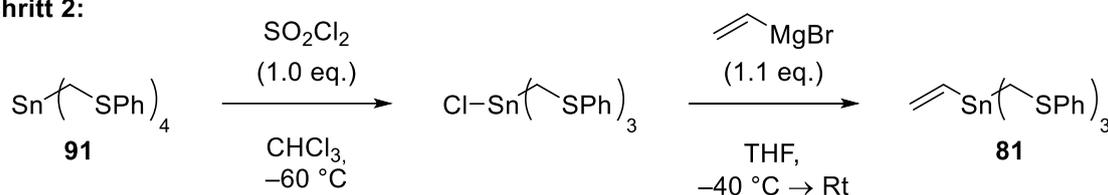
**Elementaranalyse** Berechnet (C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>S<sub>3</sub>Sn) 53.61% C, 4.69% H, gefunden 0.3% C, 0.3% H.

**Route 2:**

WJAO-21 Wdh.

**Schritt 1:**


WJAO-26

**Schritt 2:**


<sup>n</sup>Butyllithium (16.0 mL, 2.5 mol·L<sup>-1</sup> in Hexan, 40.0 mmol, 4.0 eq.) wurde zu einer Lösung von Thioanisol (**89**, 4.7 mL, 1.06 g cm<sup>-3</sup>, 40.1 mmol, 4.0 eq.) in 150 mL Diethylether bei -30 °C hinzugegeben und 30 Minuten bei tiefer Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur aufgetaut und über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel der entstandenen Suspension unter inerten Bedingungen entfernt und der zurückbleibende Feststoff in 20 mL trockenem Toluol aufgenommen. Tetrachlorstannan (**93**, 1.16 mL, 2.23 g cm<sup>-3</sup>, 9.93 mmol, 1.0 eq.) wurde in 150 mL trockenem Toluol gelöst. Bei Raumtemperatur wurde zu dieser Lösung Tetrahydrofuran (1.62 mL, 0.89 g cm<sup>-3</sup>, 20.0 mmol, 2.0 eq.) hinzugegeben, wobei eine Trübung der Lösung zu beobachten war. Anschließend wurde die Zinn-haltige Lösung zur metallierten Thioanisol-Lösung bei Raumtemperatur mittels Transferkanüle zugegeben und bei Raumtemperatur für 1 Stunde gerührt. Alle leichtflüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende Feststoff (**91**, 6.717 g, 11.0 mmol, 1.0 eq.<sup>a</sup>) in 100 mL Chloroform aufgenommen. Das Gemisch wurde auf -60 °C gekühlt und Sulfurylchlorid (1.478 g, 11.0 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde 30 Minuten gerührt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Temperatur -50 °C nicht überschritt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und durch 150 mL Tetrahydrofuran ersetzt. Bei -40 °C wurde Vinylmagnesiumbromid (17.26 mL, 0.7 mol·L<sup>-1</sup> in THF, 12.1 mmol, 1.1 eq.) hinzugegeben. Die Lösung wurde über einen Zeitraum von mehreren Stunden auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend wurde die Reaktion durch eine Zugabe von VE-Wasser beendet, die wässrige Phase mit Diethylether (viermal, je 50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen

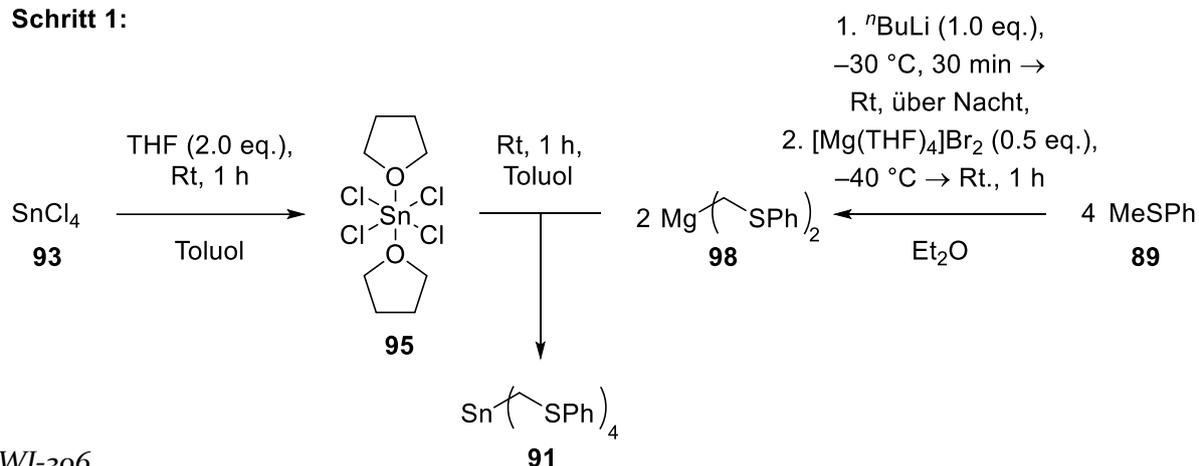
<sup>a</sup> Es wurde vereinfacht angenommen, dass der Feststoff vollständig aus dem Tetrakisthioether bestand.

über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem alle leichtflüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt worden waren, wurden für den Rückstand NMR-Messungen durchgeführt. Im  $^{119}\text{Sn}$ -Spektrum war kein Signal zu beobachten.

**Route 3:**

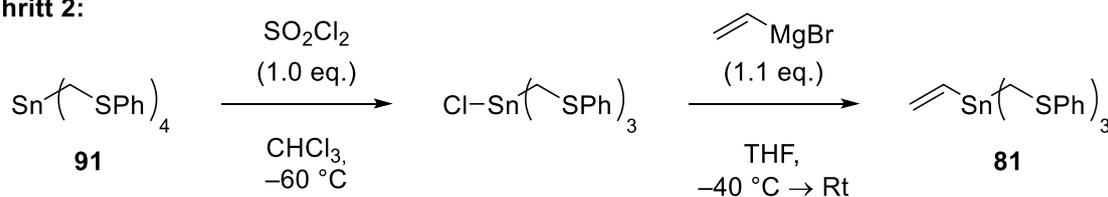
WJ-305

**Schritt 1:**



WJ-306

**Schritt 2:**



$n$ Butyllithium (16.0 mL,  $2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in Hexan, 40.0 mmol, 4.1 eq.) wurde zu einer Lösung von Thioanisol (**89**, 4.80 mL,  $1.06 \text{ g cm}^{-3}$ , 41.0 mmol, 4.2 eq.) in 150 mL Diethylether bei  $-40^\circ\text{C}$  gegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt, wobei sie langsam auf Raumtemperatur auftaute. Am nächsten Tag wurde die entstandene Suspension auf  $-40^\circ\text{C}$  abgekühlt und Tetrakis(tetrahydrofuran)magnesiumbromid (**99**, 9.455 g, 20.0 mmol, 2.0 eq.)<sup>a</sup> hinzugegeben. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur aufgetaut, wodurch alle festen Bestandteile gelöst wurden. Tetrachlorstannan (**93**, 2,566 g, 9.85 mmol, 1.0 eq.) wurde in 100 mL trockenem Toluol gelöst. Zur Lösung wurde bei Raumtemperatur Tetrahydrofuran (1.70 mL,  $0.89 \text{ g cm}^{-3}$ , 21.0 mmol, 2.1 eq.) hinzugegeben und für 1 Stunde gerührt. Wieder war eine Trübung der Lösung zu beobachten. Anschließend wurde die Lösung auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt und die Thioanisol-Lösung mittels einer Transferkanüle hinzugegeben. Die Mischung wurde anfangs 30 Minuten bei tiefer Temperatur und dann 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und durch 100 mL Chloroform ersetzt. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch auf  $-60^\circ\text{C}$  abgekühlt und Sulfurylchlorid (1.345 g, 9.97 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde für 30 Minuten gerührt, wobei darauf geachtet wurde, dass die Temperatur nicht

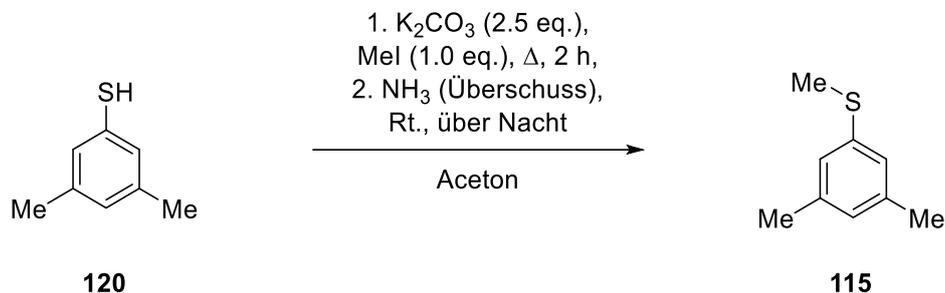
<sup>a</sup> Synthese von **99** siehe M. Achternbosch, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, 2022.<sup>[61]</sup>

über  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  stieg. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und durch 100 mL Tetrahydrofuran ersetzt. Bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde Vinylmagnesiumbromid (14.3 mL,  $0.7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  in THF, 10.0 mmol, 1.0 eq.) hinzugegeben und die klare, gelbe Lösung über Nacht gerührt, wobei sie langsam auf Raumtemperatur auftaute. Am nächsten Tag wurde die Reaktion durch Zugabe von VE-Wasser beendet, die wässrige Phase mit Diethylether (viermal, je 50 mL) extrahiert, die vereinten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und alle leichtflüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde versucht säulenchromatographisch aufzutrennen (Cyclohexan/Chloroform 1:0  $\rightarrow$  10:1  $\rightarrow$  0:1). Für keine der erhaltenen Fraktionen konnten Signale im  $^{119}\text{Sn}$ -Spektrum beobachtet werden.

## 7.2.4 Methylierung von Thiolen

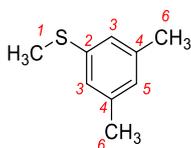
### 7.2.4.1 Synthese von (3,5-Dimethylphenyl)methylsulfan (**115**)

WJ258



Bei Raumtemperatur wurden Kaliumcarbonat (3.460 g, 25.04 mmol, 2.5 eq.) und Methyljodid (0.62 mL, 2.28 g cm<sup>-3</sup>, 9.96 mmol, 1.0 eq.) zu einer Lösung von 3,5-Dimethylthiophenol (**120**, 1.36 mL, 1.015 g cm<sup>-3</sup>, 9.99 mmol, 1.0 eq.) gegeben. Die Suspension wurde daraufhin bis zum Reflux erhitzt. Durch Reaktionskontrolle mittels GC/EI-MS Analysen wurde der Endpunkt der Reaktion nach 2 Stunden ermittelt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die gesamte Glasapparatur mit einer wässrigen Ammoniak-Lösung (25 w%) gequenched und über Nacht gerührt, sodass alle potentiell nicht abreagierten Reste vom Methyljodid neutralisiert wurden. Die Phasen wurden voneinander getrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether (je 30 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und alle leicht flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels säulenchromatographischer Auftrennung (<sup>n</sup>Pentan/Diethylether 10:1) vorgereinigt. (3,5-Dimethylphenyl)methylsulfan (**115**, 0.896 g, 5.89 mmol, 59% Ausbeute) konnte nach Kurgelrohrdestillation im Hochvakuum (55 °C bei 10<sup>-5</sup> mbar) als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten werden.

**Elementaranalyse**    Berechnet (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>S) 71.00% C, 7.94% H; gefunden 70.7% C, 8.0% H

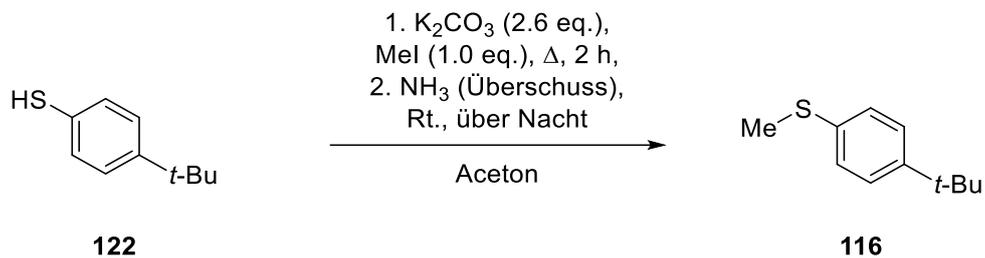


**115**  
 C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>S  
 152.07 g mol<sup>-1</sup>

- GC/EI-MS**                    [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min); mit 40 °C min<sup>-1</sup>] (70 eV, *t<sub>R</sub>* = 3.79 min)  
*m/z* (%): 152 (100) [M]<sup>+</sup>, 137 (17) [M – Me]<sup>+</sup>, 105 (26) [M – SMe]<sup>+</sup>.
- <sup>1</sup>H-NMR**                    (500 MHz, DCM-*d*<sub>2</sub>) δ = 2.27–2.28 (m, 6 H; 2× C<sup>6</sup>H<sub>3</sub>), 2.45 (s, 3 H; C<sup>3</sup>H<sub>3</sub>),  
 6.77–6.78 (m, 1 H; C<sup>5</sup>H), 6.86–6.87 (m, 2 H; 2× C<sup>3</sup>H) ppm.
- <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR**                (126 MHz, DCM-*d*<sub>2</sub>) δ = 16.0 (s; C<sup>3</sup>H<sub>3</sub>), 21.5 (s; C<sup>6</sup>H<sub>3</sub>), 124.5 (s; C<sup>3</sup>H), 127.3  
 (s; C<sup>5</sup>H), 138.5 (s; C<sup>2</sup>), 139.0 (s; C<sup>4</sup>) ppm.

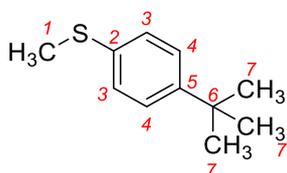
7.2.4.2 Synthese von [4-(*t*-Butyl)phenyl]methylsulfan (**116**)

WJ259



Die Synthese erfolgte analog zu (3,5-Dimethylphenyl)methylsulfan (**115**) in Abschnitt 7.2.4.1. Wieder wurde das Rohprodukt mittels säulenchromatographischer Auftrennung (<sup>n</sup>Pentan zu <sup>n</sup>Pentan/Diethylether 10:1) vorgereinigt. [4-(*t*-Butyl)phenyl]methylsulfan (**116**) konnte durch Kugelrohrdestillation unter Hochvakuum (60 °C bei 10<sup>-5</sup> mbar) als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten werden.

4- <i>t</i> -Butylthiophenol ( <b>122</b> )	1.68 mL, 0.990 g cm <sup>-3</sup> , 10.0 mmol, 1.0 eq.
Kaliumcarbonat	3.549 g, 25.7 mmol, 2.6 eq.
Methyliodid	0.62 mL, 2.28 g cm <sup>-3</sup> , 9.96 mmol, 1.0 eq.
Produkt <b>116</b>	0.426 g, 2.36 mmol, 24% Ausbeute
Elementaranalyse	Berechnet (C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> S) 73.27% C, 8.94% H; gefunden 73.5% C, 9.3% H

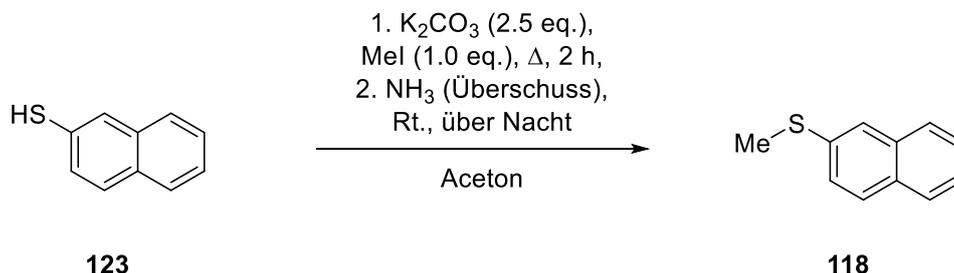


**116**  
C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>S  
180.31 g mol<sup>-1</sup>

GC/EI-MS	[80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min); mit 40 °C min <sup>-1</sup> ] (70 eV, <i>t</i> <sub>R</sub> = 4.24 min) <i>m/z</i> (%): 180 (36) [M] <sup>+</sup> , 165 (100) [M – Me] <sup>+</sup> , 150 (7) [M – 2 Me] <sup>+</sup> , 91 (10) [Tropylium] <sup>+</sup> .
<sup>1</sup> H-NMR	(500 MHz, DCM- <i>d</i> <sub>2</sub> ) δ = 1.30 (s, 9 H; 3× C <sup>7</sup> H <sub>3</sub> ), 2.46 (s, 3 H; C <sup>1</sup> H <sub>3</sub> ), 7.19–7.21 und 7.31–7.34 (je m, je 2 H; 2× C <sup>3,4</sup> H) ppm.
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	(126 MHz, DCM- <i>d</i> <sub>2</sub> ) δ = 16.4 (s; C <sup>1</sup> H <sub>3</sub> ), 31.6 (s; C <sup>7</sup> H <sub>3</sub> ), 34.8 (s; C <sup>6</sup> ), 126.4 und 127.1 (je s; C <sup>3,4</sup> H), 135.5 (s; C <sup>2</sup> ), 148.8 (s; C <sup>5</sup> ) ppm.

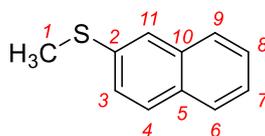
7.2.4.3 Synthese von Methyl(naphthalin-2-yl)sulfan (**118**)

WJ266



Die Synthese erfolgte analog zu (3,5-Dimethylphenyl)methylsulfan (**115**) in Abschnitt 7.2.4.1. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels säulenchromatographischer Auftrennung (Diethylether) vorgereinigt. Methyl(naphthalin-2-yl)sulfan (**118**) konnte durch nachfolgende Kristallisation ( $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus  $n$ -Pentan) als weißer, kristalliner Feststoff erhalten werden.

2-Thionaphthol ( <b>123</b> )	8.036 g, 50.2 mmol, 1 eq.
Kaliumcarbonat	17.320 g, 125 mmol, 2.5 eq.
Methyliodid	3.43 mL, 2.28 g $\text{cm}^{-3}$ , 55.1 mmol, 1.1 eq.
Produkt <b>118</b>	6.117 g, 35.1 mmol, 70% Ausbeute
Elementaranalyse	Berechnet ( $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{S}$ ) 75.82% C, 5.78% H; gefunden 76.1% C, 5.7% H



**118**  
 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{S}$   
 $174.26\text{ g mol}^{-1}$

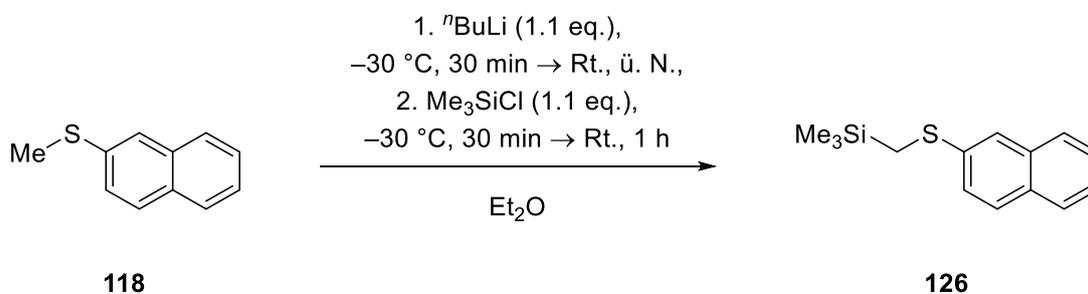
<b>GC/EI-MS</b>	[ $80\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min) – $270\text{ }^\circ\text{C}$ (5.5 min); mit $40\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ] (70 eV, $t_R = 5.00\text{ min}$ ) $m/z$ (%): 174 (100) [ $M$ ] $^+$ , 159 (35) [ $M - \text{Me}$ ] $^+$ , 128 (23) [Naphthalin] $^+$ .
<b><math>^1\text{H-NMR}</math></b>	(500 MHz, $\text{DCM-}d_2$ ) $\delta = 2.59$ (s, 3 H; $\text{C}^1\text{H}_3$ ), 7.38 (dd, $J_{\text{HH}} = 8.56\text{ Hz}$ , $J_{\text{HH}} = 1.96\text{ Hz}$ , 1 H), 7.40–7.44 (m, $J_{\text{HH}} = 1.22\text{ Hz}$ , $J_{\text{HH}} = 1.35\text{ Hz}$ , $J_{\text{HH}} = 6.85\text{ Hz}$ , 1 H), 7.48 (ddd, $J_{\text{HH}} = 8.16\text{ Hz}$ , $J_{\text{HH}} = 6.85\text{ Hz}$ , $J_{\text{HH}} = 1.34\text{ Hz}$ , 1 H), 7.61 (d, $J_{\text{HH}} = 1.71\text{ Hz}$ , 1 H), 7.74–7.77 (m, 2 H), 7.79–7.80 (m, 1 H) ppm. Die aromatischen Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Summe der Integrale stimmt jedoch mit dem erwarteten Wert überein.
<b><math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR</b>	(126 MHz, $\text{DCM-}d_2$ ) $\delta = 16.0$ (s; $\text{C}^1\text{H}_3$ ), 123.5 (s), 125.7 (s), 126.0 (s), 127.1 (s), 127.3 (s), 128.2 (s), 128.7 (s), 131.8 und 134.5 (je s; $\text{C}^{5,10}$ ), 136.9 (s; $\text{C}^2$ ) ppm. Die aromatischen Signale konnten nicht vollständig zugeordnet werden. Die Anzahl der Signale stimmt jedoch mit der erwarteten Anzahl überein.
<b>X-Ray</b>	B2160; aus Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ , kristallographische Daten s. Abschnitt 8.2.3

## 7.2.5 $\alpha$ -Silylthioether

### 7.2.5.1 Methyl(naphthalin-2-yl)sulfan-substituierte Verbindungen

#### 7.2.5.1.1 Synthese von Trimethyl[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (**126**)

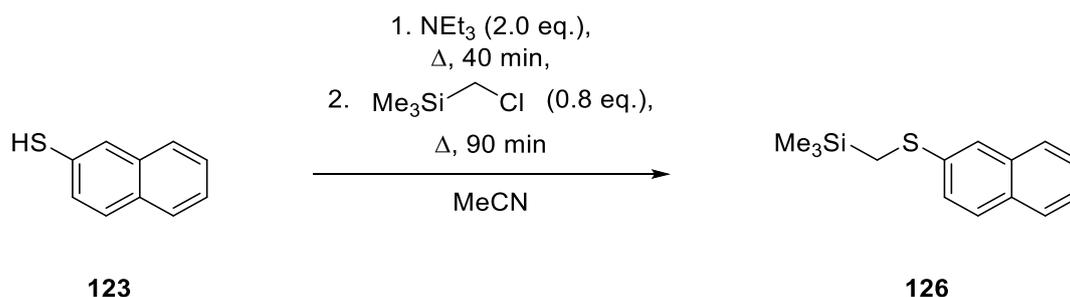
WJPS-8



Die Synthese erfolgte analog zu Tris[(thiophenyl)methyl]vinylsilan (**67**) in Abschnitt 7.2.3.2. Trimethyl[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (**126**) konnte nach Kugelrohrdestillation unter Hochvakuum ( $110\text{ }^\circ\text{C}$  bei  $10^{-6}$  mbar) als leicht gelber, kristalliner Feststoff erhalten werden.

Methyl(naphth-2-yl)sulfan <b>118</b> )	1.749 g, 10.0 mmol, 1.0 eq.
$n$ Butyllithium	4.50 mL, $2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 11.3 mmol, 1.1 eq.
Chlortrimethylsilan	1.199 g, 11.0 mmol, 1.1 eq.
Produkt <b>126</b>	0.892 g, 3.62 mmol, 36% Ausbeute
Elementaranalyse	Berechnet ( $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{SSi}$ ) 68.23% C, 7.36% H; gefunden 68.2% C, 7.5% H

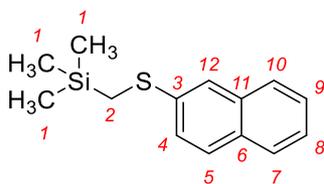
WJPS-9



Zu einer Lösung von Naphthalin-2-thiol (**123**, 3.529 g, 22.0 mmol, 1.0 eq.) in 125 mL Acetonitril wurde Triethylamin (6.1 mL,  $0.73\text{ g cm}^{-3}$ , 44.0 mmol, 2.0 eq.) hinzugegeben. Die Lösung wurde anschließend für 40 Minuten bis zum Reflux erhitzt. Zur entstandenen gelben Lösung wurde (Chlormethyl)trimethylsilan (**134**, 2.173 g, 17.7 mmol, 0.8 eq.) hinzugegeben und weitere 90 Minuten bis zum Reflux erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch eine Zugabe von VE-Wasser beendet. Das Einphasensystem aus Acetonitril und Wasser wurde viermal (je 50 mL) mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und dann alle leichtflüchtigen Bestandteile unter

vermindertem Druck entfernt. Trimethyl[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (**126**, 3.756 g, 15.2 mmol, 86% Ausbeute) konnte nach Kugelrohrdestillation unter Hochvakuum (110 °C bei 10<sup>-6</sup> mbar) als leicht gelber, kristalliner Feststoff erhalten werden.

**Elementaranalyse** Berechnet (C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>SSi) 68.23% C, 7.36% H; gefunden 68.2% C, 7.4% H



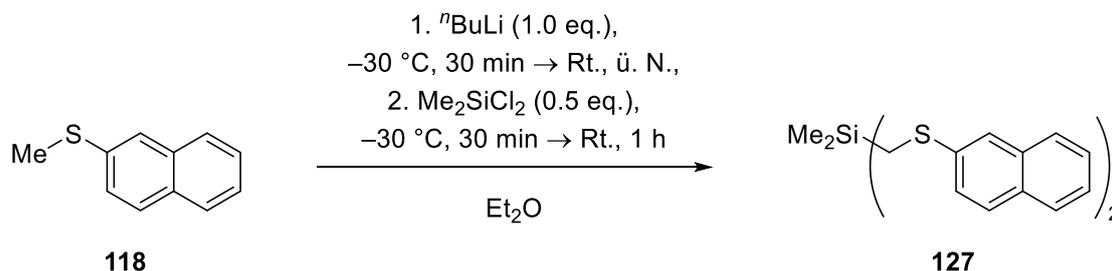
**126**

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>SSi  
246.44 g mol<sup>-1</sup>

<b>GC/EI-MS</b>	[80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min) mit 40 °C min <sup>-1</sup> ] (70 eV, <i>t<sub>R</sub></i> = 5.77 min) <i>m/z</i> (%) = 246 (83) [ <i>M</i> ] <sup>+</sup> , 231 (28) [ <i>M</i> – Me] <sup>+</sup> , 201 (8) [ <i>M</i> – 3 Me] <sup>+</sup> , 159 (3) [SNaph] <sup>+</sup> , 127 (12) [Naph] <sup>+</sup> , 73 (100) [SiMe <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> .
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	(400 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = 0.18 (s, 9 H; 3× C <sup>1</sup> H <sub>3</sub> ), 2.34 (s, 2 H; C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 7.39–7.50 und 7.27–7.83 (je m, insges. 7 H; C <sup>4,5,7,8,9,10,12</sup> H) ppm. (600 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 0.22 (s, 9 H; 3× C <sup>1</sup> H <sub>3</sub> ), 2.31 (s, 2 H; C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 7.38–7.47, 7.65, 7.71–7.78 (m, insges., 7 H; C <sup>4,5,7,8,9,10,12</sup> H) ppm.
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(101 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = -1.6 (s; C <sup>1</sup> H <sub>3</sub> ), 18.3 (s; C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 123.4, 126.2, 126.2, 127.7, 127.7, 128.7, 129.1, 132.2, 135.1 und 139.3 (je s; C <sup>3,4,5,6,7,8,9,10,11,12</sup> ) ppm. (151 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = -1.6 (s; C <sup>1</sup> H <sub>3</sub> ), 18.1 (s; C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 122.6, 124.9, 124.3, 126.4, 126.7, 127.7, 128.0, 131.2, 133.9, 139.1 (je s; C <sup>3,4,5,6,7,8,9,10,11,12</sup> ) ppm.
<b><sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(80 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = 1.9 (s; Si) ppm. (119 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) δ = 23.9 (s; Si) ppm. Intern referenziert auf Tetramethylsilan.
<b>X-Ray</b>	B2209; kristallisiert aus EtOH bei -30 °C, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.2.2.

7.2.5.1.2 Synthese von Dimethylbis[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (**127**)

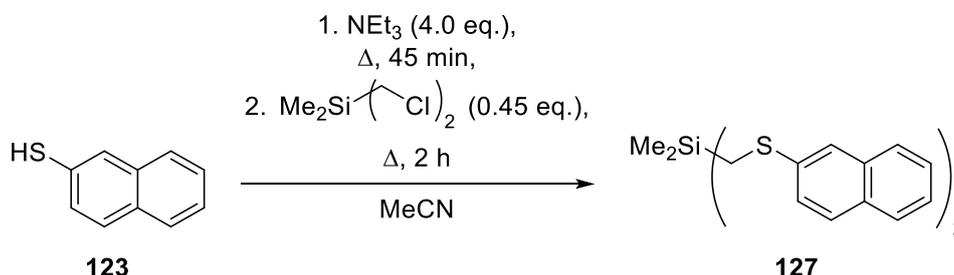
WJPS-2



Die Synthese erfolgte analog zu Tris[(thiophenyl)methyl]vinylsilan (**67**) in Abschnitt 7.2.3.2. Dimethylbis[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (**127**) konnte über den Weg der Deprotonierung mittels GC/EI-MS nachgewiesen, jedoch nicht isoliert werden.

Methyl(naphth-2-yl)sulfan ( <b>118</b> )	1.916 g, 11.0 mmol, 1.0 eq.
$n$ Butyllithium	4.40 mL, $2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 11.0 mmol, 1.0 eq.
Dichlordimethylsilan	0.645 g, 5.00 mmol, 0.5 eq.
Produkt <b>127</b>	nicht isoliert

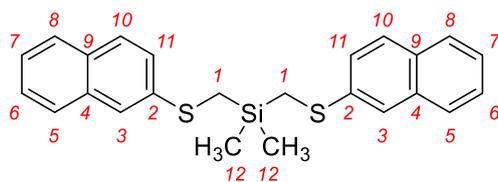
WJPS-11



Die Synthese von **127** erfolgte analog zu Trimethyl[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (**126**) in Abschnitt 7.2.5.1.1. Dimethylbis[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (**127**) konnte nach säulenchromatographischer Auftrennung (Cyclohexan/Dichlormethan 10:1  $\rightarrow$  5:1 zu 1:1) als leicht gelb gefärbter kristalliner Feststoff erhalten werden.

Naphthalin-2-thiol ( <b>123</b> )	5.29 g, 33.0 mmol, 1.0 eq.
Triethylamin	18.5 mL, $0.73\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 133 mmol, 4.0 eq.
Bis(chlormethyl)dimethylsilan ( <b>135</b> )	2.357 g, 15.0 mmol, 0.45 eq.
Produkt <b>127</b>	4.139 g, 10.2 mmol, 68% Ausbeute
Elementaranalyse	Berechnet ( $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{S}_2\text{Si}$ ) 71.24% C, 5.98% H; gefunden 71.1% C, 6.0% H

## Experimentelles



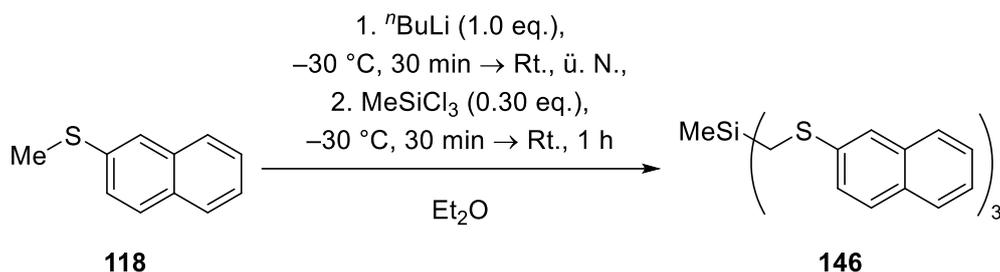
**127**

$C_{24}H_{24}S_2Si$   
404.66 g mol<sup>-1</sup>

<b>R<sub>f</sub></b>	0.36 (Cyclohexan/Dichlormethan 5:1)
<b>GC/EI-MS</b>	[80 °C (1 min) – 300 °C (7.5 min) mit 10 °C min <sup>-1</sup> ] (70 eV, <i>t<sub>R</sub></i> = 28.36 min) <i>m/z</i> (%) = 404 (41) [ <i>M</i> ] <sup>+</sup> , 231 (97) [ <i>M</i> – CH <sub>2</sub> SNaph] <sup>+</sup> , 201 (27) [SiCH <sub>2</sub> SNaph] <sup>+</sup> , 173 (5) [CH <sub>2</sub> SNaph] <sup>+</sup> , 127 (21) [Naph] <sup>+</sup> .
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	(400 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = 0.32 (s, 6 H; 2 × C <sup>12</sup> H <sub>3</sub> ), 2.50 (s, 4 H; 2 × C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ), 7.40–7.50 und 7.72–7.83 (je m, insg. 14 H; 2 × C <sup>3,5,6,7,8,10,11</sup> H) ppm.
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(101 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = –3.2 (s; C <sup>12</sup> H <sub>3</sub> ), 16.9 (s; C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ), 123.8, 126.2, 126.3, 127.7, 127.7, 128.6 und 129.1 (je s; C <sup>3,5,6,7,8,10,11</sup> H), 132.2, 135.0 und 138.5 (je s; C <sup>2,4,9</sup> ) ppm.
<b><sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(80 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = 3.0 (s; Si) ppm.
<b>X-Ray</b>	B2222; kristallisiert aus Et <sub>2</sub> O bei –30 °C, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.2.2.

7.2.5.1.3 Synthese von Methyltris[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (**128**)

WJPS-3



Die Synthese erfolgte analog zu Tris[(thiophenyl)methyl]vinylsilan (**67**) in Abschnitt 7.2.3.2. Methyltris[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (**128**) konnte nach säulenchromatographischer Auftrennung (<sup>n</sup>Pentan/Diethylether 10:1 zu 0:1) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

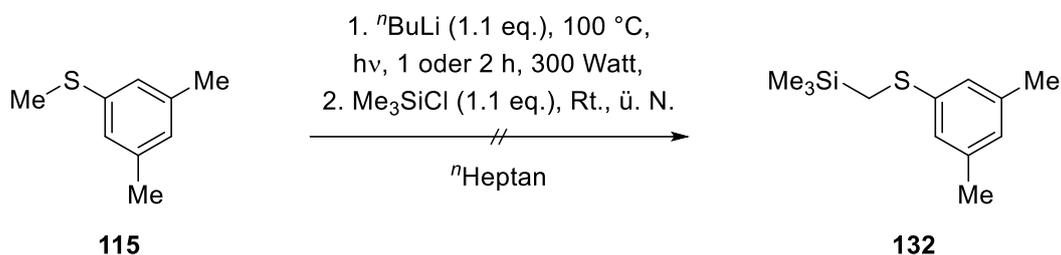
Methyl(naphth-2-yl)sulfan ( <b>118</b> )	2.884 g, 16.5 mmol, 1.0 eq.
<sup>n</sup> Butyllithium	6.80 mL, 2.5 mol·L <sup>-1</sup> , 17.0 mmol, 1.0 eq.
Trichlormethylsilan ( <b>146</b> )	0.749 g, 5.01 mmol, 0.30 eq.
Produkt <b>128</b>	1.545 g, 2.74 mmol, 55% Ausbeute
Elementaranalyse	Berechnet (C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> S <sub>3</sub> Si) 72.55% C, 5.37% H; gefunden 72.6% C, 5.5% H



7.2.5.2 (3,5-Dimethylphenyl)methylsulfan-substituierte  $\alpha$ -Silylthioether

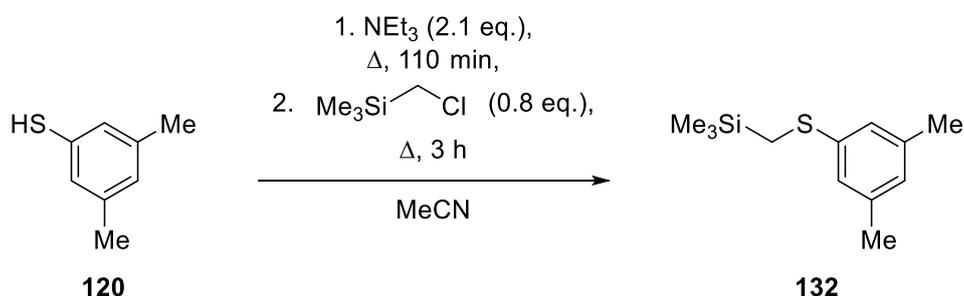
7.2.5.2.1 Synthese von {(3,5-Dimethylphenyl)thio}methyl}trimethylsilan (**132**)

WJFW-MW<sub>1/2</sub>



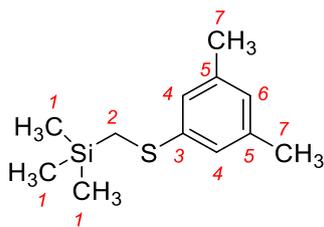
<sup>n</sup>Butyllithium (0.44 mL, 2.5 mol L<sup>-1</sup> in Hexan, 1.10 mmol, 1.1 eq.) wurde bei Raumtemperatur langsam zu einer Lösung von (3,5-Dimethylphenyl)methylsulfan (**115**, 0.152 g, 1.00 mmol, 1.0 eq.) in 2.0 mL <sup>n</sup>Heptan gegeben. Die Lösung wurde dann für 1 Stunde bei 100 °C unter Mikrowellenbestrahlung (300 Watt, Luftkühlung) gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit Chlortrimethylsilan (0.118 g, 1.09 mmol, 1.1 eq.) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am folgenden Tag wurde das Produktgemisch mittels GC/EI-MS analysiert. Ein zweiter Ansatz wurde wie oben durchgeführt, wobei für 2 Stunden unter Mikrowellenbestrahlung gerührt wurde. In beiden Produktgemischen konnte nur **115** identifiziert werden.

WJFW-1



Die Synthese von **132** erfolgte analog zu Trimethyl[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (**126**) in Abschnitt 7.2.5.1.1. {(3,5-Dimethylphenyl)thio}methyl}trimethylsilan (**132**) konnte durch Kugelrohrdestillation unter Hochvakuum (155 °C bei 10<sup>-5</sup> mbar) als viskose Flüssigkeit erhalten werden.

3,5-Dimethylthiophenol ( <b>120</b> )	0.829 g, 6.00 mmol, 1.0 eq.
Triethylamin	1.74 mL, 0.726 g cm <sup>-3</sup> , 12.5 mmol, 2.1 eq.
(Chlormethyl)trimethylsilan ( <b>134</b> )	0.613 g, 5.00 mmol, 0.8 eq.
Produkt <b>132</b>	0.699 g, 3.11 mmol, 62% Ausbeute
Elementaranalyse	Berechnet (C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> SSi) 64.22% C, 8.98% H; gefunden 64.2% C, 9.1% H



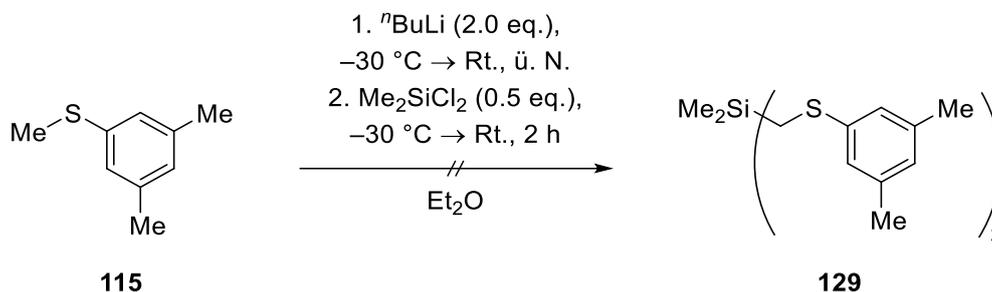
**132**

$C_{12}H_{20}SSi$   
224.11 g mol<sup>-1</sup>

- GC/EI-MS** [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min) mit 40 °C min<sup>-1</sup>] (70 eV,  $t_R = 4.71$  min)  $m/z$  (%) = 224 (100) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 209 (84) [ $M - Me$ ]<sup>+</sup>, 151 (4) [ $M - SiMe_3$ ]<sup>+</sup>, 119 (39) [ $M - C_8H_9$ ]<sup>+</sup>, 105 (12) [ $C_8H_9$ ]<sup>+</sup>, 73 (86) [ $SiMe_3$ ]<sup>+</sup>.
- <sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = 0.14$  (s, 9 H; 3× C<sup>1</sup>H<sub>3</sub>), 2.19 (s, 2 H; C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 2.25 (s, 6 H; 2× C<sup>7</sup>H<sub>3</sub>), 6.76 (br. s, 1 H; C<sup>6</sup>H), 6.91 (br. s, 2 H; 2× C<sup>4</sup>H) ppm.  
(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 0.17$  (s, 9 H; 3× C<sup>1</sup>H<sub>3</sub>), 2.18 (s, 2 H; C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 2.28 und 2.29 (je s, insges. 6 H; 2× C<sup>7</sup>H<sub>3</sub>), 6.74–6.75 (m, 1 H; C<sup>6</sup>H), 6.91–6.92 (m, 2 H; 2× C<sup>4</sup>H) ppm.
- <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = -1.7$  (s; C<sup>1</sup>H<sub>3</sub>), 18.3 (s; C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 21.3 (s; C<sup>7</sup>H<sub>3</sub>), 124.4 (s; C<sup>4</sup>H), 127.4 (s; C<sup>6</sup>H), 139.4 (s, C<sup>5</sup>), 140.9 (s; C<sup>3</sup>) ppm.  
(151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = -1.6$  (s; C<sup>1</sup>H<sub>3</sub>), 18.2 (s; C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 21.3 (s; C<sup>7</sup>H<sub>3</sub>), 123.7 (s; C<sup>4</sup>H), 126.6 (s; C<sup>6</sup>H), 138.2 (s; C<sup>5</sup>), 139.9 (s; C<sup>3</sup>) ppm.
- <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR** (119 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = 1.9$  (s; Si) ppm.  
Intern referenziert auf Tetramethylsilan.  
(119 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 23.7$  (s; Si) ppm.  
Intern referenziert auf Tetramethylsilan.

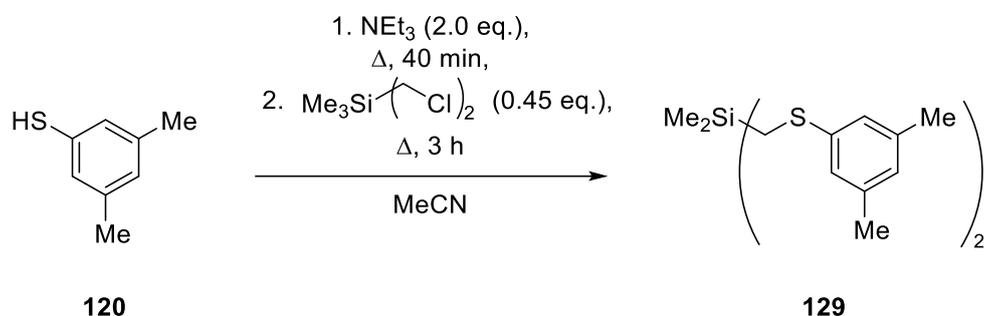
7.2.5.2.2 Synthese von Bis{[(3,5-dimethylphenyl)thio]methyl}dimethylsilan (**129**)

WJFW-T5



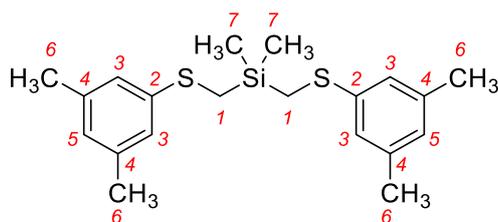
$n$ Butyllithium (1.14 mL,  $2.5\text{ mol L}^{-1}$  in Hexan, 2.85 mmol, 1.1 eq.) wurde bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von (3,5-Dimethylphenyl)methylsulfan (**115**, 0.393 g, 2.58 mmol, 1.0 eq.) in 10 mL Diethylether gegeben und für 30 Minuten bei tiefer Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgetaut und über Nacht gerührt. Am folgenden Tag wurde bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  Dichlordimethylsilan (0.183 g, 1.42 mmol, 0.55 eq.) hinzugegeben. Zunächst wurde für 30 Minuten bei tiefer Temperatur und anschließend 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Produktgemisch wurde mittels GC/EI-MS analysiert. Da neben dem Edukt nur nicht-identifizierte Nebenprodukte gebildet wurden, wurde das Reaktionsgemisch nicht aufgearbeitet und aufgereinigt.

WJFW-2



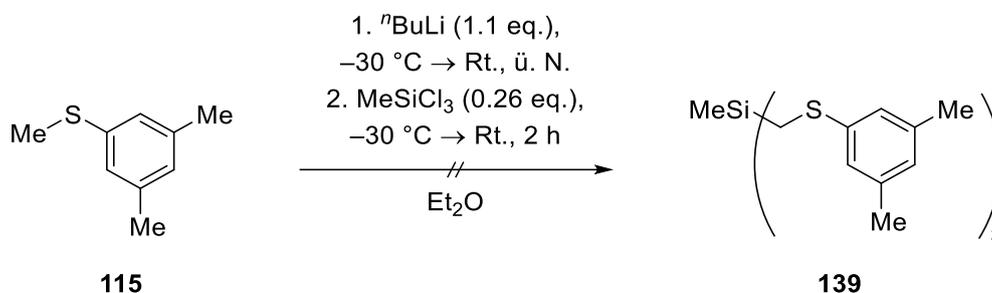
Die Synthese von **129** erfolgte analog zu Trimethyl[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (**126**) in Abschnitt 7.2.5.1.1. Das Rohproduktgemisch wurde durch Kugelrohrdestillation unter Hochvakuum (bis  $200\text{ }^\circ\text{C}$  bei  $10^{-5}$  mbar) und Säulenchromatographie (Cyclohexan) aufgetrennt. Bis{[(3,5-dimethylphenyl)thio]methyl}dimethylsilan (**129**) konnte nach Umkristallisation bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  aus  $^{iso}$ Propanol als kristalliner Feststoff erhalten werden.

3,5-Dimethylthiophenol ( <b>120</b> )	1.52 g, 11.0 mmol, 1.0 eq.
Triethylamin	3.14 mL, $0.726\text{ g cm}^{-3}$ , 22.5 mmol, 2.0 eq.
Bis(chlormethyl)dimethylsilan ( <b>135</b> )	0.786 g, 5.00 mmol, 0.45 eq.
Produkt <b>129</b>	0.555 g, 1.54 mmol, 31% Ausbeute
Elementaranalyse	Berechnet ( $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{S}_2\text{Si}$ ) 66.61% C, 7.83% H; gefunden 66.6% C, 8.2% H


**129**
 $C_{20}H_{28}S_2Si$   
 $360.14 \text{ g mol}^{-1}$ 

- GC/EI-MS** [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min) mit 40 °C min<sup>-1</sup>] (70 eV,  $t_R = 8.58 \text{ min}$ )  $m/z$  (%) = 360 (33)  $[M]^+$ , 209 (100)  $[M - SC_9H_{11}]^+$ , 193 (93)  $[M - SC_8H_9 - 2 \text{ Me}]^+$ , 151 (18)  $[SC_9H_{11}]^+$ , 137 (5)  $[SC_8H_9]^+$ , 105 (27)  $[C_8H_9]^+$ .
- <sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = 0.24$  (s, 6 H; 2 × C<sup>7</sup>H<sub>3</sub>), 2.25 (s, 12 H; 4 × C<sup>6</sup>H<sub>3</sub>), 2.31 (s, 4 H; 2 × C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>), 6.77–6.79 (m, 2 H; 2 × C<sup>5</sup>H), 6.92 (br. s, 4 H; 4 × C<sup>3</sup>H) ppm.
- <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = -3.2$  (s; C<sup>7</sup>H<sub>3</sub>), 16.9 (s; C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>), 21.3 (s; C<sup>6</sup>H<sub>3</sub>), 124.8 (s; C<sup>3</sup>H), 127.7 (s; C<sup>5</sup>H), 139.6 (s; C<sup>4</sup>), 140.3 (s; C<sup>2</sup>) ppm.
- <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR** (119 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = 2.6$  (s; Si) ppm.  
Intern referenziert auf Tetramethylsilan.
- X-Ray** B2353; kristallisiert aus *iso*Propanol bei –30 °C, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.2.3

**7.2.5.2.3 Synthese von Tris[[(3,5-dimethylphenyl)thio]methyl]methylsilan (139)**

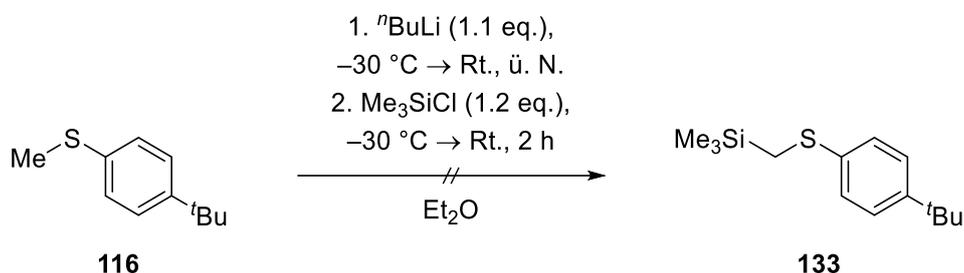
 WJFW-T<sub>4</sub>


<sup>n</sup>Butyllithium (0.44 mL, 2.5 mol L<sup>-1</sup> in Hexan, 1.1 mmol, 1.1 eq.) wurde bei –30 °C zu einer Lösung von (3,5-Dimethylphenyl)methylsulfan (**115**, 0.393 g, 2.58 mmol, 1.0 eq.) in 10 mL Diethylether gegeben und für 30 Minuten bei tiefer Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgetaut und über Nacht gerührt. Am folgenden Tag wurde bei –30 °C Trichlormethylsilan (**146**, 0.101 g, 0.676 mmol, 0.26 eq.) hinzugegeben. Zunächst wurde für 30 Minuten bei tiefer Temperatur und anschließend 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Produktgemisch wurde mittels GC/EI-MS analysiert. Da neben dem Edukt nur nicht-identifizierte Nebenprodukte gebildet wurden, wurde das Reaktionsgemisch nicht aufgearbeitet und aufgereinigt.

7.2.5.3 [4-(*t*-Butyl)phenyl]methylsulfan-substituierte  $\alpha$ -Silylthioether

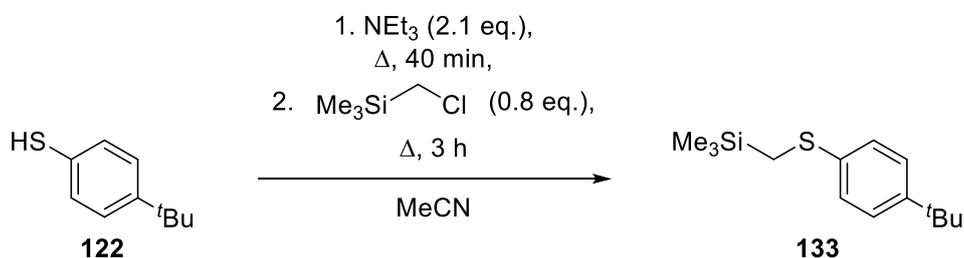
7.2.5.3.1 Synthese von ([4-(*t*-Butyl)phenyl]thio)methyltrimethylsilan (**133**)

WJFW-T8



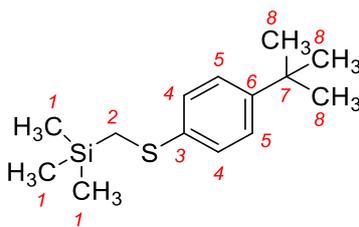
$n$ Butyllithium (0.44 mL, 2.5 mol L<sup>-1</sup> in Hexan, 1.1 mmol, 1.1 eq.) wurde bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von [4-(*t*-Butyl)phenyl]methylsulfan (**116**, 0.180 g, 1.0 mmol, 1.0 eq.) in 3 mL Diethylether gegeben und für 30 Minuten bei tiefer Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgetaut und über Nacht gerührt. Am folgenden Tag wurde bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  Chlortrimethylsilan (0.16 mL, 0.856 g cm<sup>-3</sup>, 1.2 mmol, 1.2 eq.) hinzugegeben. Zunächst wurde für 30 Minuten bei tiefer Temperatur und anschließend 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Produktgemisch wurde mittels GC/EI-MS analysiert. Da nur das Edukt beobachtet wurde, wurde das Reaktionsgemisch nicht aufgearbeitet und aufgereinigt.

WJFW-3



Die Synthese von **133** erfolgte analog zu Trimethyl[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (**126**) in Abschnitt 7.2.5.1.1. ([4-(*t*-Butyl)phenyl]thio)methyltrimethylsilan (**133**) konnte durch Kugelrohrdestillation unter Feinvakuum ( $170\text{ }^\circ\text{C}$  bei  $10^{-1}$  mbar) als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten werden. Nach Lagerung bei Raumtemperatur bildeten sich aus der Reinsubstanz Einkristalle.

4- <i>t</i> -Butylthiophenol ( <b>122</b> )	0.998 g, 5.94 mmol, 1.0 eq.
Triethylamin	1.26 g, 12.5 mmol, 2.1 eq.
(Chlormethyl)trimethylsilan ( <b>135</b> )	0.613 g, 5.00 mmol, 0.84 eq.
Produkt <b>133</b>	0.309 g, 1.22 mmol, 24% Ausbeute
Elementaranalyse	berechnet ( $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{SSi}$ ) 66.60% C, 9.58% H; gefunden 66.8% C, 9.8% H



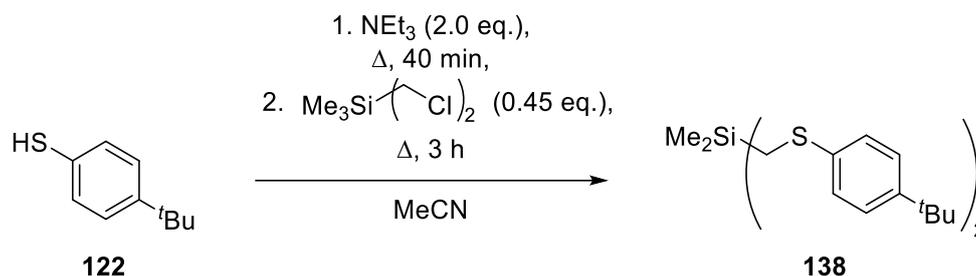
**133**

$C_{14}H_{24}SSi$   
252.49 g mol<sup>-1</sup>

- GC/EI-MS** [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min) mit 40 °C min<sup>-1</sup>] (70 eV,  $t_R = 5.10$  min)  $m/z$  (%) = 252 (80)  $[M]^+$ , 237 (100)  $[M - Me]^+$ , 165 (26)  $[M - SiC_4H_{11}]^+$ , 73 (37)  $[SiMe_3]^+$ , 57 (9)  $[tBu]^+$ .
- <sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = 0.14$  (s, 9 H; 3× C<sup>1</sup>H<sub>3</sub>), 1.28 (s, 9 H; 3× C<sup>8</sup>H<sub>3</sub>), 2.22 (s, 2 H; C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 7.22–7.24 und 7.32–7.35 (je m, je 2 H; 2× C<sup>4,5</sup>H) ppm.
- <sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 0.17$  (s, 9 H; 3× C<sup>1</sup>H<sub>3</sub>), 1.31 (s, 9 H; 3× C<sup>8</sup>H<sub>3</sub>), 2.19 (s, 2 H; C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 7.23–7.25 (m, 2 H, 2× C<sup>4</sup>H), 7.29–7.32 (m, 2 H; 2× C<sup>5</sup>H<sub>2</sub>) ppm.
- <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (151 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = -1.6$  (s; C<sup>1</sup>H<sub>3</sub>), 18.8 (s; C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 31.6 (s; C<sup>8</sup>H<sub>3</sub>), 35.0 (s; C<sup>7</sup>), 126.9 und 127.0 (je s; C<sup>4,5</sup>H), 137.9 (s; C<sup>3</sup>), 149.0 (s; C<sup>6</sup>) ppm.
- <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = -1.6$  (s; C<sup>1</sup>H<sub>3</sub>), 18.6 (s; C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 31.3 (s; C<sup>8</sup>H<sub>3</sub>), 34.3 (s; C<sup>7</sup>), 125.7 (s; C<sup>5</sup>H), 126.1 (s; C<sup>4</sup>H), 136.8 (s; C<sup>3</sup>), 147.8 (s; C<sup>6</sup>) ppm.
- <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR** (119 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = 1.9$  (s; Si) ppm.  
Intern referenziert auf Tetramethylsilan.
- <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR** (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 23.6$  (s; Si) ppm.  
Intern referenziert auf Tetramethylsilan.
- X-Ray** B3038, kristallisiert bei Raumtemperatur ohne Lösungsmittel, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.2.3

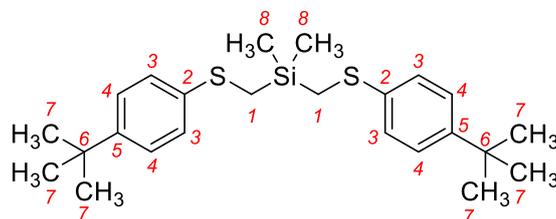
7.2.5.3.2 Synthese von Bis([4-(<sup>t</sup>butyl)phenyl]thio)methyl)dimethylsilan (**138**)

WJFW-6



Die Synthese von **138** erfolgte analog zu Trimethyl[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (**126**) in Abschnitt 7.2.5.1.1. Bis([4-(<sup>t</sup>butyl)phenyl]thio)methyl)dimethylsilan (**138**) konnte nach mehrfacher Extraktion und anschließendem Abtrennen aller leicht-flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck durch Kristallisation aus Acetonitril bei 0 °C als kristalliner Feststoff erhalten werden.

4- <sup>t</sup> Butylthiophenol ( <b>122</b> )	3.66 g, 22.0 mmol, 1.0 eq.
Triethylamin	6.27 mL, 0.726 g cm <sup>-3</sup> , 45.0 mmol, 2.0 eq.
Bis(chlormethyl)dimethylsilan ( <b>135</b> )	1.57 g, 10.0 mmol, 0.45 eq.
Produkt <b>138</b>	0.419 g, 1.01 mmol, 10% Ausbeute
Elementaranalyse	Berechnet (C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> S <sub>2</sub> Si) 69.17% C, 8.71% H; gefunden 68.8% C 8.8% H


**138**

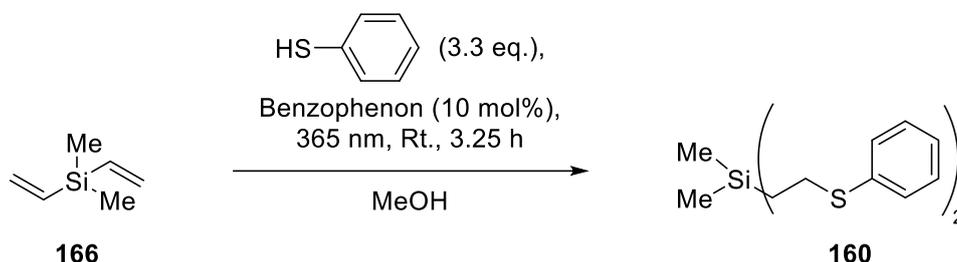
C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>S<sub>2</sub>Si  
416.76 g mol<sup>-1</sup>

<b>GC/EI-MS</b>	[80 °C (1 min) – 300 °C (7.5 min) mit 10 °C min <sup>-1</sup> ] (70 eV, $t_R$ = 22.69 min): $m/z$ (%) = 416 (28) [ $M$ ] <sup>+</sup> , 251 (7) [ $M - \text{SC}_{10}\text{H}_{13}$ ] <sup>+</sup> , 237 (7) [ $M - \text{SC}_{11}\text{H}_{15}$ ] <sup>+</sup> , 207 (6) [ $\text{SiSC}_{11}\text{H}_{15}$ ] <sup>+</sup> , 181 (100) [ $\text{SiSC}_9\text{H}_{13}$ ] <sup>+</sup> , 179 (9) [ $\text{SC}_{11}\text{H}_{15}$ ] <sup>+</sup> , 165 (60) [ $\text{SC}_{10}\text{H}_{13}$ ] <sup>+</sup> , 57 (70) [ <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup> .
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	(400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) $\delta$ = 0.29 (s, 6 H; 2 × C <sup>8</sup> H <sub>3</sub> ), 1.30 (s, 18 H; 6 × C <sup>7</sup> H <sub>3</sub> ), 2.32 (s, 4 H; 2 × C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ), 7.24–7.27 und 7.29–7.32 (je m, je 4 H; 4 × C <sup>3,4</sup> H) ppm.
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(101 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) $\delta$ = –3.3 (s; C <sup>8</sup> H <sub>3</sub> ), 17.3 (s; C <sup>7</sup> H <sub>3</sub> ), 31.3 (s; C <sup>7</sup> H <sub>3</sub> ), 34.4 (s; C <sup>6</sup> ), 125.8 und 126.6 (je s; C <sup>3,4</sup> H), 136.0 (s; C <sup>2</sup> ), 148.3 (s; C <sup>5</sup> ) ppm.
<b><sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(80 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) $\delta$ = 2.3 (s; Si) ppm.
<b>X-Ray</b>	B2482; kristallisiert bei 0 °C aus Acetonitril, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.2.3

7.2.6 Bidentate  $\beta$ -Silylthioether

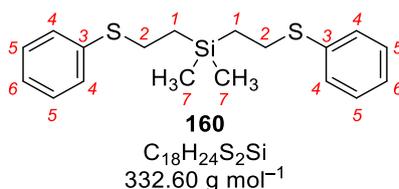
 7.2.6.1 Synthese von Dimethylbis[2-(thiophenyl)ethyl]silan (**160**)

WJAO-10



Die durchgeführte Synthese beruht auf der Vorschrift von C. Rissing und D. Y. Son.<sup>[107]</sup> Dimethyldivinylsilan (**166**, 1.123 g, 10.0 mmol, 1.0 eq.), Thiophenol (**166**, 2.25 ml, 1.08 g cm<sup>-3</sup>, 22.1 mmol, 2.2 eq.) und Benzophenon (**168**, 0.182 g, 1.00 mmol, 0.1 eq.) wurden in 15 mL Methanol gelöst. Die Reaktionslösung wurde anschließend bei Raumtemperatur gerührt und mit UV-Strahlung (365 nm) bestrahlt.<sup>a</sup> Reaktionskontrolle über GC/EI-MS Analysen zeigte, dass nach 2 Stunden Reste vom Edukt **166** vorhanden waren, sodass erneut Thiophenol (**166**, 1.12 mL, 11.0 mmol, 1.1 eq.) hinzugegeben wurde. Nach weiteren 75 Minuten wurde die Reaktion beendet. Alle leichtflüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Durch Kugelrohrdestillation unter Hochvakuum (bis 150 °C bei 10<sup>-4</sup> mbar) wurden alle Reste der Edukte entfernt. Anschließend wurde das verfärbte Produktgemisch mittels säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan) weiter aufgetrennt. Dimethylbis[2-(thiophenyl)ethyl]silan (**160**, 2.618 g, 7.87 mmol, 79% Ausbeute) konnte so als viskose Flüssigkeit erhalten werden.

**Elementaranalyse**    Berechnet (C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub>Si) 65.00% C, 7.27% H, gefunden 65.1% C, 7.2% H



**GC/EI-MS**    [80 °C (1 min – 300 °C (7.5 min) mit 10 °C min<sup>-1</sup>) (70 eV, t<sub>R</sub> = 19.62 min) m/z (%) = 332 (9) [M]<sup>+</sup>, 223 (2) [M – SPh]<sup>+</sup>, 195 (18) [M – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SPh]<sup>+</sup>, 167 (100), 137 (3) [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SPh]<sup>+</sup>, 109 (11) [SPh]<sup>+</sup>, 77 (4) [Ph]<sup>+</sup>.

**<sup>1</sup>H-NMR**    (600 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta$  = 0.07 (s, 6 H; 2× C<sup>7</sup>H<sub>3</sub>), 0.94–0.97 (m, 4 H; 2× C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>), 2.97–2.99 (m, 4 H; 2× C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 7.15–7.18 (m, 2 H; 2× C<sup>6</sup>H), 7.27–7.30 (m, 8 H; 4× C<sup>4,5</sup>H) ppm.

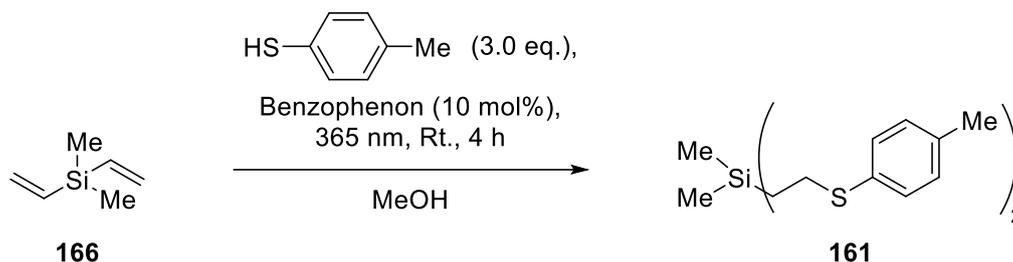
**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR**    (151 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta$  = –3.5 (s; C<sup>7</sup>H<sub>3</sub>), 15.9 (s; C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>), 29.4 (s; C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 126.5 (s; C<sup>6</sup>H), 129.4 und 129.9 (je s; C<sup>4,5</sup>H), 138.2 (s; C<sup>3</sup>) ppm.

**<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR**    (119 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta$  = 2.5 (s; Si) ppm.

<sup>a</sup>    Sicherheitshinweise auf Seite 25 beachten!

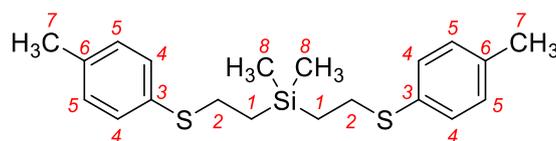
7.2.6.2 Synthese von Dimethylbis[2-(*p*-tolylthio)ethyl]silan (**161**)

WJAO-12



Die Synthese erfolgte ähnlich zu Dimethylbis[2-(thiophenyl)ethyl]silan (**160**) in Abschnitt 7.2.6.1. Nach 2 Stunden UV-Bestrahlung wurde nochmals 4-Methylthiophenol (**167**) hinzugegeben. Insgesamt wurde das Reaktionsgemisch 4 Stunden bestrahlt. Alle leichtflüchtigen Bestandteile wurden unter verminderten Druck entfernt. Zurückbleibende Reste der Edukte wurde durch Kugelrohrdestillation unter Feinvakuum (bis 175 °C bei 10<sup>-3</sup> mbar) entfernt. Anschließend wurde das Produkt mittels säulenchromatographisch (Cyclohexan) weiter aufgetrennt. Dimethylbis[2-(*p*-tolylthio)ethyl]silan (**161**) konnte als viskose Flüssigkeit erhalten werden.

Dimethyldivinylsilan ( <b>166</b> )	1.122 g, 10.0 mmol, 1.0 eq.
4-Methylthiophenol ( <b>167</b> )	2.74 + 1.00 g, 30.1 mmol, 3.0 eq.
Benzophenon ( <b>168</b> )	0.184 g, 1.01 mmol, 0.1 eq.
Produkt <b>161</b>	2.875 g, 7.97 mmol, 80% Rohausbeute
Elementaranalyse	Berechnet (C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> S <sub>2</sub> Si) 66.61% C, 7.83% H, gefunden 67.3% C, 7.9% H.

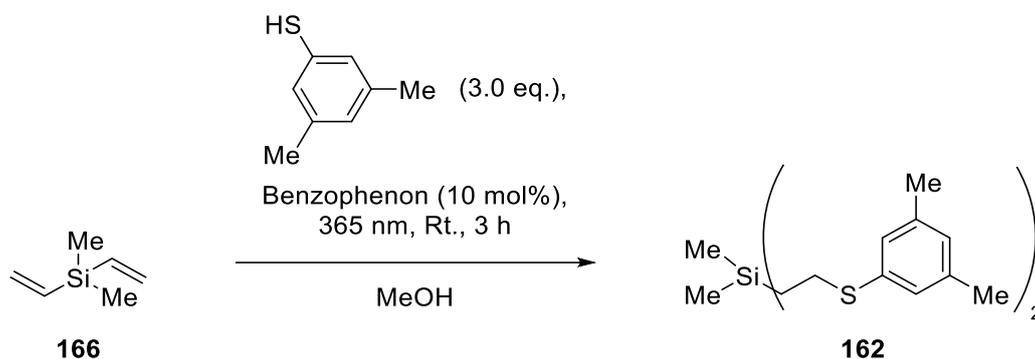


**161**  
 C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>S<sub>2</sub>Si  
 360.14 g mol<sup>-1</sup>

<b>GC/EI-MS</b>	[80 °C (1 min – 300 °C (7.5 min) mit 10 °C min <sup>-1</sup> ] (70 eV, t <sub>R</sub> = 21.03 min) m/z (%) = 360 (10) [M] <sup>+</sup> , 237 (4) [M – S <sup>p</sup> Tol] <sup>+</sup> , 209 (13) [M – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S <sup>p</sup> Tol] <sup>+</sup> , 181 (100), 151 (3) [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S <sup>p</sup> Tol] <sup>+</sup> , 123 (7) [S <sup>p</sup> Tol] <sup>+</sup> , 91 (10) [Tol] <sup>+</sup> .
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	(600 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = 0.04 (s, 6 H; 2× C <sup>8</sup> H <sub>3</sub> ), 0.90–0.93 (m, 4 H; 2× C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ), 2.28 (s, 6 H; 2× C <sup>7</sup> H <sub>3</sub> ), 2.90–2.93 (m, 4 H; 2× C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 7.10–7.12 (m, 4 H; 4× C <sup>5</sup> H), 7.19–7.21 (m, 4 H; 4× C <sup>4</sup> H) ppm.
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(151 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = –3.5 (s; C <sup>8</sup> H <sub>3</sub> ), 16.0 (s; C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ), 21.0 (s; C <sup>7</sup> H <sub>3</sub> ), 30.1 (s; C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 130.2 (s; C <sup>5</sup> H), 130.6 (s; C <sup>4</sup> H), 134.3 (s; C <sup>3</sup> ), 136.8 (s; C <sup>6</sup> ) ppm.
<b><sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(119 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = 2.3 (s; Si) ppm.

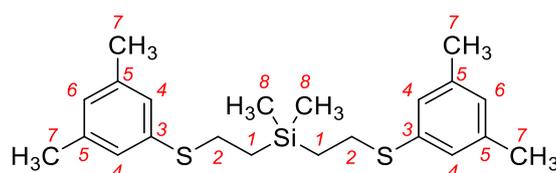
7.2.6.3 Synthese von Bis[2-[thio(3,5-dimethylphenyl)]ethyl]dimethylsilan (**162**)

WJAO-20



Die Synthese erfolgte ähnlich wie Dimethylbis[2-(thiophenyl)ethyl]silan (**160**) in Abschnitt 7.2.6.1. Leichtflüchtige Bestandteile wurden unter vermindertem Druck und verbliebene Komponenten durch Kugelrohrdestillation unter Feinvakuum (bis 150 °C bei 10<sup>-2</sup> mbar) entfernt. Anschließend wurde das Produkt mittels säulenchromatographisch (Cyclohexan:Chloroform = 10:1) weiter aufgetrennt. Bis[2-[thio(3,5-dimethylphenyl)]ethyl]dimethylsilan (**162**) wurde als viskose Flüssigkeit erhalten.

Dimethyldivinylsilan ( <b>166</b> )	1.120 g, 9.98 mmol, 1.0 eq.
3,5-Dimethylthiophenol ( <b>120</b> )	4.145 g, 30.0 mmol, 3.0 eq.
Benzophenon ( <b>168</b> )	0.183 g, 1.00 mmol, 0.1 eq.
Produkt <b>162</b>	2.003 g, 5.15 mmol, 52% Ausbeute
Elementaranalyse	Berechnet (C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> S <sub>2</sub> Si) 67.98% C, 8.30% H; gefunden 68.1% C, 8.3% H.

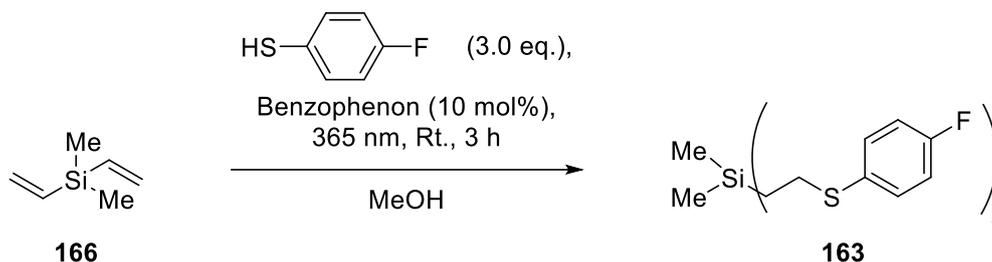

**162**

C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>S<sub>2</sub>Si  
388.70 g mol<sup>-1</sup>

GC/EI-MS	[80 °C (1 min – 300 °C (7.5 min) mit 10 °C min <sup>-1</sup> ) (70 eV, <i>t<sub>R</sub></i> = 21.68 min) m/z (%) = 388 (8) [M] <sup>+</sup> , 251 (2) [M – SC <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup> , 223 (7) [M – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup> , 195 (100), 165 (6) [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup> , 137 (12) [SC <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup> .
<sup>1</sup> H-NMR	(400 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = 0.07 (s; C <sup>8</sup> H <sub>3</sub> ), 0.93–0.97 (m; C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 2.24 (s; C <sup>7</sup> H <sub>3</sub> ), 2.93–2.97 (m; C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 6.79–6.81 (m; C <sup>6</sup> H), 6.90–6.91 (m; C <sup>4</sup> H) ppm.
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	(101 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = –3.4 (s; C <sup>8</sup> H <sub>3</sub> ), 16.0 (s; C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 21.3 (s; C <sup>7</sup> H <sub>3</sub> ), 29.3 (s; C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 126.9 (s; C <sup>4</sup> H), 128.3 (s; C <sup>6</sup> H), 137.8 (s; C <sup>3</sup> ), 139.6 (s; C <sup>5</sup> ) ppm.
<sup>29</sup> Si{ <sup>1</sup> H}-NMR	(80 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = 2.4 (s; Si) ppm.

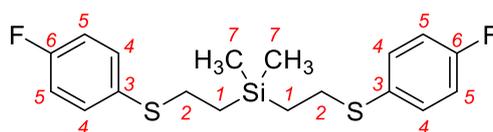
7.2.6.4 Synthese von Bis{2-[thio(4-fluorphenyl)]ethyl}dimethylsilan (**163**)

WJAO-14



Die Synthese erfolgte ähnlich wie Dimethylbis[2-(thiophenyl)ethyl]silan (**160**) in Abschnitt 7.2.6.1. Die Erhöhung der Äquivalente des Thiols zu Beginn der Reaktion macht eine zweite Zugabe obsolet. Leichtflüchtige Bestandteile wurden unter vermindertem Druck und verbliebene Komponenten durch Kugelrohrdestillation unter Feinvakuum (bis 150 °C bei 10<sup>-3</sup> mbar) entfernt. Anschließend wurde das Produkt mittels säulenchromatographisch (Cyclohexan) weiter aufgetrennt. Bis{2-[thio(4-fluorphenyl)]ethyl}dimethylsilan (**163**) wurde als viskose Flüssigkeit erhalten.

Dimethyldivinylsilan ( <b>166</b> )	1.120 g, 9.98 mmol, 1.0 eq.
4-Fluorothiophenol ( <b>121</b> )	3.844 g, 30.0 mmol, 3.0 eq.
Benzophenon ( <b>168</b> )	0.181 g, 0.993 mmol, 0.1 eq.
Produkt <b>163</b>	3.093 g, 8.39 mmol, 84% Rohausbeute
Elementaranalyse	Berechnet (C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> F <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Si) 58.66% C, 6.02% H, gefunden 59.2% C, 6.0% H.

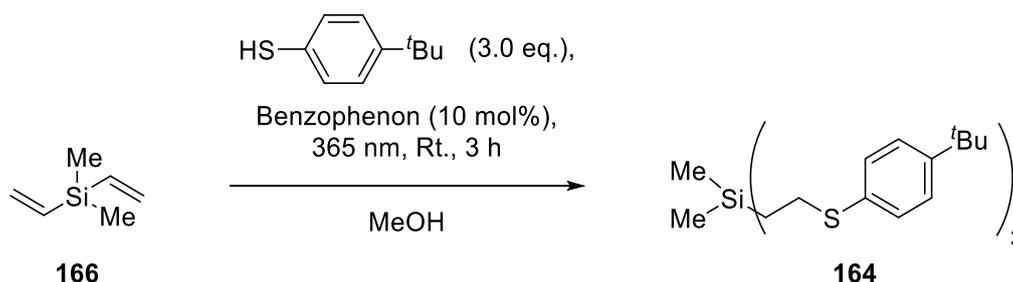

**163**

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>F<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Si  
368.09 g mol<sup>-1</sup>

<b>GC/EI-MS</b>	[80 °C (1 min – 300 °C (7.5 min) mit 10 °C min <sup>-1</sup> ] (70 eV, <i>t</i> <sub>R</sub> = 19.10 min) <i>m/z</i> (%) = 368 (8) [ <i>M</i> ] <sup>+</sup> , 241 (2) [ <i>M</i> –S(F-Ph)] <sup>+</sup> , 213 (18) [ <i>M</i> –C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S(F-Ph)] <sup>+</sup> , 185 (100), 155 (3) [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> S(F-Ph)] <sup>+</sup> , 127 (11) [S(F-Ph)] <sup>+</sup> , 95 (2) [F-Ph] <sup>+</sup> .
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	(400 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = 0.04 (s, 6 H; 2× C <sup>7</sup> H <sub>3</sub> ), 0.89–0.93 (m, 4 H; 2× C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ), 2.90–2.94 (m, 4 H; 2× C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 7.03–7.07 (m, 4 H; 4× C <sup>5</sup> H), 7.31–7.35 (m, 4 H; 4× C <sup>4</sup> H) ppm.
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(101 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = –3.4, (s; C <sup>7</sup> H <sub>3</sub> ), 16.0 (s; C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ), 30.8 (s; C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 116.8 (d, <sup>2</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 22.01 Hz; C <sup>5</sup> H), 132.5 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 8.07 Hz; C <sup>4</sup> H), 133.3 (d, <sup>4</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 3.30 Hz; C <sup>3</sup> ), 162.4 (d, <sup>1</sup> <i>J</i> <sub>CF</sub> = 243.19 Hz; C <sup>6</sup> F) ppm.
<b><sup>19</sup>F-NMR</b>	(377 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = –118.3 (tt, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>FH</sub> = 8.81 Hz, <sup>4</sup> <i>J</i> <sub>FH</sub> = 5.32 Hz; F) ppm.
<b><sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(80 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = 2.4 (s; Si) ppm.

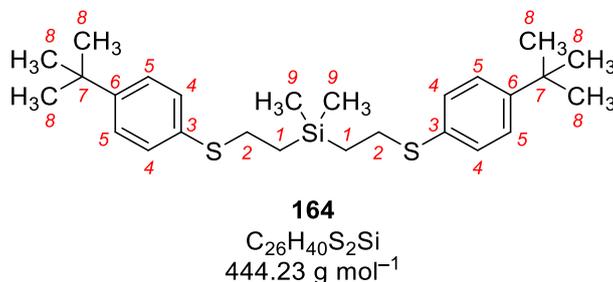
7.2.6.5 Synthese von Bis[2-[thio-4-(<sup>t</sup>butyl)phenyl]ethyl]dimethylsilan (**164**)

WJAO-17



Die Synthese erfolgte ähnlich wie Dimethylbis[2-(thiophenyl)ethyl]silan (**160**) in Abschnitt 7.2.6.1. Leichtflüchtige Bestandteile wurden unter vermindertem Druck und verbliebene Komponenten durch Kugelrohrdestillation unter Feinvakuum (bis 150 °C bei 10<sup>-3</sup> mbar) entfernt. Anschließend wurde das Produkt mittels säulenchromatographisch (Cyclohexan:Ethylacetat = 10:1) weiter aufgetrennt. Bis[2-[thio-4-(<sup>t</sup>butyl)phenyl]ethyl]dimethylsilan (**164**) wurde als viskose Flüssigkeit erhalten.

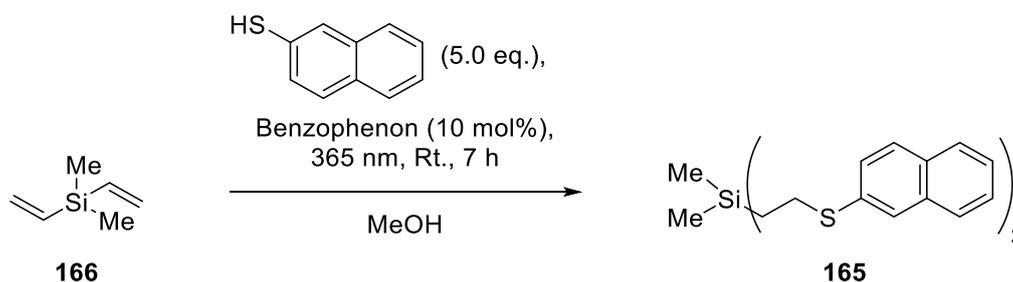
Dimethyldivinylsilan ( <b>166</b> )	1.121 g, 9.99 mmol, 1.0 eq.
4- <sup>t</sup> Butylthiophenol ( <b>122</b> )	4.988 g, 30.0 mmol, 3.0 eq.
Benzophenon ( <b>168</b> )	0.182 g, 0.999 mmol, 0.1 eq.
Produkt <b>164</b>	3.747 g, 8.42 mmol, 84% Rohausbeute



<b>GC/EI-MS</b>	[80 °C (1 min – 300 °C (7.5 min) mit 10 °C min <sup>-1</sup> ] (70 eV, $t_R = 23.68$ min) m/z (%) = 444 (5) [M] <sup>+</sup> , 279 (5) [M – SC <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ] <sup>+</sup> , 251 (7) [M – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ] <sup>+</sup> , 223 (100), 193 (8) [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ] <sup>+</sup> , 167 (88), 57 (10) [ <sup>t</sup> Bu] <sup>+</sup> .
<b><sup>1</sup>H-NMR</b>	(400 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = 0.24 (s, 6 H; 2× C <sup>9</sup> H <sub>3</sub> ), 1.28 (s, 18 H; 6× C <sup>8</sup> H <sub>3</sub> ), 2.32 (s, 4 H; 4× C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ), 2.50 (s, 4 H; C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 7.22–7.25 und 7.32–7.35 (je m, je 4 H; 4× C <sup>4,5</sup> H) ppm.
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(101 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = –3.2 (s; C <sup>9</sup> H <sub>3</sub> ), 17.5 (s; C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ), 31.6 (s; C <sup>8</sup> H <sub>3</sub> ), 35.0 (s; C <sup>7</sup> ), 41.5 (s; C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 127.0 und 127.4 (je s; C <sup>4,5</sup> H), 137.2 (s; C <sup>3</sup> ), 149.3 (s; C <sup>6</sup> ) ppm.
<b><sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR</b>	(80 MHz, MeCN- <i>d</i> <sub>3</sub> ) δ = 2.5 (s; Si) ppm.

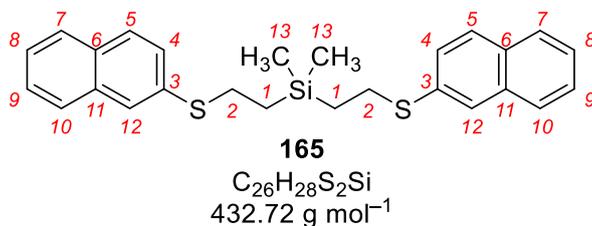
7.2.6.6 Synthese von Dimethylbis[2-(thionaphth-2-yl)ethyl]silan (**165**)

WJAO-18



Die Synthese erfolgte analog zu Dimethylbis[2-(thiophenyl)ethyl]silan (**160**) in Abschnitt 7.2.6.1. Mittels Kugrohrdestillation im Feinvakuum (bis 150 °C bei 10<sup>-3</sup> mbar) gefolgt von säulenchromatographischer Auftrennung (erste Cyclohexan/Ethylacetat 10:1, zweite Cyclohexan/Chloroform 10:1) wurde das erhaltene Rohproduktgemisch aufgereinigt. Durch Umkristallisation (bei -80 °C aus n-Pentan/Diethylether ca. 2:1) konnte Dimethylbis[2-(thionaphth-2-yl)ethyl]silan (**165**) als grülicher Feststoff erhalten werden.

Dimethyldivinylsilan ( <b>166</b> )	1.121 g, 9.99 mmol, 1.0 eq.
Naphthalin-2-thiol ( <b>123</b> )	8.011 g, 50.0 mmol, 5.0 eq.
Benzophenon ( <b>168</b> )	0.184 g, 1.01 mmol, 0.1 eq.
Produkt <b>165</b>	2.687 g, 6.21 mmol, 62% Ausbeute
Elementaranalyse	Berechnet (C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> S <sub>2</sub> Si) 72.17% C, 6.52% H, gefunden 72.2% C, 6.6% H



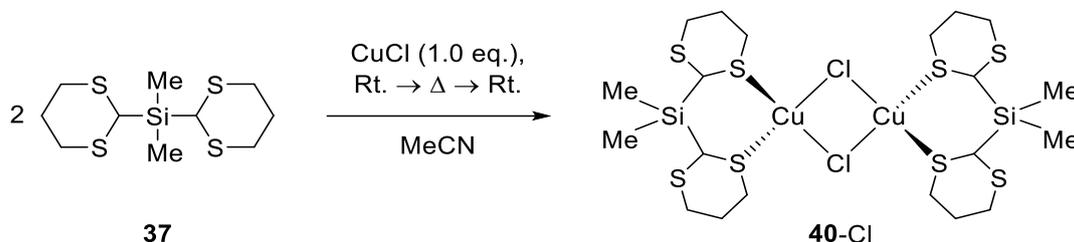
R <sub>f</sub> -Wert	0.17 (Cyclohexan/Chloroform 10:1)
GC/EI-MS	[80 °C (1 min) – 300 °C (23 min) mit 30 °C min <sup>-1</sup> ] (70 eV, t <sub>R</sub> = 18.08 min) m/z (%) = 432 (16) [M] <sup>+</sup> , 273 (2) [M - SNaph] <sup>+</sup> , 245 (4) [M - C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SNaph] <sup>+</sup> , 217 (81), 201 (100), 187 (5) [C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SNaph], 159 (43) [SNaph] <sup>+</sup> , 127 (19) [Naph] <sup>+</sup> .
<sup>1</sup> H-NMR	(600 MHz, MeCN-d <sub>3</sub> ) δ = 0.11 (s, 6 H; 2 × C <sup>13</sup> H <sub>3</sub> ), 1.01–1.05 (m, 4 H; 2 × C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ), 3.08–3.11 (m, 4 H; 2 × C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 7.36–7.45 (m, 6 H; CH <sup>aromat</sup> ), 7.71–7.79 (m 8 H; CH <sup>aromat</sup> ) ppm.
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	(151 MHz, MeCN-d <sub>3</sub> ) δ = -3.4 (s; C <sup>13</sup> H <sub>3</sub> ), 15.8 (s; C <sup>1</sup> H <sub>2</sub> ), 29.2 (s; C <sup>2</sup> H <sub>2</sub> ), 126.4, 126.5, 127.6, 127.7, 127.8, 128.6 und 129.2 (je s; CH <sup>aromat</sup> ), 132.4, 134.8 und 136.0 (je s; C <sup>aromat</sup> ) ppm.
<sup>29</sup> Si{ <sup>1</sup> H}-NMR	(119 MHz, MeCN-d <sub>3</sub> ) δ = 2.7 (s; Si) ppm.

## 7.3 Komplexierungen

### 7.3.1 Kupfer(I)-halogenid mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (37)

#### 7.3.1.1 Kupfer(I)-chlorid Komplex 40-Cl

WJ-X134



Es wurde Kupfer(I)-chlorid (0.031 g, 0.313 mmol, 1.00 eq.) in 3.0 mL Acetonitril gelöst. Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (37, 0.301 g, 1.02 mmol, 1.08 eq.<sup>a</sup>) wurde in 4.0 mL Acetonitril und 1.0 mL Chloroform gelöst. Als beide Feststoffe vollständig gelöst waren, wurde 1.33 mL der Ligand-Lösung zur Kupfer(I)-chlorid-Lösung zugegeben und für ca. 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Wenige Minuten nach der Zugabe bildete sich ein feiner weißer Feststoff. Durch Erhitzen bis zum Reflux konnte der Feststoff wieder vollständig gelöst werden. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sich farblose Kristalle bildeten. Nach einer Lagerung über 24 Stunden bei Raumtemperatur wurde die Lösung von den Kristallen getrennt, die Kristalle mit Pentan gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck alle leichtflüchtigen Bestandteile entfernt. Komplex 40-Cl (0.084 g, 0.106 mmol, 34% Ausbeute<sup>b</sup>) konnte in Form von farblosen Kristallen erhalten werden.

**Elementaranalyse**    Berechnet (C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>) 30.36% C, 5.10% H,  
 gefunden 30.4% C, 5.2% H

**IR-Spektroskopie**    Siehe Abschnitt 2.5.2.1.3

**TGA**    Siehe Abschnitt 2.5.2.1.2

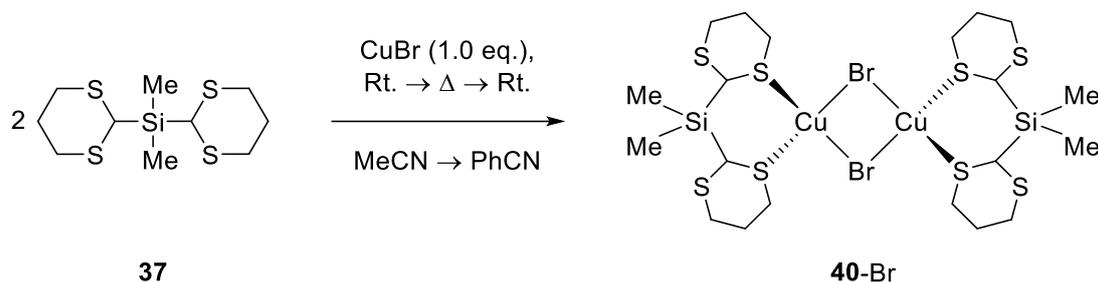
**X-Ray**    B1515; kristallisiert aus MeCN bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.1

<sup>a</sup> Äquivalente bezogen auf die tatsächlich eingesetzte Menge Ligand. Es wurde nur  $\frac{1}{3}$  der Ligand-Lösung in dieser Komplexierung eingesetzt.

<sup>b</sup> Ausbeute bezogen auf den umkristallisierten Komplex.

7.3.1.2 Kupfer(I)-bromid Komplex **40-Br**

WJ-X135



Es wurde Kupfer(I)-bromid (0.045 g, 0.314 mmol, 1.00 eq.) in 3.0 mL Acetonitril gelöst. Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, 0.301 g, 1.02 mmol, 1.08 eq.<sup>a</sup>) wurde in 4.0 mL Acetonitril und 1.0 mL Chloroform gelöst. Als beide Feststoffe vollständig gelöst waren, wurde 1.33 mL der Ligand-Lösung zur Kupfer(I)-bromid-Lösung zugegeben und für ca. 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Direkt bei Zugabe bildete sich ein feiner weißer Feststoff. Der Versuch alle festen Bestandteile durch Erhitzen bis zum Reflux wieder in Lösung zu bringen war nicht erfolgreich. Nach Abkühlen zurück auf Raumtemperatur wurde das Acetonitril unter vermindertem Druck entfernt und durch 3.0 mL Benzonitril ersetzt. Die Suspension wurde auf ca. 140 °C erwärmt und zusätzlich 1.0 mL Benzonitril hinzugegeben, wodurch alle festen Bestandteile vollständig aufgelöst werden konnten. Langsames Abkühlen zurück auf Raumtemperatur führte zur Bildung von farblosen Kristallen. Nach einer Lagerung über 24 Stunden bei Raumtemperatur wurde die Lösung von den Kristallen getrennt, die Kristalle mit Pentan gewaschen und anschließend unter vermindertem Druck alle leichtflüchtigen Bestandteile entfernt. Komplex **40-Br** (0.096 g, 0.109 mmol, 35% Ausbeute<sup>b</sup>) konnte so in Form von Kristallen erhalten werden

**Elementaranalyse**    Berechnet (C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>Br<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>) 27.29% C, 4.58% H,  
 gefunden 27.2% C, 4.4% H

**IR-Spektroskopie**    Siehe Abschnitt 2.5.2.1.3

**TGA**    Siehe Abschnitt 2.5.2.1.2

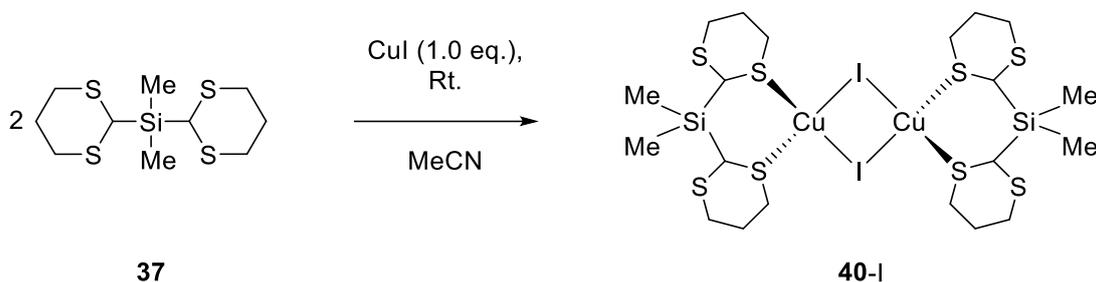
**X-Ray**    B1497; kristallisiert aus PhCN bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.1

<sup>a</sup> Äquivalente bezogen auf die tatsächlich eingesetzte Menge Ligand. Es wurde nur  $\frac{1}{3}$  der Ligand-Lösung in dieser Komplexierung eingesetzt.

<sup>b</sup> Ausbeute bezogen auf den umkristallisierten Komplex.

7.3.1.3 Kupfer(I)-iodid Komplex 40-I

WJ-X146



Kupfer(I)-iodid (0.066 g, 0.347 mmol, 1.03 eq.) wurde in 9.0 mL Acetonitril und Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, 0.100 g, 0.337 mmol, 1.00 eq.) in 6.0 mL Acetonitril und 2.0 mL Chloroform gelöst. Ohne Rühren wurde bei Raumtemperatur die Ligand-Lösung zur Kupfer(I)-iodid-Lösung gegeben. Sofort viel ein feiner weißer Niederschlag an. Die festen Bestandteile wurden von der Lösung getrennt, mit Pentan gewaschen und anschließend alle leichtflüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Komplex **40-I** (0.121 g, 0.124 mmol, 37% Ausbeute) konnte so als farblose, feine Nadeln erhalten werden.

**Elementaranalyse**    Berechnet ( $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{S}_8\text{Si}_2$ ) 24.66% C, 4.14% H,  
 gefunden 24.7% C, 4.2% H

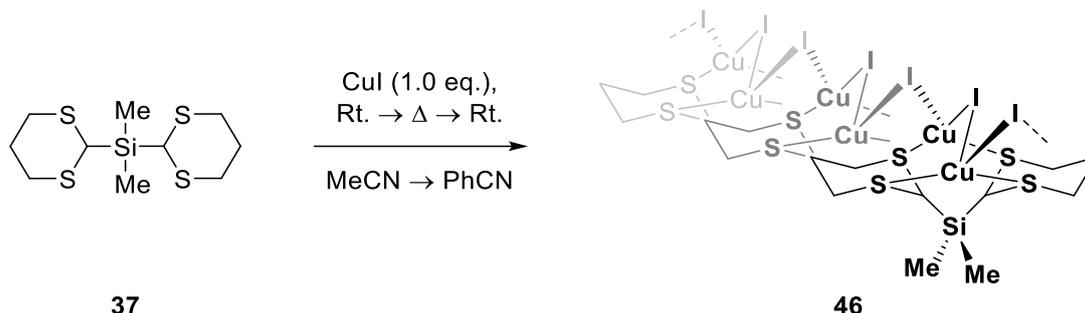
**IR-Spektroskopie**    Siehe Abschnitt 2.5.2.1.3

**TGA**    Siehe Abschnitt 2.5.2.1.2

**X-Ray**    B2453; kristallisiert aus MeCN bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.1

## 7.3.1.4 Kupfer(I)-iodid Koordinationspolymer 46

WJ-X136



Das Koordinationspolymer **46** wurde beim Versuch erhalten den dimeren Komplex **40-I** umzukristallisieren. Kupfer(I)-iodid (0.068 g, 0.357 mmol, 1.00 eq.) wurde in 3.0 mL Acetonitril gelöst. Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, 0.301 g, 1.02 mmol, 0.95 eq.<sup>a</sup>) wurde in 4.0 mL Acetonitril und 1.0 mL Chloroform gelöst. Als beide Feststoffe vollständig gelöst waren wurde 1.33 mL der Ligand-Lösung zur Kupfer(I)-iodid-Lösung gegeben. Dabei fiel ein weißer schwerlöslicher Feststoff an. Der angefallene Feststoff wurde versucht durch Erhitzen bis zum Reflux wieder in Lösung zu bringen. Da der Feststoff unter den gegebenen Bedingungen unlöslich war, wurde nach Erkalten das Acetonitril unter vermindertem Druck entfernt.<sup>b</sup> Der zurückbleibende Feststoff wurde in 3.0 mL Benzonitril suspendiert und erneut bis auf 140 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurden insgesamt 6.0 mL Benzonitril hinzugegeben, bis der Feststoff vollständig gelöst war. Langsames Abkühlen zurück auf Raumtemperatur und Lagern über Nacht ergab eine Mischung aus einer farblosen Kristalldomäne von **46** und dunkel verfärbten, amorphen Feststoff.

**X-Ray**      B2420; kristallisiert aus PhCN beim Abkühlen auf Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.2.

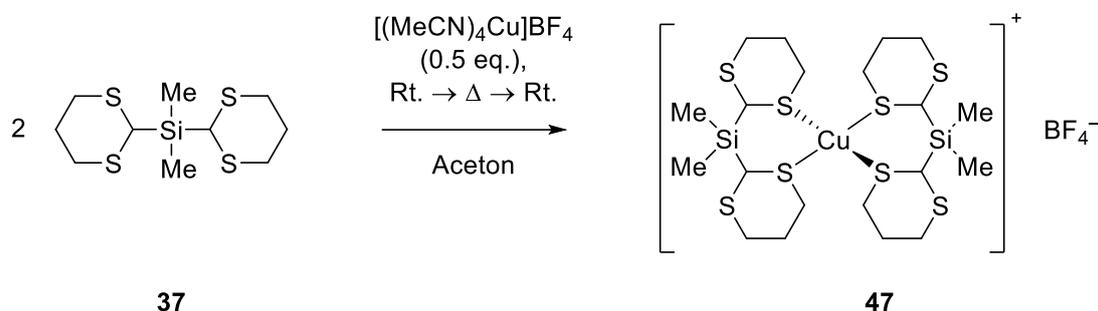
<sup>a</sup> Äquivalente bezogen auf die tatsächlich eingesetzte Menge Ligand. Es wurde nur  $\frac{1}{3}$  der Ligand-Lösung in dieser Komplexierung eingesetzt.

<sup>b</sup> Frühere vergleichbare Experimente ergaben, dass auch Propionitril (Sdp. 97 °C) und Butyronitril (Sdp. 117 °C) nicht ausreichten um den Feststoff zu lösen.

## 7.3.2 Weitere Übergangsmetall-Komplexe mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (37)

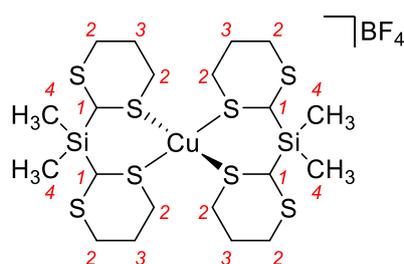
## 7.3.2.1 Kupfer(I)-tetrafluorborat Komplex 47

WJ-X212



Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-tetrafluorborat (**48**, 0.108 g, 0.343 mmol, 0.51 eq.) wurde in 3.0 mL Aceton gelöst. Zur Lösung wurde bei Raumtemperatur Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, 0.200 g, 0.674 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben und anschließend über Nacht gerührt. Während dieser Zeit verdampfte das Lösungsmittel langsam, sodass die Lösung bis auf die Hälfte eingengt wurde. Der dabei entstandene weiße Feststoff wurde durch Erhitzen bis zum Reflux und einer weiteren Zugabe von 5.0 mL Aceton vollständig gelöst. Durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnte Komplex **47** in Form von farblosen, blockförmigen Kristallen erhalten werden.

Als Vergleichswert für die in Abschnitt 0 durchgeführten NMR-Untersuchungen wurden Einkristalle von **47** unter vermindertem Druck getrocknet und anschließend in Acetonitril- $d_3$  gelöst. Zur Lösung wurden 10  $\mu\text{L}$  Fluorbenzol und eine Pipettenspitze Tetramethylsilan gegeben. Die chemischen Verschiebungen dieser Lösung sind unten angegeben.

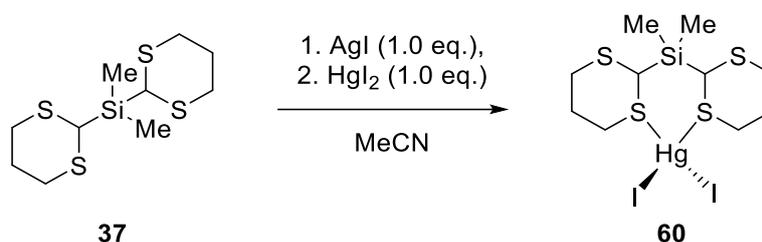

**47**
 $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{BCuF}_4\text{S}_8\text{Si}_2$   
 $741.98 \text{ g mol}^{-1}$ 

- X-Ray** B2709; kristallisiert aus Aceton beim Abkühlen auf Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.2.
- $^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{MeCN-}d_3$ )  $\delta = 0.27$  (s, 12 H;  $4 \times \text{C}^4\text{H}_3$ ), 1.96–2.06 (m, 4 H;  $4 \times \text{C}^3\text{HH}$ ), 2.16–2.22 (m, 4 H;  $4 \times \text{C}^3\text{HH}$ ), 2.85–2.90 (m, 8 H;  $8 \times \text{C}^2\text{HH}$ ), 3.02–3.09 (m, 8 H;  $8 \times \text{C}^2\text{HH}$ ), 4.08 (s, 4 H;  $4 \times \text{C}^1\text{H}$ ) ppm.
- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{MeCN-}d_3$ )  $\delta = -6.0$  (s;  $\text{C}^4\text{H}_3$ ), 26.6 (s;  $\text{C}^3\text{H}_2$ ), 32.7 (s;  $\text{C}^2\text{H}_2$ ), 34.3 (s;  $\text{C}^1\text{H}$ ) ppm.

- $^{19}\text{F}$ -NMR** (377 MHz,  $\text{MeCN-}d_3$ )  $\delta = -150.28$  (s, 3 F;  $\text{BF}_4^-$ ),  $-150.22$  (s, 1 F;  $\text{BF}_4^-$ ) ppm.  
Intern referenziert auf Hexafluorbenzol.
- $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (80 MHz,  $\text{MeCN-}d_3$ )  $\delta = 4.5$  (s; Si) ppm.  
Intern referenziert auf Tetramethylsilan.
- $^{63}\text{Cu}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (106 MHz,  $\text{MeCN-}d_3$ )  $\delta = 50\text{--}100$  (Cu) ppm.  
Das Signal ist sehr breit und wenig intensiv, daher konnte nur ein Bereich angegeben werden.

### 7.3.2.2 Quecksilber(II)-iodid Komplex **60**

WJ-X236



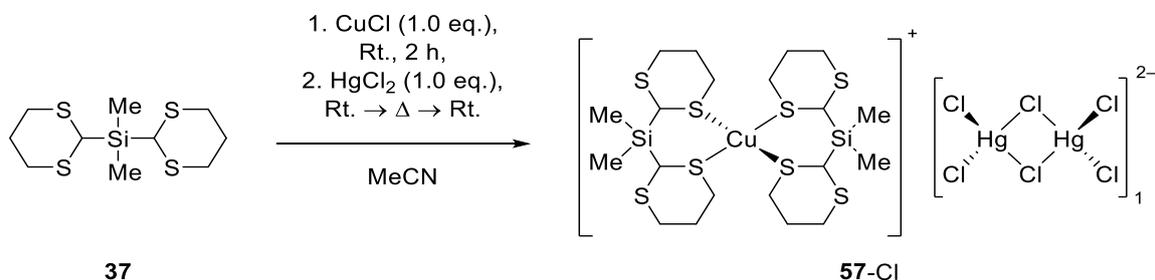
Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, 103.2 mg, 0.348 mmol, 1.00 eq.) und Silber(I)-iodid (82.2 mg, 0.350 mmol, 1.01 eq.) wurden in 3.0 mL Acetonitril gelöst. Die Suspension wurde für 1 Stunde unter Ausschluss von Lichteinstrahlung bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Quecksilber(II)-iodid (159.4 mg, 0.351 mmol, 1.01 eq.) hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurde versucht den Feststoff durch Erhitzen bis zum Reflux aufzulösen, was jedoch nicht möglich war. Nach Abkühlen zurück auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur und unter Ausschluss von Lichteinstrahlung gelagert. Nach mehreren Wochen bildeten sich wenige farblose Kristalle von **60**, die aus dem Silber(I)-iodid Feststoff herausragten.

**X-Ray** B2808; kristallisiert aus Acetonitril über die Dauer von mehreren Wochen, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.2.

### 7.3.3 Kupfer(I)/Quecksilber(II)-halogenid Komplexe mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (37)

#### 7.3.3.1 Kupfer(I)/Quecksilber(II)-chlorid Komplex 57-Cl

WJ-X109



Kupfer(I)-chlorid (0.033 g, 0.333 mmol, 1.00 eq) wurde in 3.0 mL Acetonitril gelöst. Bei Raumtemperatur wurde Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, 0.099 g, 0.334 mmol, 1.00 eq.) zur Lösung hinzugeben. Die Suspension wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein feiner weißer Feststoff entstand. Anschließend wurde Quecksilber(II)-chlorid (0.095 g, 0.350 mmol, 1.05 eq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Durch Erhitzen bis zum Reflux wurde der feinkörnige blaue Feststoff in Lösung gebracht. Langsames Abkühlen auf Raumtemperatur der Lösung führte zur Bildung von blau wirkenden Kristallen. Diese wurden von der Mutterlauge abgetrennt und anschließend mit Pentan gewaschen. Komplex **57-Cl** (0.102 g, 0.106 mmol, 32% Ausbeute<sup>a</sup>) konnte in Form von farblosen Kristallen erhalten werden.

**Elementaranalyse**     Berechnet (C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>3</sub>CuHgS<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>) 24.92% C, 4.18% H;  
                               gefunden 25.0% C 4.2% H

**IR-Spektroskopie**     Siehe Abschnitt 2.5.2.4.4

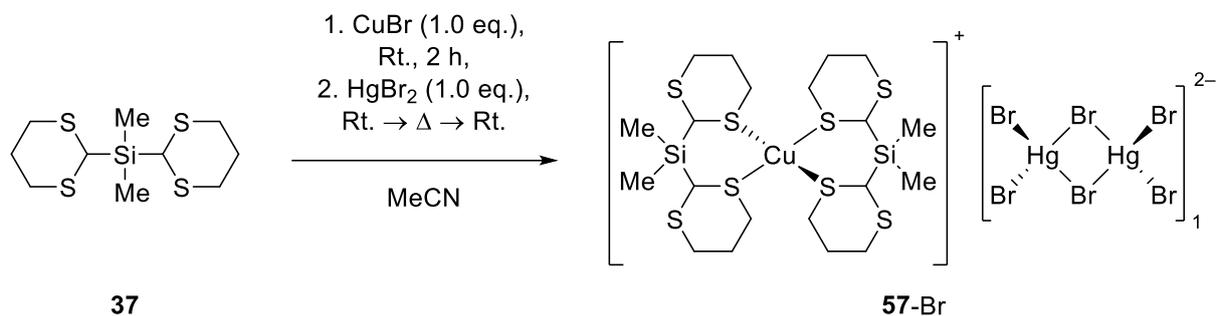
**TGA**                        Siehe Abschnitt 2.5.2.4.3

**X-Ray**                      B2297; kristallisiert aus MeCN bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.3.

<sup>a</sup> Ausbeute bezogen auf den umkristallisierten Komplex.

## 7.3.3.2 Kupfer(I)/Quecksilber(II)-bromid Komplex 57-Br

WJ-X108



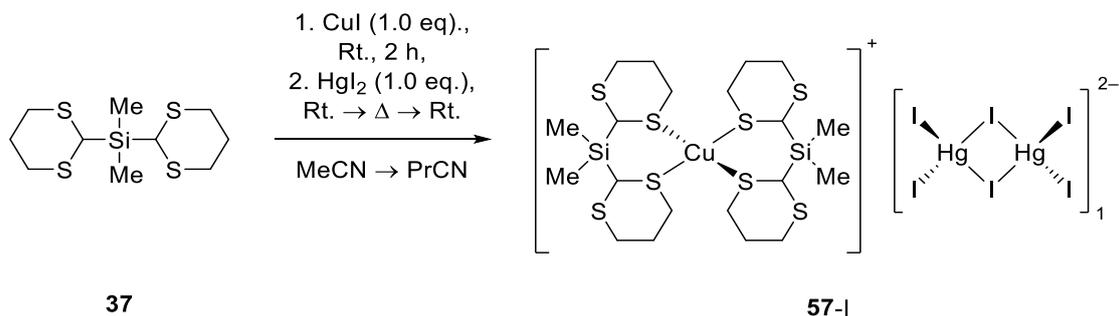
Kupfer(I)-bromid (0.051 g, 0.356 mmol, 1.03 eq) wurde in 3.0 mL Acetonitril gelöst. Bei Raumtemperatur wurde Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, 0.102 g, 0.344 mmol, 1.00 eq.) zur Lösung hinzugeben. Die Suspension wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein feiner weißer Feststoff entstand. Anschließend wurde Quecksilber(II)-bromid (0.127 g, 0.352 mmol, 1.02 eq.) hinzugegeben und der Feststoff mit 4.0 mL Acetonitril verdünnt. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von 2.0 mL Acetonitril und Erhitzen bis zum Reflux wurde der feinkörnige weiße Feststoff in Lösung gebracht. Langsames Abkühlen auf Raumtemperatur der Lösung führte zur Bildung von farblosen Kristallen. Diese wurden von der Mutterlauge abgetrennt und anschließend mit Pentan gewaschen. Komplex **37** (0.332 g, 0.303 mmol, 88% Ausbeute<sup>a</sup>) konnte in Form von farblosen Kristallen erhalten werden.

<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet (C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> Br <sub>3</sub> CuHgS <sub>8</sub> Si <sub>2</sub> ) 21.9% C, 3.68% H; gefunden 22.1% C, 3.7% H
<b>IR-Spektroskopie</b>	Siehe Abschnitt 2.5.2.4.4
<b>TGA</b>	Siehe Abschnitt 2.5.2.4.3
<b>X-Ray</b>	B2294; kristallisiert aus MeCN bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.3

<sup>a</sup> Ausbeute bezogen auf den umkristallisierten Komplex.

## 7.3.3.3 Kupfer(I)/Quecksilber(II)-iodid Komplex 57-I

WJ-X100



Kupfer(I)-iodid (0.190 g, 0.998 mmol, 0.99 eq.) wurde in 5.5 mL Acetonitril gelöst. Bei Raumtemperatur wurde Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, 0.299 g, 1.008 mmol, 1.00 eq.) zur Lösung hinzugegeben, wobei sofort ein weißer Feststoff entstanden ist. Die Suspension wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Quecksilber(II)-iodid (0.447 g, 0.984 mmol, 0.98 eq.) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wodurch sich der Feststoff von weiß zu gelb verfärbte. Da eine Umkristallisation durch Erhitzen bis zum Reflux in Acetonitril nicht möglich war wurde Acetonitril unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende Feststoff in 5.0 mL Butyronitril aufgenommen. Durch Erwärmen bis ca. 100 °C konnte alle festen Bestandteile vollständig gelöst werden. Anschließend wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen Kristalle wurden von der Lösung abgetrennt und mit Pentan gewaschen. Anschließend wurden alle leicht flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Komplex **57-I** (0.276 g, 0.223 mmol, 23% Ausbeute<sup>a</sup>) konnte so in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

**Elementaranalyse**    Berechnet (C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>CuHgI<sub>3</sub>S<sub>8</sub>Si) 19.40% C, 3.26% H;  
                               gefunden 19.2% C, 3.3% H

**IR-Spektroskopie**    Siehe Abschnitt 2.5.2.4.4

**TGA**                     Siehe Abschnitt 2.5.2.4.3

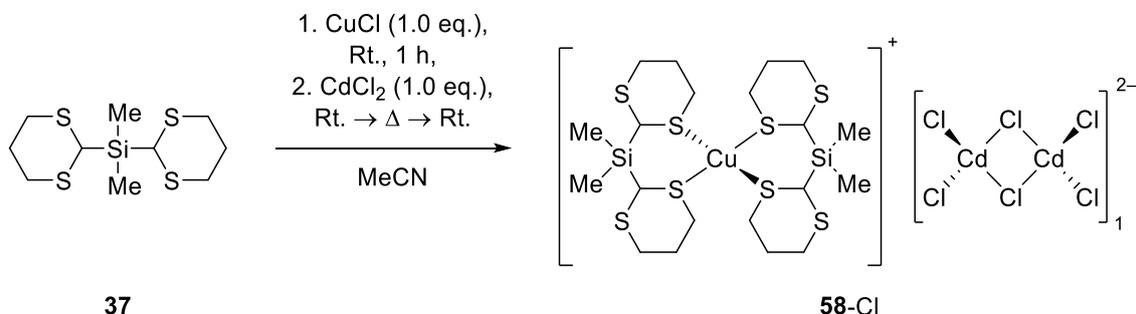
**X-Ray**                    B2290; kristallisiert aus PrCN bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.3

<sup>a</sup> Ausbeute bezogen auf den umkristallisierten Komplex.

### 7.3.4 Kupfer(I)/Cadmium(II)-halogenid Komplexe mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (37)

#### 7.3.4.1 Kupfer(I)/Cadmium(II)-chlorid Komplex 58-Cl

WJ-X122



Kupfer(I)-chlorid (0.030 g, 0.303 mmol, 0.93 eq.) wurde in 3.0 mL Acetonitril gelöst. Zur Lösung wurde bei Raumtemperatur Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, 0.097 g, 0.327 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben und für ca. 1 Stunde gerührt. Zur entstandenen Suspension wurde bei Raumtemperatur Cadmium(II)-chlorid (0.065 g, 0.355 mmol, 1.09 eq.) hinzugegeben und anschließend über Nacht gerührt. Durch Erhitzen bis zum Reflux wurde der weiße Feststoff vollständig aufgelöst. Anschließend wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen Kristalle wurden von der Lösung abgetrennt und mit Pentan gewaschen. Danach wurden alle leichtflüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Komplex **58-Cl** (0.088 g, 0.101 mmol, 33% Ausbeute<sup>a</sup>) konnte so in Form von farblosen Kristallen erhalten werden.

**Elementaranalyse** Berechnet (C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>CdCl<sub>3</sub>CuS<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>) 27.44% C, 4.61% H;  
 gefunden 27.0% C, 4.6% H

**IR-Spektroskopie** Siehe Abschnitt 2.5.2.4.4

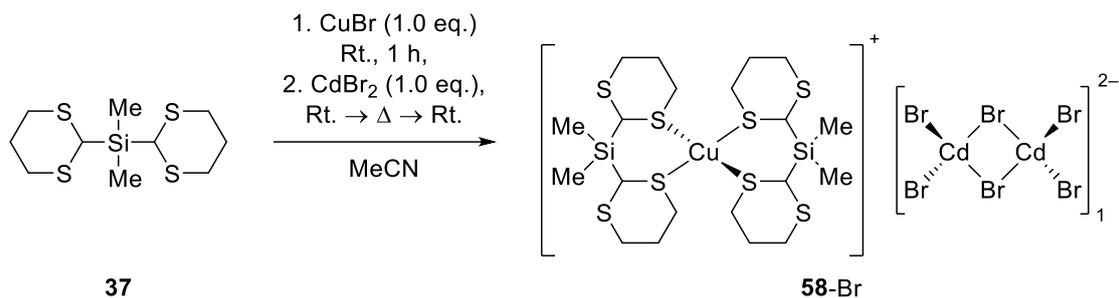
**TGA** Siehe Abschnitt 2.5.2.4.3

**X-Ray** B2360; kristallisiert aus MeCN bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.4

<sup>a</sup> Ausbeute bezogen auf den umkristallisierten Komplex.

7.3.4.2 Kupfer(I)/Cadmium(II)-bromid Komplex **58-Br**

WJ-X137



Kupfer(I)-bromid (0.052 g, 0.362 mmol, 1.00 eq.) wurde in 3.0 mL Acetonitril gelöst. Zur Lösung wurde bei Raumtemperatur Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, 0.107 g, 0.361 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben und für ca. 1 Stunde gerührt. Zur entstandenen Suspension wurde bei Raumtemperatur Cadmium(II)-bromid (0.102 g, 0.375 mmol, 1.04 eq.) hinzugegeben und anschließend über Nacht gerührt. Durch Erhitzen bis zum Reflux und einer zusätzlichen Zugabe von insgesamt 12.0 mL Acetonitril wurde der weiße Feststoff vollständig aufgelöst. Anschließend wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen Kristalle wurden von der Lösung abgetrennt und mit Pentan gewaschen. Danach wurden alle leichtflüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Komplex **58-Br** (0.116 g, 0.115 mmol, 32% Ausbeute<sup>a</sup>) konnte so in Form von farblosen Kristallen erhalten werden.

**Elementaranalyse** Berechnet (C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>Br<sub>3</sub>CdCuS<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>) 23.81% C, 4.00% H;  
 gefunden 24.0% C, 4.1% H

**IR-Spektroskopie** Siehe Abschnitt 2.5.2.4.4

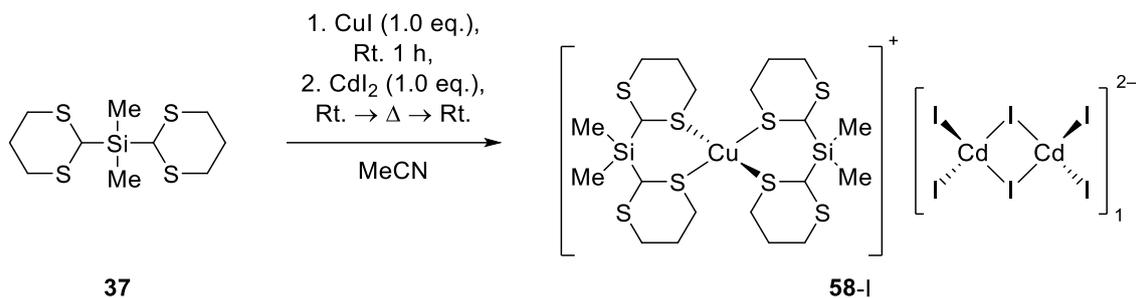
**TGA** Siehe Abschnitt 2.5.2.4.3

**X-Ray** B2366; kristallisiert aus MeCN bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.4

<sup>a</sup> Ausbeute bezogen auf den umkristallisierten Komplex.

## 7.3.4.3 Kupfer(I)/Cadmium(II)-iodid Komplex 58-I

WJ-XI38



Kupfer(I)-iodid (0.061 g, 0.320 mmol, 0.96 eq.) wurde in 3.0 mL Acetonitril gelöst. Zur Lösung wurde bei Raumtemperatur Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, 0.099 g, 0.334 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben und für ca. 1 Stunde gerührt. Zur entstandenen Suspension wurde bei Raumtemperatur Cadmium(II)-iodid (0.125 g, 0.341 mmol, 0.99 eq.) hinzugegeben und anschließend über Nacht gerührt. Durch Erhitzen bis zum Reflux und einer zusätzlichen Zugabe von insgesamt 5.0 mL Acetonitril wurde der weiße Feststoff vollständig aufgelöst. Anschließend wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltenen Kristalle wurden von der Lösung abgetrennt und mit Pentan gewaschen. Danach wurden alle leichtflüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Komplex **58-I** (0.084 g, 0.073 mmol, 23% Ausbeute<sup>a</sup>) konnte so in Form von farblosen Kristallen erhalten werden

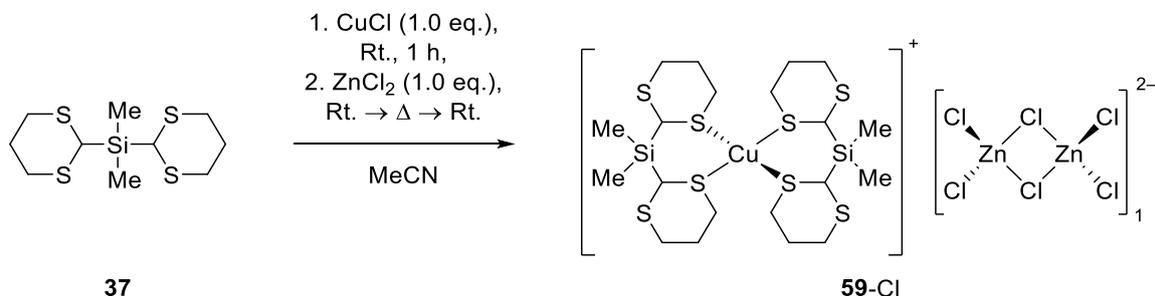
<b>Elementaranalyse</b>	Berechnet (C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> CdCuI <sub>3</sub> S <sub>8</sub> Si <sub>2</sub> ) 20.89% C, 3.51% H; gefunden 21.1% C, 3.6% H
<b>IR-Spektroskopie</b>	Siehe Abschnitt 2.5.2.4.4
<b>TGA</b>	Siehe Abschnitt 2.5.2.4.3
<b>X-Ray</b>	B2368; kristallisiert aus MeCN bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.4

<sup>a</sup> Ausbeute bezogen auf den umkristallisierten Komplex.

### 7.3.5 Kupfer(I)/Zink(II)-halogenid Komplexe mit Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (37)

#### 7.3.5.1 Kupfer(I)/Zink(II)-chlorid Komplex 59-Cl

WJ-XII2



Kupfer(I)-chlorid (0.048 g, 0.485 mmol, 0.97 eq) wurde in 5.0 mL Acetonitril gelöst. Zur Lösung wurde dann Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, 0.149 g, 0.502 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde ca. 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach kurzer Zeit ein weißer feinkörniger Feststoff entstand. Zur Suspension wurde dann Zink(II)-chlorid (0.069 g, 0.506 mmol, 1.01 eq.) zugegeben und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Durch Erhitzen bis zum Reflux wurde der Feststoff in Lösung gebracht. Langsames Abkühlen auf Raumtemperatur der Lösung führte zur Bildung von farblosen Kristallen. Diese wurden von der Mutterlauge abgetrennt und anschließend mit Pentan gewaschen. Die Kristalle wurden unter vermindertem Druck getrocknet. Komplex **59-Cl** (0.144 g, 0.174 mmol, 35% Ausbeute<sup>a</sup>) konnte in Form von farblosen Kristallen erhalten werden.

**Elementaranalyse** Berechnet (C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>3</sub>CuS<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>Zn) 29.00% C, 4.87% H;  
gefunden 28.8% C, 4.8% H

**IR-Spektroskopie** Siehe Abschnitt 2.5.2.4.4

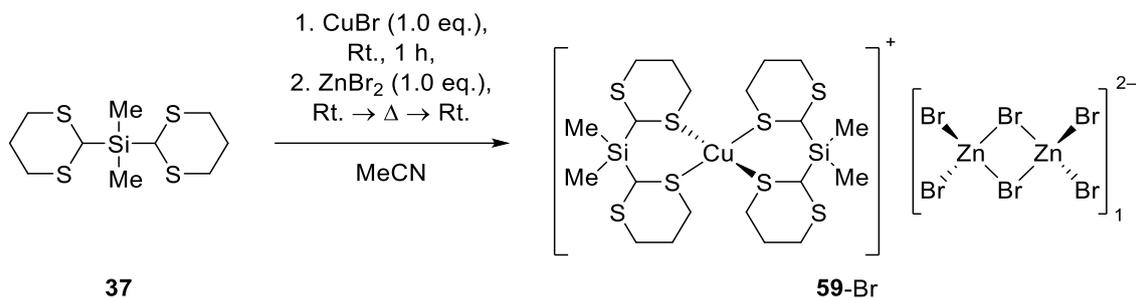
**TGA** Siehe Abschnitt 2.5.2.4.3

**X-Ray** B2316; kristallisiert aus MeCN bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.5

<sup>a</sup> Ausbeute bezogen auf den umkristallisierten Komplex.

## 7.3.5.2 Kupfer(I)/Zink(II)-bromid Komplex 59-Br

WJ-XII3



Kupfer(I)-bromid (0.072 g, 0.502 mmol, 0.99 eq.) wurde in 5.0 mL Acetonitril gelöst. Zur Lösung wurde dann Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, 0.151 g, 0.509 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde ca. 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach kurzer Zeit ein weißer, feinkörniger Feststoff entstand. Zur Suspension wurde dann Zink(II)-bromid (0.116 g, 0.515 mmol, 1.01 eq.) zugegeben und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Durch Erhitzen bis zum Reflux und einer Zugabe von insgesamt 13 mL Acetonitril wurde der Feststoff in Lösung gebracht. Langsames Abkühlen auf Raumtemperatur der Lösung führte zur Bildung von farblosen Kristallen. Diese wurden von der Mutterlauge abgetrennt und anschließend mit einer Mischung aus Diethylether und Pentan gewaschen. Anschließend wurden die Kristalle unter vermindertem Druck getrocknet. Komplex **59-Br** (0.145 g, 0.151 mmol, 30% Ausbeute<sup>a</sup>) konnte in Form von farblosen Kristallen erhalten werden.

**Elementaranalyse** Berechnet ( $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Br}_3\text{CuS}_8\text{Si}_2\text{Zn}$ ) 24.98% C, 4.19% H;  
 gefunden 25.3% C, 4.3% H

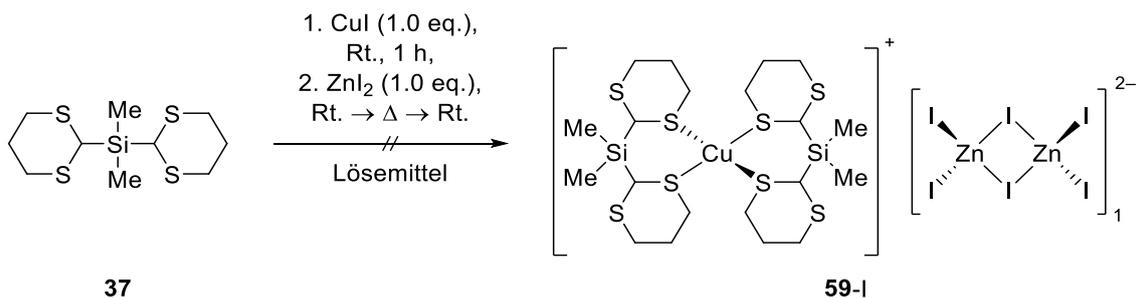
**IR-Spektroskopie** Siehe Abschnitt 2.5.2.4.4

**TGA** Siehe Abschnitt 2.5.2.4.3

**X-Ray** B2436; kristallisiert aus MeCN bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.5

<sup>a</sup> Ausbeute bezogen auf den umkristallisierten Komplex.

7.3.5.3 Kupfer(I)/Zink(II)-iodid Komplex 59-I



Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**), Kupfer(I)-iodid und Zink(II)-iodid wurden unter vergleichbaren Bedingungen wie die anderen Kupfer(I)/Zink(II)-halogenid-Komplexe **59-Br** und **59-Cl** versucht zur Reaktion zu bringen. Es wurde Acetonitril, Butyronitril, Aceton oder Methanol als Lösungsmittel verwendet. Keiner der Ansätze zeigte die Bildung des gewünschten bimetallicen Komplexes.

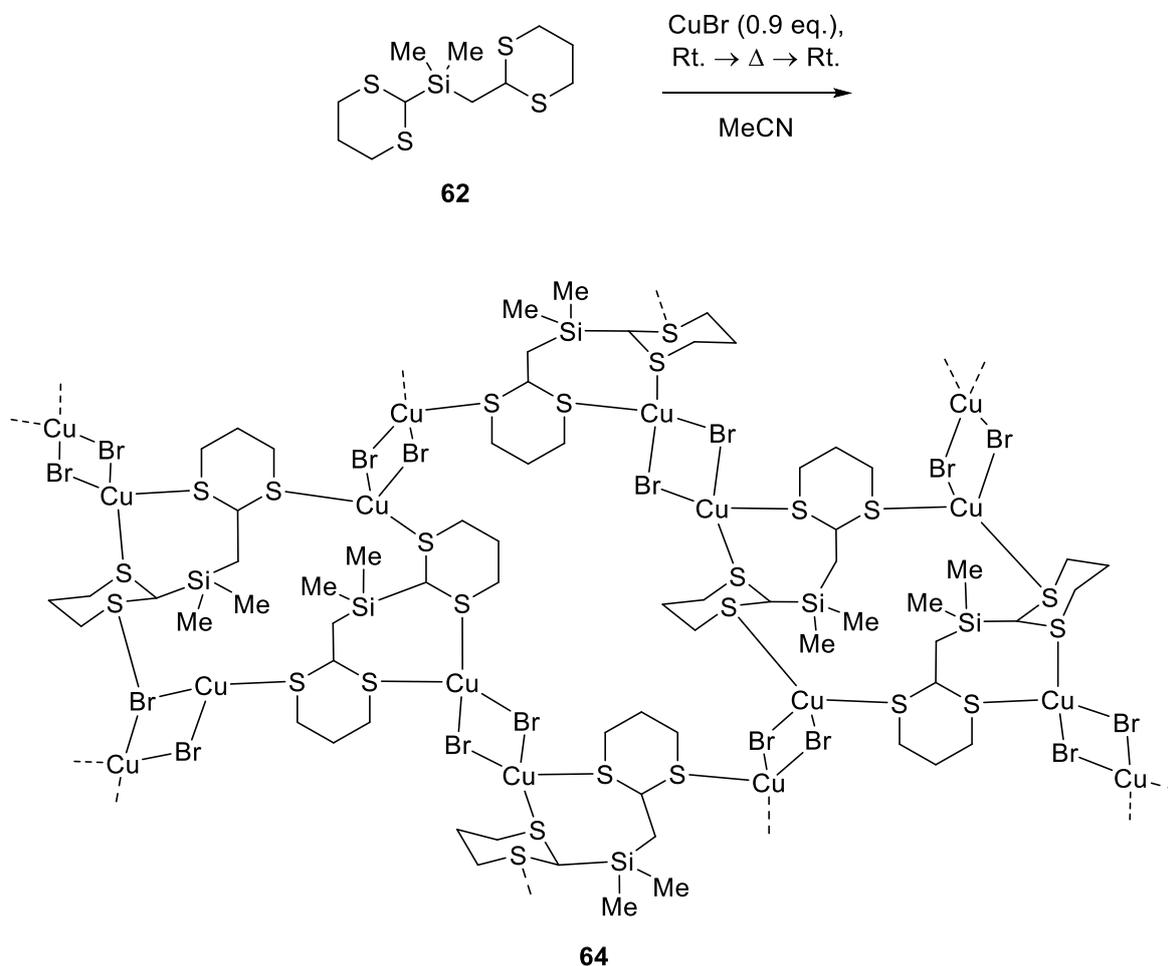
PXRD

Siehe Abschnitt 2.5.2.4.2

### 7.3.6 Kupfer(I)-halogenid Komplexe mit [(1,3-Dithian-2-yl)methyl](1,3-dithian-2-yl)-dimethylsilan (**62**)

#### 7.3.6.1 Kupfer(I)-bromid 2D-Koordinationspolymer **64**

WJ-X271



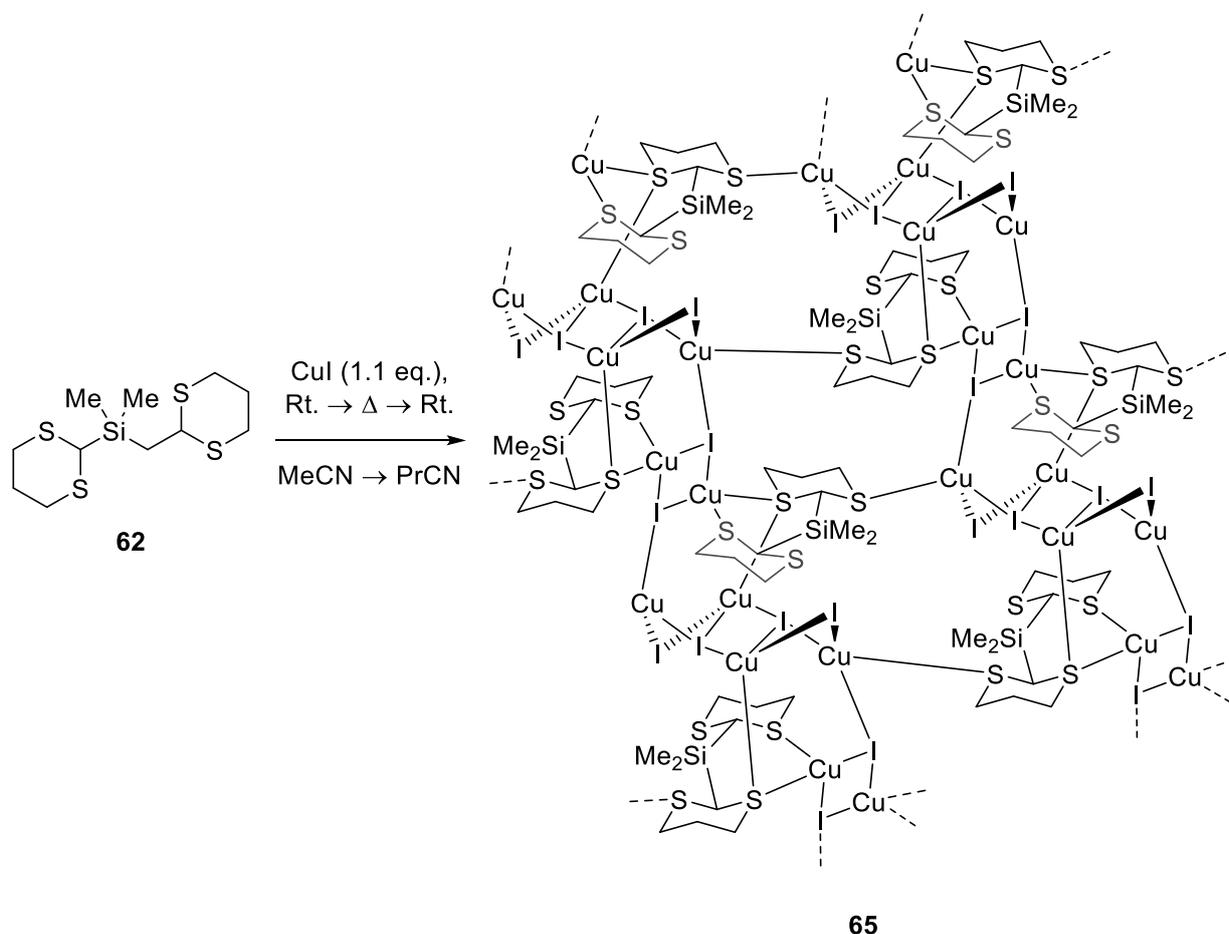
Kupfer(I)-bromid (37.6 mg, 0.262 mmol, 1.02 eq.) wurde in 3.0 mL Acetonitril gelöst. Bei Raumtemperatur wurde [(1,3-Dithian-2-yl)methyl](1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**62**, 80.0 mg, 0.258 mmol, 1.00 eq.) hinzugeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt. Bereits nach ca. 20 Minuten bildete sich ein weißer Niederschlag. Zur Umkristallisation des Feststoffs wurde die Suspension zum Reflux erwärmt und weitere 5 mL Acetonitril hinzugegeben. Nachdem alle festen Bestandteile vollständig gelöst waren wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Es konnten so farblose Einkristalle des 2D-Koordinationspolymers **64** erhalten werden.

#### X-Ray

B2431; kristallisiert aus MeCN bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.6

7.3.6.2 Kupfer(I)-iodid 2D-Koordinationspolymer **65**

WJ-X145



Kupfer(I)-iodid (0.064 g, 0.336 mmol, 1.09 eq.) wurde in 5.0 mL Acetonitril gelöst. Bei Raumtemperatur wurde [(1,3-Dithian-2-yl)methyl](1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**62**, 0.096 g, 0.309 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben, wobei sofort die Bildung eines weißen Feststoffs zu beobachten war. Die Suspension wurde über Nacht gerührt. Anschließend wurde durch Erhitzen bis zum Reflux versucht den Feststoff wieder in Lösung zu bringen, jedoch war dies auch durch schrittweise Zugabe von insgesamt 10.0 mL Acetonitril nicht möglich. Das Lösungsmittel wurde vorsichtig dekantiert, der Feststoff wurde zweimal mit Butyronitril (je 3.0 mL) gewaschen und schließlich in 5.0 mL Butyronitril suspendiert. Durch Erhitzen bis zum Reflux und Zugabe weiterer 16.0 mL Butyronitril, gelang es den Feststoff nahezu vollständig zu lösen. Durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur, konnte Koordinationspolymer **65** in Form von farblosen Kristallen erhalten werden.<sup>a</sup>

**X-Ray**

C<sub>0195</sub>; kristallisiert aus PrCN bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.6

<sup>a</sup> Der aufgenommene Datensatz ist von geringer Qualität.

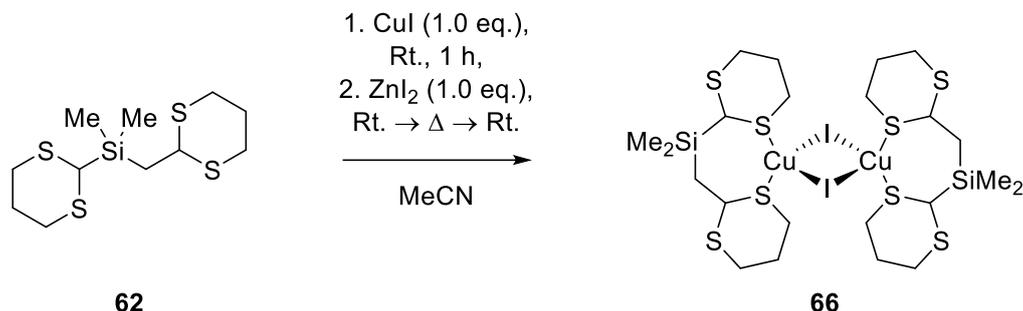
**7.3.7 Kupfer(I)/bivalente Gruppe 12 Halogenid Komplexierungen mit [(1,3-Dithian-2-yl)methyl](1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (62)**

Allgemein wurde das Kupfer(I)-halogenid in 3.0 mL Acetonitril gelöst und anschließend der Ligand bei Raumtemperatur zugegeben. Nach ca. 60 Minuten wurde dann ebenfalls bei Raumtemperatur das zweite Metall(II)-halogenid hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die eingesetzten Mengen sind der Tabelle unten zu entnehmen.

Eintrag	CuX	MX <sub>2</sub>	Ligand 62	Resultat
1	CuCl, 17 mg, 0.171 mmol	ZnCl <sub>2</sub> , 22 mg, 0.161 mmol	51 mg, 0.164 mmol	kein Feststoff, keine Oxidation (WJ-X149)
2	CuCl, 15 mg, 0.151 mmol	CdCl <sub>2</sub> , 30 mg, 0.164 mmol	48 mg, 0.154 mmol	flockiger weißer, in MeCN(Reflux) löslicher Feststoff (WJ-X150)
3	CuCl, 15 mg, 0.151 mmol	HgCl <sub>2</sub> , 44 mg, 0.162 mmol	47 mg, 0.151 mmol	weißer, bei 170 °C in PhCN löslicher Feststoff (WJ-X151)
4	CuBr, 22 mg, 0.153 mmol	ZnBr <sub>2</sub> , 35 mg, 0.155 mmol	47 mg, 0.151 mmol	weißer Feststoff; nach Umkristallisation 64 (WJ-X152)
5	CuBr, 23 mg, 0.160 mmol	CdBr <sub>2</sub> , 45 mg, 0.165 mmol	48 mg, 0.154 mmol	kein Feststoff, keine Oxidation (WJ-X153)
6	CuBr, 21 mg, 0.146 mmol	HgBr <sub>2</sub> , 60 mg, 0.166 mmol	48 mg, 0.154 mmol	kein Feststoff, keine Oxidation (WJ-X154)
7	CuI, 29 mg, 0.152 mmol	ZnI <sub>2</sub> , 50 mg, 0.157 mmol	48 mg, 0.154 mmol	s. Abschnitt 7.3.7.1
8	CuI, 30 mg, 0.157 mmol	CdI <sub>2</sub> , 60 mg, 0.164 mmol	48 mg, 0.154 mmol	kein Feststoff (WJ-X156)
9	CuI, 29 mg, 0.152 mmol	HgI <sub>2</sub> , 73 mg, 0.161 mmol	47 mg, 0.151 mmol	kein Feststoff (WJ-X157)

7.3.7.1 Kupfer(I)-iodid Komplex **66**

WJ-X155



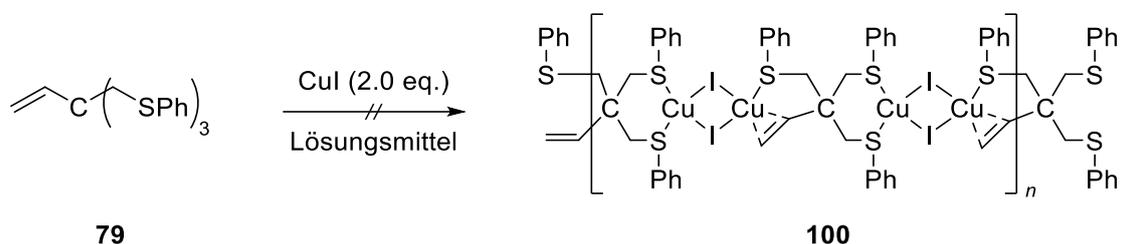
Bei Raumtemperatur wurde [(1,3-Dithian-2-yl)methyl](1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**62**, 0.048 g, 0.154 mmol, 1.00 eq.) zu einer Lösung von Kupfer(I)-iodid (0.029 g, 0.152 mmol, 0.99 eq.) in 3.0 mL Acetonitril gegeben. Der dabei anfallende, weiße Feststoff wurde 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, bevor Zink(II)-iodid (0.050 g, 0.157 mmol, 1.02 eq.) hinzugegeben wurde. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der unveränderte Feststoff wurde dann durch Erhitzen bis zum Reflux und zusätzlicher Zugabe von insgesamt 6.0 mL Acetonitril vollständig gelöst. Durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnte Komplex **66** in Form von farblosen Kristallen erhalten werden.

**X-Ray**

B2488; kristallisiert aus MeCN bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.6

### 7.3.8 Element-Vinyl Koordination von Kupfer(I)-halogeniden

#### 7.3.8.1 Konventionelle Komplexierungen mit Kohlenstoff-Vinyl Ligand **79** und Kupfer(I)-iodid

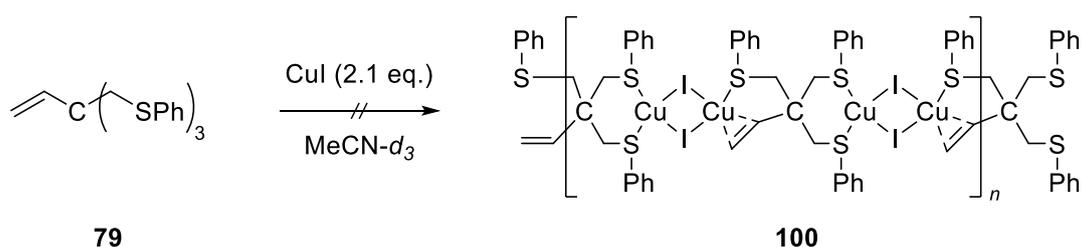


Kupfer(I)-iodid und **79** wurden im Stoffmengenverhältnis von 1:2 in Acetonitril gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am folgenden Tag waren keine festen Bestandteile zu erkennen, sodass die Lösung eingelagert und durch langsames Verdampfen eingeeengt wurde. Bis zu dem Punkt, an dem das gesamte Lösungsmittelvolumen verdampft war, waren keine festen Bestandteile zu erkennen. Am Ende blieb eine braune, ölige Substanz zurück.

Die Komplexierung wurde in Propionitril, Benzonitril, Aceton, <sup>n</sup>Heptan und Toluol wiederholt, ohne ein Anzeichen einer Komplexbildung. Unterschichten einer Kupfer(I)-iodid Lösung in wenig Acetonitril mit einer Ligand-Lösung in wenig Dichlormethan und Lagerung bei Raumtemperatur erzielte dasselbe Ergebnis. **79** und Kupfer(I)-iodid in Acetonitril gelöst und anschließendem Eindiffundieren von <sup>n</sup>Heptan über mehrere Wochen resultierte in keiner Veränderung. Alle leichtflüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemischs wurden unter vermindertem Druck entfernt und anschließend in Pentan/Diethylether (1:1) aufgenommen, wobei der Rückstand nicht gelöst werden konnte. Derselbe Befund zeigte sich bei der Verwendung von Diethylether, oder Chloroform.

#### 7.3.8.2 NMR-Untersuchungen mit Kohlenstoff-Vinyl Ligand **79** und Kupfer(I)-iodid

WJ-308A-C



{2-[(Phenylthio)methyl]-2-vinylpropan-1,3-diyl}bis(phenylsulfan) (**79**, 24.2 mg, 0.059 mmol, 1.0 eq.) und Kupfer(I)-iodid (23.2 mg, 0.122 mmol, 2.1 eq.) wurden in 1.0 mL Acetonitril-*d*<sub>3</sub> gelöst. Nachdem alle festen Bestandteile aufgelöst waren, wurden 0.6 mL der Lösung in ein NMR-Tube überführt und mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie charakterisiert. Als zusätzliche Referenzmessungen wurde eine Lösung aus {2-[(Phenylthio)methyl]-2-vinylpropan-1,3-diyl}bis(phenylsulfan) (**79**, 33.7 mg, 0.082 mmol) in 0.6 mL Acetonitril-*d*<sub>3</sub> und Kupfer(I)-iodid (23.8 mg, 0.125 mmol) in 1.2 mL Acetonitril-*d*<sub>3</sub> hergestellt und ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht.

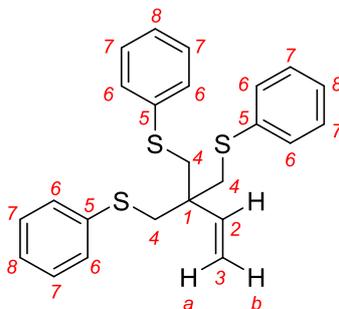
## Experimentelles

Cu—I

**X**  
CuI  
190.45 g mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR            Nur Signal für MeCN-*d*<sub>3</sub> und Wasser beobachtet

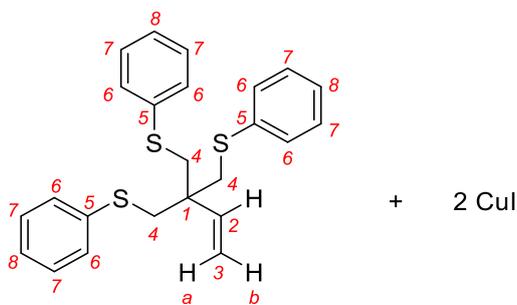
<sup>63</sup>Cu{<sup>1</sup>H}-NMR    (159 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>): Kein eindeutiges Signal erkennbar.



**X**  
C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>S<sub>3</sub>  
408.64 g mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H-NMR            (600 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>) δ = 3.32 (s, 6 H; 3× C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 5.16–5.23 (m, 2 H; C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>),<sup>a</sup> 5.82 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 17.74 Hz, 11.05 Hz, 1 H; C<sup>2</sup>H), 7.16–7.19 (m, 3 H; 3× C<sup>8</sup>H), 7.24–7.27 und 7.31–7.33 (je m, je 6 H; 6× C<sup>6,7</sup>H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR      (151 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>) δ = 41.8 (s; C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 47.2 (s; C<sup>1</sup>), 116.8 (s; C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 127.1 (s; C<sup>8</sup>H), 130.0 und 130.4 (je s; C<sup>6,7</sup>H), 137.8 (s; C<sup>5</sup>), 141.8 (s; C<sup>2</sup>H) ppm.



<sup>1</sup>H-NMR            (600 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>) δ = 3.32 (s, 6 H; 3× C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 5.16–5.23 (m, 2 H; C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>),<sup>b</sup> 5.82 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 17.70 Hz, 11.00 Hz, 1 H; C<sup>2</sup>H), 7.17–7.20 (m, 3 H; 3× C<sup>8</sup>H), 7.24–7.27 und 7.32–7.34 (je m, je 6 H; 6× C<sup>6,7</sup>H) ppm.<sup>c</sup>

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR      (151 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>) δ = 42.1 (s; C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>), 47.2 (s; C<sup>1</sup>), 116.5 (s; C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 127.2 (s; C<sup>8</sup>H), 129.9 und 130.5 (je s; C<sup>6,7</sup>H), 137.6 (s; C<sup>5</sup>), 141.4 (s; C<sup>2</sup>H) ppm.<sup>ss</sup>

<sup>63</sup>Cu{<sup>1</sup>H}-NMR      (159 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>): Kein eindeutiges Signal erkennbar.

Messung nach 36 Stunden

<sup>a</sup> <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> von H<sup>a</sup> und H<sup>b</sup> ist in diesem Experiment nicht aufgelöst.

<sup>b</sup> <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> von H<sup>a</sup> und H<sup>b</sup> ist in diesem Experiment nicht aufgelöst.

<sup>c</sup> Minimalste Shifts werden vermutlich durch die Polarisation durch CuI verursacht.

$^1\text{H-NMR}$	(400 MHz, MeCN- $d_3$ ) $\delta = 3.32$ (s, 6 H; $3 \times \text{C}^4\text{H}_2$ ), 5.16–5.23 (m, 2 H; $\text{C}^3\text{H}_2$ ), <sup>rr</sup> 5.82 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 17.73$ Hz, 11.00 Hz, 1 H; $\text{C}^2\text{H}$ ), 7.16–7.20 (m, 3 H; $3 \times \text{C}^8\text{H}$ ), 7.24–7.28 und 7.32–7.35 (je m, je 6 H; $6 \times \text{C}^{6,7}\text{H}$ ) ppm. <sup>ss</sup>
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$	(101 MHz, MeCN- $d_3$ ) $\delta = 42.0$ (s; $\text{C}^4\text{H}_2$ ), 47.2 (s; $\text{C}^1$ ), 116.5 (s; $\text{C}^3\text{H}_2$ ), 127.2 (s; $\text{C}^8\text{H}$ ), 129.9 und 130.4 (je s; $\text{C}^{6,7}\text{H}$ ), 137.6 (s; $\text{C}^5$ ), 141.5 (s; $\text{C}^2\text{H}$ ) ppm. <sup>ss</sup>
$^{63}\text{Cu}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$	(101 MHz, MeCN- $d_3$ ): Kein eindeutiges Signal erkennbar.

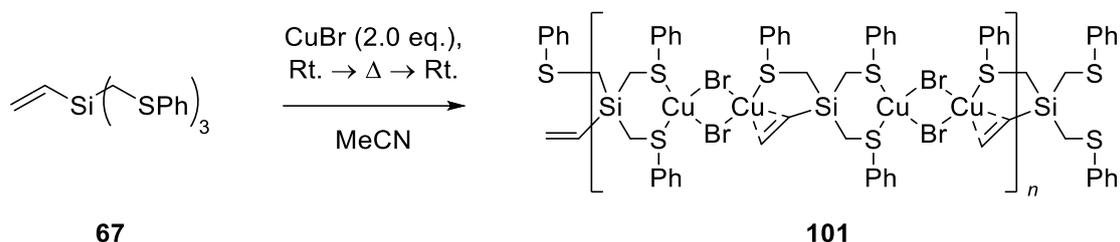
### 7.3.8.3 IR-Untersuchungen mit Kohlenstoff-Vinyl Ligand **67** und Kupfer(I)-iodid

WJ-X261

{2-[(Phenylthio)methyl]-2-vinylpropan-1,3-diy}bis(phenylsulfan) (**67**, 201.4 mg, 0.494 mmol, 1.00 eq.) und Kupfer(I)-iodid (187.1 mg, 1.035 mmol, 2.10 eq.) wurden eingewogen und lösungsmittelfrei mit einem Glasstab verrieben. Es entstand eine beigefarbene, ölige Substanz. Für diese wurde nach dem Vermengen ein IR-Spektrum aufgenommen. Vom nicht-verwendetem Rest wurde nach 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur ein weiteres IR-Spektrum aufgenommen. Eine Diskussion der Ergebnisse ist in Abschnitt 3.5.1.3 zu finden.

### 7.3.8.4 Kupfer(I)-bromid 1D-Koordinationspolymer **101** mit Silicium-Vinyl Liganden **67**

WJ-X269



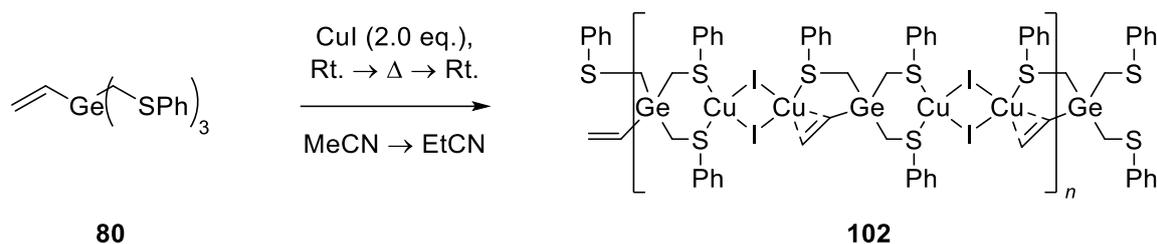
Tris[(phenylthio)methyl]vinylsilan (**67**, 105.5 mg, 0.248 mmol, 1.00 eq.) wurde in 3.0 mL trockenem Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde mit drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Zur Lösung wurde Kupfer(I)-bromid (72.3 mg, 0.504 mmol, 2.03 eq.) hinzugegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Es entstand ein weißer, schwerlöslicher Feststoff. Der Feststoff konnte durch Erhitzen bis zum Reflux vollständig aufgelöst werden. Durch langsames Abkühlen zurück auf Raumtemperatur konnte **101** als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

**X-Ray** B2341; kristallisiert aus MeCN bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.7



7.3.8.6 Kupfer(I)-iodid Koordinationspolymer **102** mit Germanium-Vinyl Liganden **80**

WJ-X117



Tris[(phenylthio)methyl]vinylgerman (**80**, 0.117 g, 0.249 mmol, 1.00 eq.) wurde in 2.0 mL Acetonitril gelöst. Zur Lösung wurde Kupfer(I)-iodid (0.096 g, 0.504 mmol, 2.02 eq.) hinzugegeben. Nach Zugabe von 1.0 mL Acetonitril wurde die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde zunächst versucht den feinen, weißen Feststoff durch Erhitzen bis zum Reflux in Acetonitril vollständig zu lösen, was jedoch auch durch Erhöhen des Lösungsmittelvolumen nicht restlos möglich war. Acetonitril wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wurde in 5.0 mL Propionitril suspendiert. Durch Erhitzen bis zum Reflux war es möglich alle festen Bestandteile vollständig aufzulösen. Durch langsames Abkühlen zurück auf Raumtemperatur konnte **102** als kristalliner Feststoff erhalten werden.

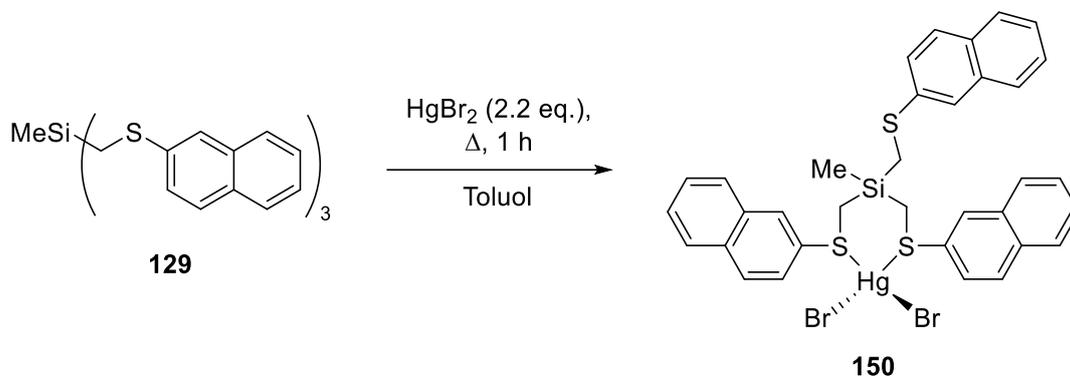
**Elementaranalyse**    Berechnet  $(C_{23}H_{24}Cu_2GeI_2S_3)_n$  32.49% C, 2.85% H;  
 gefunden 32.5% C, 2.9% H.

**X-Ray**                    B2402; kristallisiert aus EtCN beim Abkühlen auf Raumtemperatur,  
 hochaufgelöst            kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.7

**X-Ray**                    B2422; 100–310 K in 10 K Schritten; kristallisiert aus EtCN beim  
 Temp. abhängig        Abkühlen auf Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.7.2

7.3.9  $\alpha$ -Silylthioether Übergangsmetall Komplexierung7.3.9.1 Quecksilber(II)-bromid Komplex **150**

WJ-X81-PS



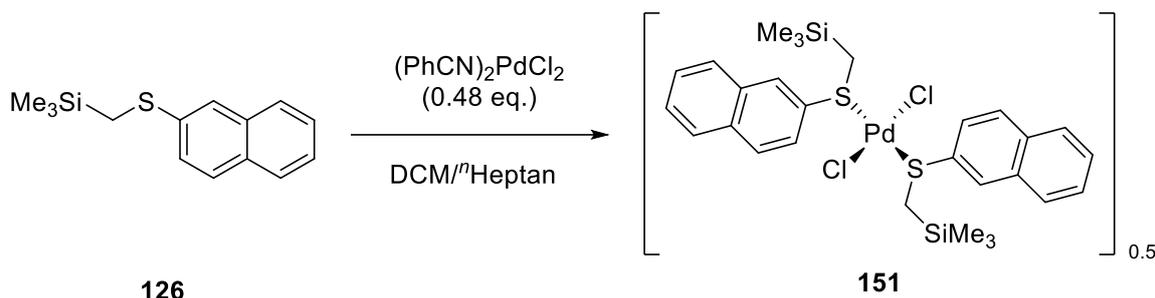
Methyltris[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (**129**, 100.5 mg, 0.179 mmol, 1.00 eq.) und Quecksilber(II)-bromid (142.5 mg, 0.395 mmol, 2.21 eq.) wurden in 5 mL Toluol suspendiert. Die Suspension wurde für ca. 1 Stunde zum Rückfluss erhitzt, wobei alle festen Bestandteile vollständig gelöst werden konnten. Anschließend wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Komplex **150** konnte in Form von farblosen Blöcken erhalten werden.

**X-Ray**

B2202; kristallisiert aus Toluol bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.9

## 7.3.9.2 Palladium(II)-chlorid Komplexe 151–153

WJ-X95



Bis(benzonitril)palladiumdichlorid (72.0 mg, 0.188 mmol, 1.0 eq.) wurde in 1 mL Dichlormethan gelöst. Zur Lösung wurde Trimethyl[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (**126**, 98.4 mg, 0.399 mmol, 2.1 eq.) zugegeben und mit 0.5 mL Dichlormethan nachgespült. Die Lösung wurde für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach ca. 15 Minuten ein weißer feiner Feststoff entstanden war. Nach Ablauf der Zeit wurden weitere 4.5 mL Dichlormethan zugegeben, um so den Feststoff wieder in Lösung zu bringen. Die klare Lösung wurde mit 3.0 mL *n*Heptan überschichtet und über Nacht bei Raumtemperatur gelagert. Komplex **151** konnte als orangefarbene Nadeln erhalten werden.

**X-Ray**

B2231; kristallisiert aus DCM/*n*Heptan bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.8.

<sup>1</sup>H-NMR (27 °C)

(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 0.08 (s, 18 H; 6× SiCH<sub>3</sub>), 7.49–7.55 (m, 4 H; C<sub>arom.</sub>H), 7.79–7.82 (m, 6 H; C<sub>arom.</sub>H), 7.88–7.90 (m, 2 H; C<sub>arom.</sub>H), 8.21 (m, 2 H; C<sub>arom.</sub>H) ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (–31 °C)

(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = –0.03 (s, 18 H; 6× SiCH<sub>3</sub> Diastereomer 1), –0.02 (s, 18 H; 6× SiCH<sub>3</sub> Diastereomer 2), 2.23 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.84 Hz, 2 H; 2× SiCHHS Diastereomer 1), 2.32 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.45 Hz, 2 H; 2× SiCHHS Diastereomer 2), 2.68 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.33 Hz, 2 H; 2× SiCHHS Diastereomer 2), 2.81 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.08 Hz, 2 H; 2× SiCHHS Diastereomer 1), 7.51–7.57, 7.81–7.90, 8.17 (je m, insgesamt 28 H; C<sub>arom.</sub>H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (27 °C)

(151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = –1.2 (s; SiCH<sub>3</sub>), 22.8 (s; SiCH<sub>2</sub>S), 126.9, 127.0, 127.3, 127.9, 128.2, 129.1, 129.8, 130.7, 133.2, 133.4 (je s; C<sub>arom.</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (–31 °C)

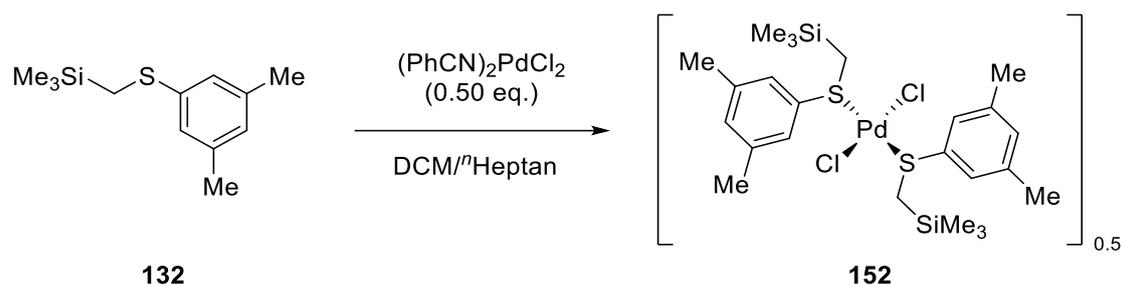
(101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = –1.3 (s; SiCH<sub>3</sub>), 126.9, 127.8, 128.0, 132.8 (je s; C<sub>arom.</sub>) ppm.

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (27 °C)

(119 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 24.3 (s; Si) ppm.

Intern referenziert auf Tetramethylsilan.

WJ-X240



Bis(benzonitril)palladiumdichlorid (85.0 mg, 0.222 mmol, 0.50 eq.) wurde in 1.5 mL Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde zu {[(3,5-Dimethylphenyl)thio]methyl}trimethylsilan (**132**, 100.2 mg, 0.446 mmol, 1.0 eq.) in ungelöster Form gegeben. Die so entstandene Reaktionslösung wurde daraufhin für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurden keine festen Bestandteile beobachtet. Der Rührkern wurde entfernt und die Reaktionslösung mit 3.0 mL *n*-Heptan überschichtet. Lagern über Nacht bei Raumtemperatur führte zum Vermischen beider Phasen ohne Bildung von festen Bestandteilen oder gar Kristallen. Daher wurde das Lösungsmittelgemisch langsam über den Verlauf von 2 Tagen eingeeengt bis tiefrote Kristalle erhalten wurden. Komplex **152** konnte als orangefarbene, zusammengelagerte Plättchen erhalten werden.

**X-Ray**

B2746; kristallisiert aus DCM/*n*-Heptan bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.8.

<sup>1</sup>H-NMR (25 °C)

(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 0.11 (s, 18 H; 6 × SiCH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 12 H; 4 × CH<sub>3</sub>), 6.98 (br. s, 2 H; 2 × C<sub>para</sub>H), 7.40 (br. s, 4 H; 4 × C<sub>ortho</sub>H) ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (-31 °C)

(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 0.01 (s, 18 H; 6 × SiCH<sub>3</sub> Diastereomer 1), 0.06 (s, 18 H; 6 × SiCH<sub>3</sub> Diastereomer 2), 2.05 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.20 Hz, 2 H; SiCHHS Diastereomer 1), 2.16 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.20 Hz, 2 H; SiCHHS Diastereomer 2), 2.31 (s, 24 H; 8 × CH<sub>3</sub>), 2.56 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.57 Hz, 2 H; SiCHHS Diastereomer 2), 2.72 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.20 Hz, 2 H; SiCHHS Diastereomer 1), 6.99 (s, 4 H; 4 × C<sub>para</sub>H), 7.37 (s, 8 H; 8 × C<sub>ortho</sub>H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C)

(101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = -1.2 (s; SiCH<sub>3</sub>), 21.2 (s; CH<sub>3</sub>), 22.9 (s; SiCH<sub>2</sub>), 128.0 (s; C<sub>ortho</sub>H), 131.4 (s; C<sub>para</sub>H), 133.1 (s; C<sub>ipso</sub>), 138.9 (s; C<sub>meta</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (-31 °C)

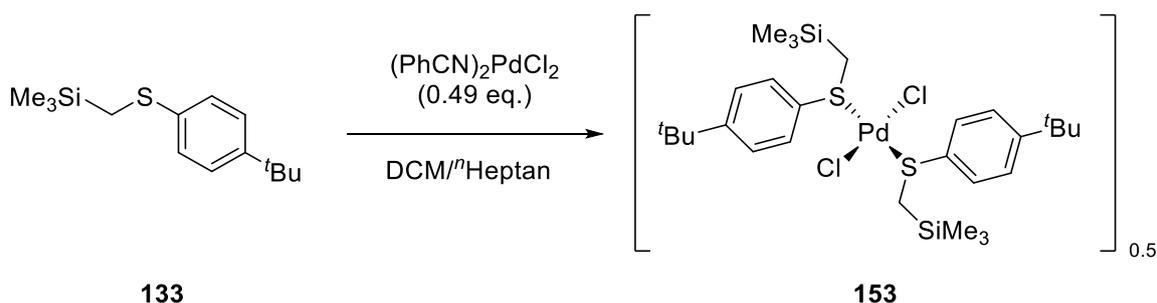
(101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = -1.3 (s; SiCH<sub>3</sub>), 21.3 (s; CH<sub>3</sub>), 21.9 (s; SiCH<sub>2</sub>S Diastereomer 1), 22.3 (s; SiCH<sub>2</sub>S Diastereomer 2), 127.5 (s; C<sub>ortho</sub>H Diastereomer 1), 127.8 (s; C<sub>ortho</sub>H Diastereomer 2), 131.4 (s; C<sub>para</sub>H Diastereomer 1), 131.5 (s; C<sub>para</sub>H Diastereomer 2), 132.0 (s; C<sub>ipso</sub> Diastereomer 1), 132.3 (s; C<sub>ipso</sub> Diastereomer 2), 138.9 (s; C<sub>meta</sub>) ppm.

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (25 °C)

(80 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 24.1 (s; Si) ppm.

Intern referenziert auf Tetramethylsilan.

WJ-X241



Bis(benzonitril)palladiumdichlorid (71.5 mg, 0.186 mmol, 0.49 eq.) wurde in 1.5 mL Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde zu {[4-*t*Butyl]phenylthio]methyl}trimethylsilan (**133**, 95.1 mg, 0.377 mmol, 1.0 eq.) in ungelöster Form gegeben. Die so entstandene Reaktionslösung wurde daraufhin für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurden keine festen Bestandteile beobachtet. Der Rührkern wurde entfernt und die Reaktionslösung mit 3.0 mL *n*-Heptan überschichtet. Lagern über Nacht bei Raumtemperatur führte zum Vermischen beider Phasen ohne Bildung von festen Bestandteilen oder gar Kristallen. Daher wurde das Lösungsmittelgemisch langsam über den Verlauf von 2 Tagen eingeeengt. Durch kratzen an der Glaswand mit einem Glasstab und anschließendem lagern über Nacht bei Raumtemperatur konnten tiefrote Kristalle erhalten werden. Komplex **153** konnte als orangefarbene Blöcke erhalten werden.

**X-Ray**

B2807; kristallisiert aus DCM/*n*-Heptan bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.8.

<sup>1</sup>H-NMR (27 °C)

(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 0.06 (s, 18 H; 6× SiCH<sub>3</sub>), 1.30 (s, 18 H; 2× C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.35–7.37 und 7.70–7.72 (je m, je 4 H; 4× C<sub>ortho,meta</sub>H) ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (–31 °C)

(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = –0.04 (s, 18 H; 6× SiCH<sub>3</sub> Diastereomer 1), 0.01 (s, 18 H; 6× SiCH<sub>3</sub> Diastereomer 2), 1.27 (s, 36 H; 4× C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.07 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.08 Hz, 2 H; SiCHHS Diastereomer 1), 2.19 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.69 Hz, 2 H; SiCHHS Diastereomer 2), 2.58 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.57 Hz, 2 H; SiCHHS Diastereomer 2), 2.75 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.20 Hz, 2 H; SiCHHS Diastereomer 1), 7.32–7.38 und 7.66 (je m, je 8 H, 8× C<sub>ortho,meta</sub>H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (27 °C)

(151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = –1.3 (s; SiCH<sub>3</sub>), 22.9 (s; SiCH<sub>2</sub>S), 31.1 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.8 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 126.3 (s; C<sub>meta</sub>H), 130.0 (s; C<sub>ipso</sub>), 130.1 (s; C<sub>ortho</sub>H), 153.0 (s; C<sub>para</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (–31 °C)

(101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = –1.4 (s; SiCH<sub>3</sub>), 21.7 (s; SiCH<sub>2</sub>S Diastereomer 1), 22.0 (s; SiCH<sub>2</sub>S Diastereomer 2), 31.0 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.8 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 126.4, 129.4, 129.8 (je s; C<sub>arom.</sub>) ppm.

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (26 °C)

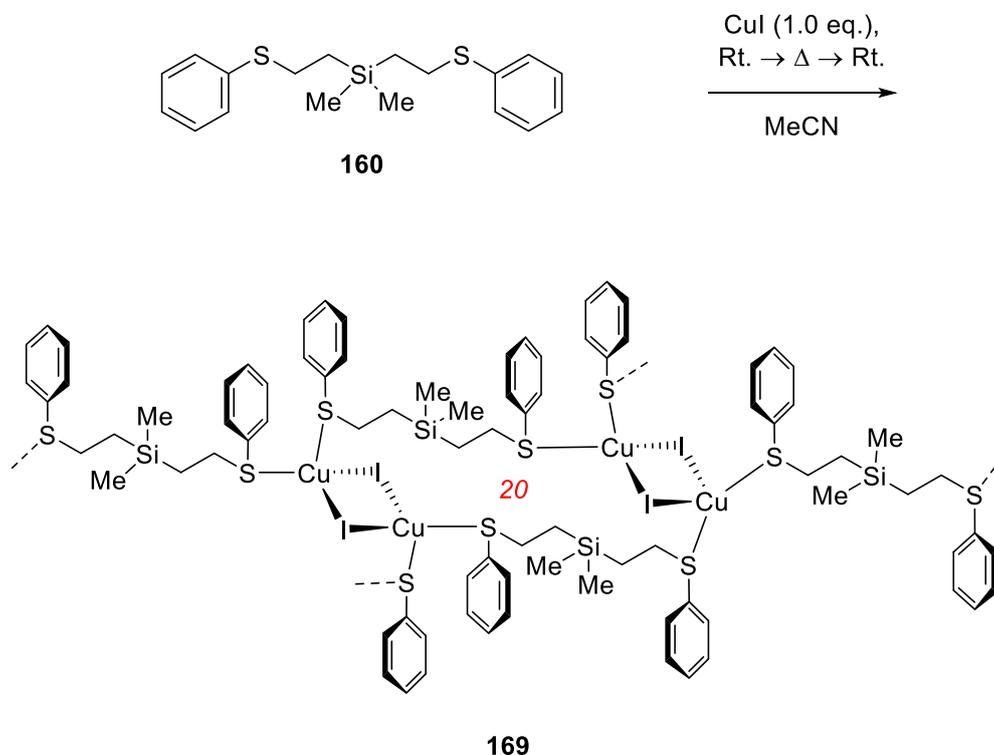
(119 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 24.1 (s; Si) ppm.

Intern referenziert auf Tetramethylsilan.

### 7.3.10 Kupfer(I)-halogenid Koordinationspolymere mit $\beta$ -Silylthioether Liganden - dimere $[\text{Cu}_2-(\mu_2\text{-X})_2]$ Einheiten

#### 7.3.10.1 1D-Koordinationspolymer 169

WJ-X189-AO



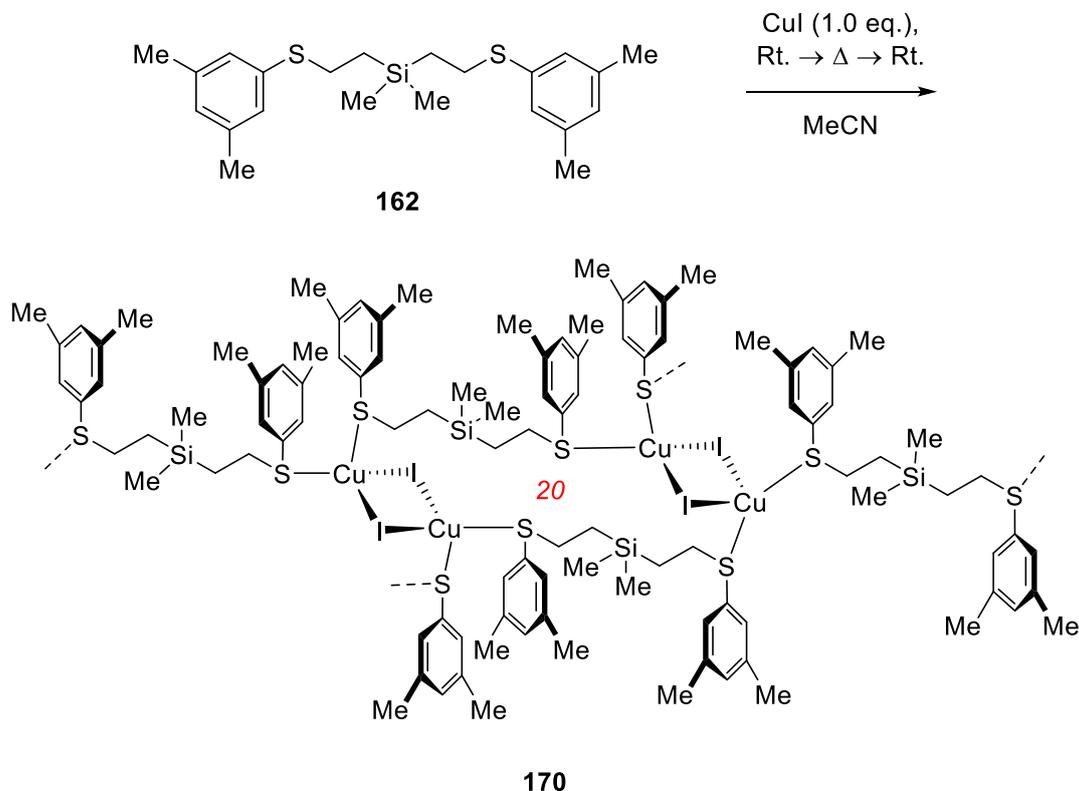
Zu einer Lösung von Dimethylbis[2-(thiophenyl)ethyl]silan (**160**, 100 mg, 0.301 mmol, 1.00 eq.) in 3.0 mL Acetonitril wurde bei Raumtemperatur Kupfer(I)-iodid (57 mg, 0.299 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben. Die Lösung wurde über Nacht gerührt, wobei sich ein weißer Feststoff bildete. Der Feststoff wurde durch Erhitzen bis zum Reflux vollständig aufgelöst. Durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnte Koordinationspolymer **169** als farblose Kristalle erhalten werden.

#### X-Ray

B2811; im Rahmen dieser Arbeit reproduziert, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.10.

7.3.10.2 1D-Koordinationspolymer 170

WJ-X242



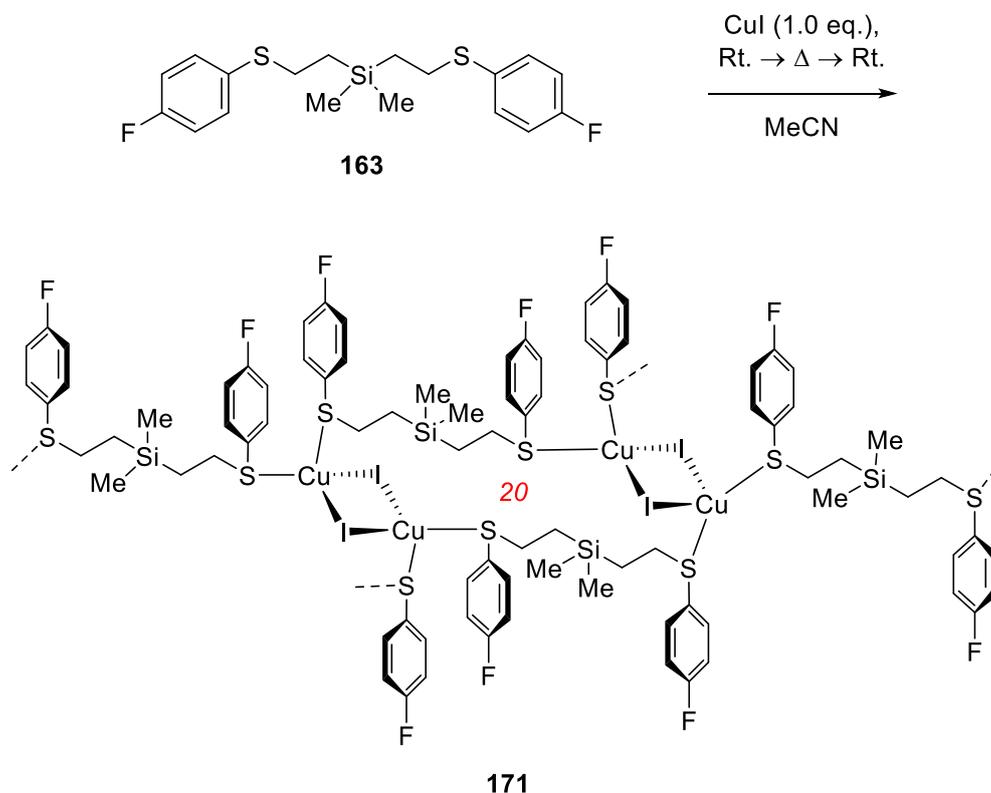
Zu einer Lösung von Bis{2-[thio(3,5-dimethylphenyl)]ethyl}dimethylsilan (**162**, 99.9 mg, 0.257 mmol, 1.00 eq.) in 3.0 mL Acetonitril wurde bei Raumtemperatur Kupfer(I)-iodid (49.7 mg, 0.261 mmol, 1.02 eq.) hinzugegeben. Die Lösung wurde über Nacht gerührt, wobei sich ein weißer Feststoff bildete. Der Feststoff wurde durch Erhitzen bis zum Reflux und einer Zugabe von zusätzlich 1.0 mL Acetonitril vollständig aufgelöst. Durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnte Koordinationspolymer **170** als farblose Kristalle erhalten werden.

**X-Ray**

B2763; kristallisiert aus MeCN bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.10.

## 7.3.10.3 1D-Koordinationspolymer 171

WJ-X197-AO



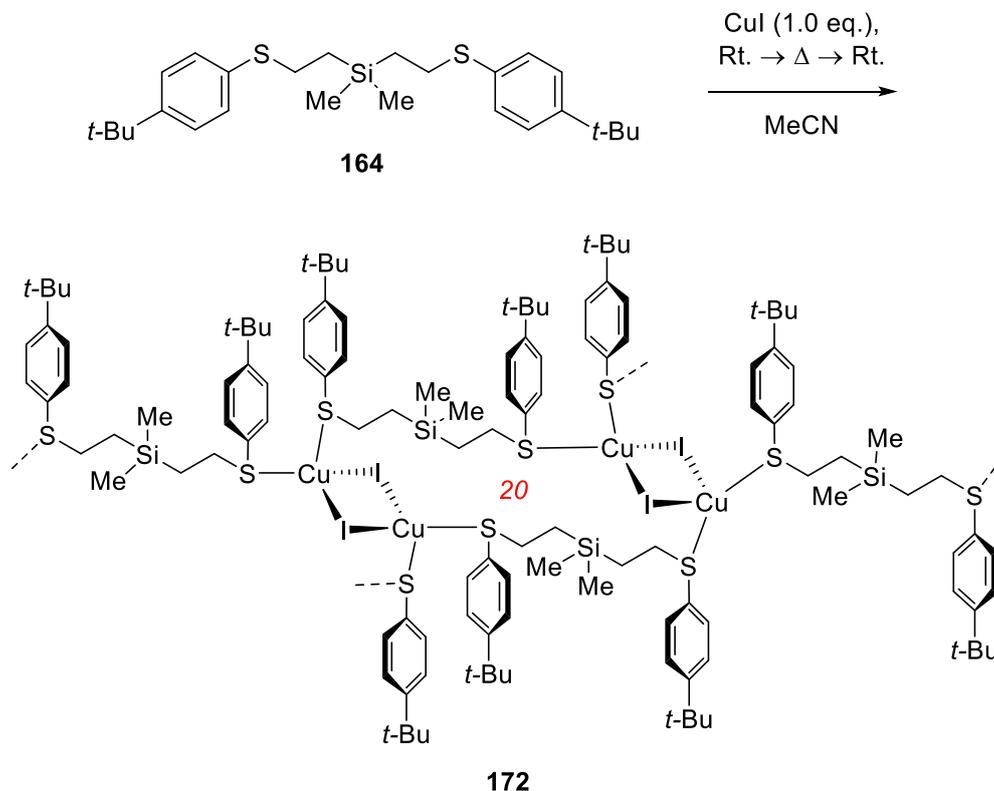
Zu einer Lösung von Bis{2-[thio(4-fluorphenyl)]ethyl}dimethylsilan (**163**, 0.100 g, 0.271 mmol, 1.00 eq.) in 3.0 mL Acetonitril wurde bei Raumtemperatur Kupfer(I)-iodid (0.052 g, 0.273 mmol, 1.01 eq.) hinzugegeben. Die Lösung wurde über Nacht gerührt, wobei sich ein weißer Feststoff bildete. Der Feststoff wurde durch Erhitzen bis zum Reflux und einer Zugabe von 1.0 mL Acetonitril vollständig aufgelöst. Durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnte Koordinationspolymer **171** als farblose Kristalle erhalten werden.

**X-Ray**

B2616; kristallisiert aus MeCN bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.10.

## 7.3.10.4 1D-Koordinationspolymer 172

WJ-X204-AO



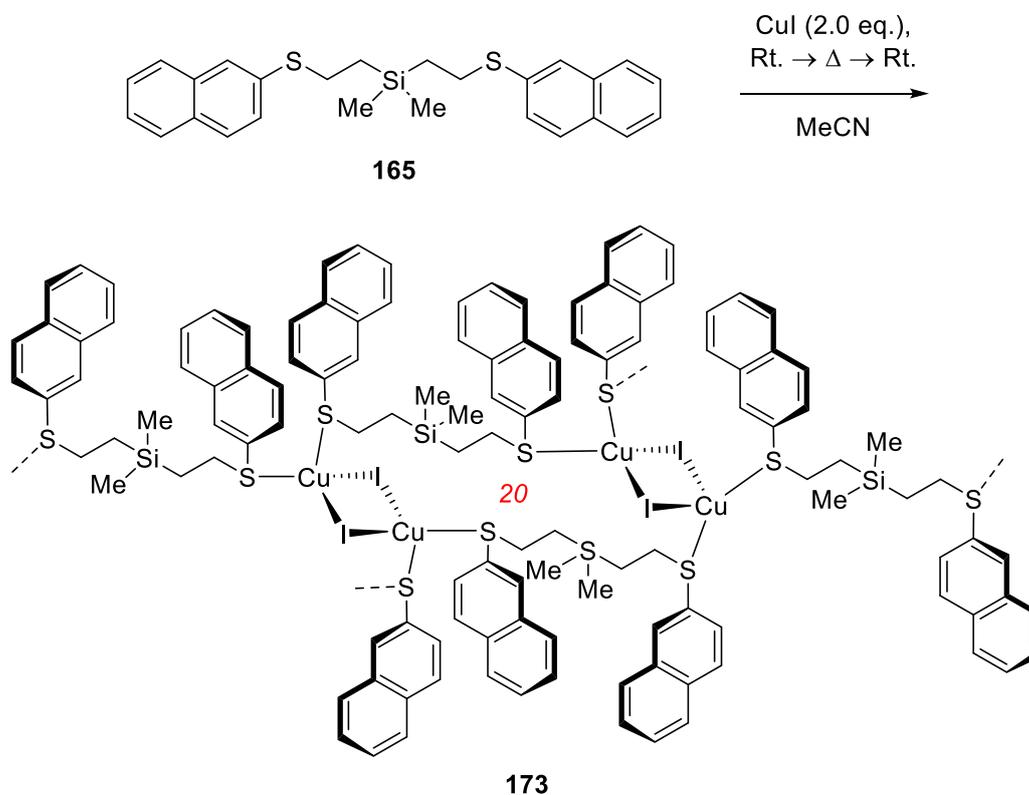
Zu einer Lösung von Bis{2-[thio-4-(*t*-butyl)phenyl]ethyl}dimethylsilan (**164**, 0.100 g, 0.225 mmol, 1.00 eq.) in 3.0 mL Acetonitril wurde bei Raumtemperatur Kupfer(I)-iodid (0.043 g, 0.226 mmol, 1.00 eq.) hinzugegeben. Die Lösung wurde über Nacht gerührt, wobei sich ein weißer Feststoff bildete. Der Feststoff wurde durch Erhitzen bis zum Reflux vollständig aufgelöst. Durch Abkühlen auf Raumtemperatur konnte Koordinationspolymer **172** als farblose Kristalle erhalten werden.

**X-Ray**

B2634; kristallisiert aus MeCN bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.10..

## 7.3.10.5 1D-Koordinationspolymer 173

WJ-X229



Zu einer Lösung von Dimethylbis[2-(thionaphth-2-yl)ethyl]silan (**165**, 101.2 mg, 0.234 mmol, 1.00 eq.) in 3.0 mL Acetonitril wurde bei Raumtemperatur Kupfer(I)-iodid (89.7 mg, 0.471 mmol, 2.01 eq.) hinzugegeben. Die Lösung wurde über Nacht gerührt, wobei sich ein weißer Feststoff bildete. Der Feststoff wurde durch Erhitzen bis zum Reflux und einer schrittweisen Zugabe von insgesamt 17 mL Acetonitril vollständig aufgelöst. Durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnte Koordinationspolymer **173** als farblose Kristalle erhalten werden.

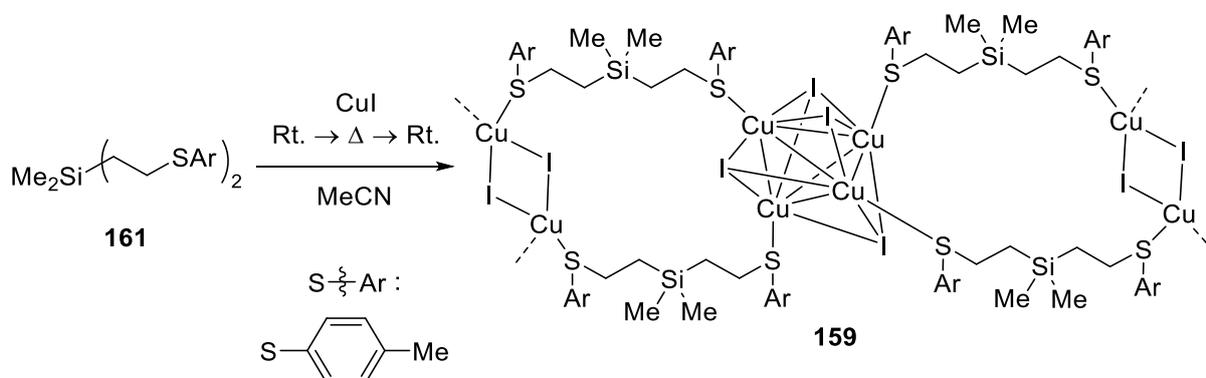
**X-Ray**

B27o8; kristallisiert aus MeCN bei Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.10.

## 7.3.11 Lumineszente Kupfer(I)-halogenid Koordinationspolymere

## 7.3.11.1 1D-Koordinationspolymer 159

WJ-X196-AO



Zu einer Lösung von Dimethylbis[2-(*p*-tolylthio)ethyl]silan (**161**, 0.100 g, 0.277 mmol, 1.00 eq.) in 3.0 mL Acetonitril wurde bei Raumtemperatur Kupfer(I)-iodid (0.106 g, 0.557 mmol, 2.01 eq.) hinzugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein weißer Feststoff bildete. Durch Erhitzen bis zum Reflux und einer Zugabe von zusätzlichen 8.0 mL Acetonitril wurden alle festen Bestandteile vollständig aufgelöst. Durch langsames Abkühlen auf Raumtemperatur konnte das Koordinationspolymer **159** als farblose Kristalle, welche durch Bestrahlung mit UV-Strahlung gelb lumineszieren. Stoffmengenverhältnisse von 0.9:1 und 1:1 (Ligand:CuI) führten ebenfalls zur Bildung von Koordinationspolymer **159**. Die Bildung scheint somit Stoffmengenunabhängig zu sein.

**Elementaranalyse**    Berechnet ( $[\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{Cu}_3\text{I}_3\text{S}_4\text{Si}_2]_n$ ) 37.17% C, 4.37% H;  
 gefunden 37.3% C, 4.4% H.

**X-Ray**

100 K Messung

B2620; im Rahmen dieser Arbeit reproduziert. Kristallisiert aus MeCN beim Abkühlen auf Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.11.

**X-Ray**

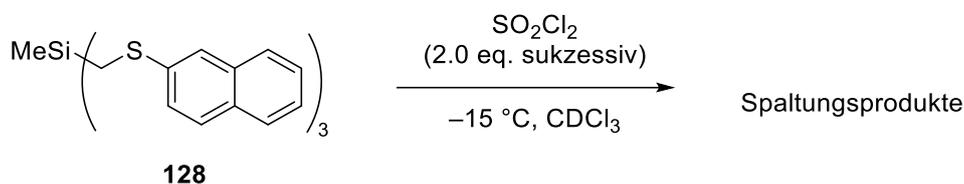
Temp.-abhängig, 100-310 K,  
 in 30 K Schritten

B2624; kristallisiert aus MeCN beim Abkühlen auf Raumtemperatur, kristallographische Daten s. Abschnitt 8.3.11.1.



## 7.4 Andere experimentelle Arbeiten

### 7.4.1 Element-Kohlenstoff-Bindungsspaltung durch Sulfurylchlorid – NMR-Titration

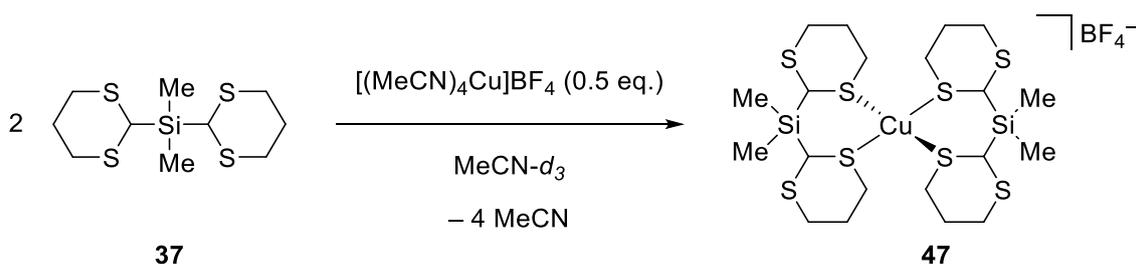


Von einer Lösung von Methyltris[(naphth-2-ylthio)methyl]silan (**128**, 20.2 mg, 35.9  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) in Chloroform-*d* wurde ein Referenz- $^1\text{H}$ -NMR bei  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen. Gemäß Tabelle 7-1 wurde Sulfurylchlorid schrittweise bei  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  zugegeben. Zur Durchmischung wurde das NMR-Röhrchen geschüttelt. Nach jedem Wiedereinführen der Probe wurde die Messkammer auf  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  temperiert. Nach Erreichen der eingestellten Temperatur wurde 10 Minuten gewartet, um sicherzustellen, dass die Probe die eingestellte Temperatur angenommen hat. Nach jeder Zugabe wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen bis insgesamt 2.0 eq. Sulfurylchlorid zugegeben worden sind.

**Tabelle 7-1:** Gestaffelte Zugabe von Sulfurylchlorid für die Untersuchung der Si-C-Bindungsspaltung.

Eq. ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ )	$V_{\text{Zugabe}}(\text{SO}_2\text{Cl}_2)$ [ $\mu\text{L}$ ]	$V_{\text{Gesamt}}(\text{SO}_2\text{Cl}_2)$ [ $\mu\text{L}$ ]	$n(\text{SO}_2\text{Cl}_2)$ [ $\mu\text{mol}$ ]
0.00	0.00	0.00	0.00
0.50	1.45	1.45	17.94
0.75	0.73	2.18	26.92
0.90	0.44	2.61	32.30
1.00	0.29	2.90	35.89
1.10	0.29	3.19	39.48
1.50	1.16	4.35	53.83
1.90	1.16	5.51	68.19
2.00	0.29	5.80	71.77

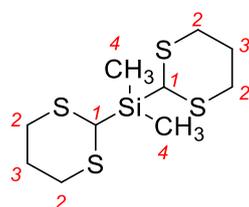
## 7.4.2 NMR-Komplexierungs Experimente



Es wurden die folgenden drei Lösungen hergestellt und anschließend mit multinuklearer NMR-Spektroskopie untersucht:

1. Teterakis(acetonitril)kupfer(I)-tetrafluoroborat (**48**, 18.8 mg) und Hexafluorbenzol (**49**, 10  $\mu\text{L}$ ) in 1.0 mL Acetonitril- $d_3$ ,
2. Teterakis(acetonitril)kupfer(I)-tetrafluoroborat (**48**, 16.1 mg, 51.2  $\mu\text{mol}$ , 0.5 eq.), Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, 30.7 mg, 103.5  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.), Hexafluorbenzol (**49**, 10  $\mu\text{L}$ ) und Tetramethylsilan (**50**, ca. 15  $\mu\text{L}^{\text{a}}$ ) in 1.0 mL Acetonitril- $d_3$ ,
3. Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, 23.7 mg) und Tetramethylsilan (**50**, ca. 15  $\mu\text{L}^{\text{b}}$ ) in 1.0 mL Acetonitril- $d_3$ .

Für Lösung 1 wurden  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$  und  $^{63}\text{Cu}\{^1\text{H}\}$ -Spektren, sowie ein  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC Spektrum aufgenommen. Für Lösung 2 wurden  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  und  $^{63}\text{Cu}\{^1\text{H}\}$ -Spektren, sowie ein  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC Spektrum aufgenommen. Für Lösung 3 wurden  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  und  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Spektren, sowie ein  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC Spektrum aufgenommen.


**37**

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}_4\text{Si}$   
290.60  $\text{g mol}^{-1}$

**$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{MeCN-}d_3$ )  $\delta = 0.25$  (s, 6 H;  $2 \times \text{C}^4\text{H}_3$ ), 1.82–1.92 (m;  $2 \times \text{C}^3\text{HH}$ ), <sup>b</sup> 2.08–2.12 (m;  $2 \times \text{C}^3\text{HH}$ ), <sup>uu</sup> 2.69–2.74 (m, 4 H;  $4 \times \text{C}^2\text{HH}$ ), 2.88–2.95 (m, 4 H;  $4 \times \text{C}^2\text{HH}$ ), 3.98 (s, 2 H;  $\text{C}^1\text{H}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (101 MHz,  $\text{MeCN-}d_3$ )  $\delta = -6.2$  (s;  $\text{C}^4$ ), 27.1 (s;  $\text{C}^3$ ), 31.5 (s;  $\text{C}^2$ ), 32.1 (s;  $\text{C}^1$ ) ppm.

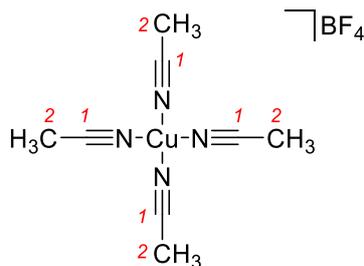
**$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (80 MHz,  $\text{MeCN-}d_3$ )  $\delta = 4.1$  (s; Si) ppm.

Intern referenziert auf Tetramethylsilan.

<sup>a</sup> Auf Grund der Flüchtigkeit von  $\text{SiMe}_4$  konnte keine definierte Menge zugeben werden. Durch Eintauchen mit einer Glaspipette und anschließender Zugabe der durch die Kapillarkraft aufgenommenen Menge wurde das Volumen bestimmt.

<sup>b</sup> Die Multipletts der Protonen am  $\text{C}^3$ -Kohlenstoff überlagern mit dem Acetonitril- $d_3$  und dem enthaltenen Wasser. Daher konnten keine sinnvollen Integrale bestimmt werden.

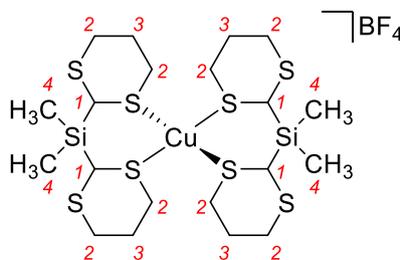
## Experimentelles



**48**

$C_8H_{12}BCuF_4N_4$   
314.56 g mol<sup>-1</sup>

- <sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = 1.96$  (s; C<sup>2</sup>H<sub>3</sub>) ppm.<sup>a</sup>
- <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = 1.8$  (s; C<sup>2</sup>H<sub>3</sub>), 118.4 (br s.; C<sup>1</sup>)<sup>b</sup> ppm.
- <sup>19</sup>F-NMR** (377 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = -150.24$  (s, 1 F; BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), -150.29 (s, 3 F; BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) ppm.  
Intern referenziert auf Hexafluorobenzol.
- <sup>63</sup>Cu{<sup>1</sup>H}-NMR** (106 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = -2.33$  (br. s; Cu) ppm.



**47**

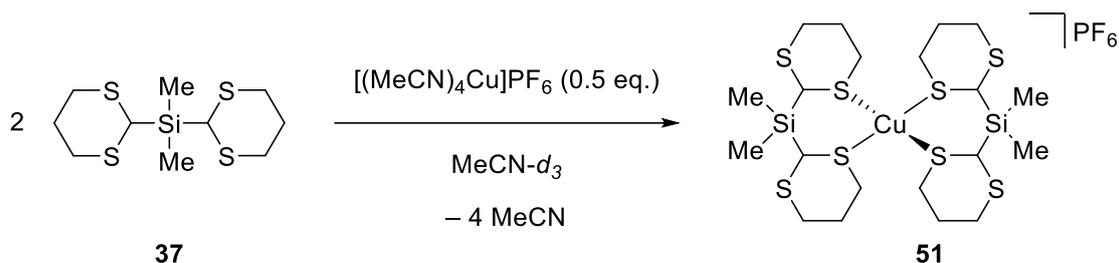
$C_{20}H_{40}BCuF_4S_8Si_2$   
741.98 g mol<sup>-1</sup>

- <sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = 0.27$  (s, 12 H; 4× C<sup>4</sup>H<sub>3</sub>), 1.97–2.05 (m, 4 H; 4× C<sup>3</sup>HH),<sup>c</sup> 2.15–2.23 (m, 4 H; 4× C<sup>3</sup>HH), 2.85–2.91 (m, 8 H; 8× C<sup>2</sup>HH), 3.01–3.09 (m, 8 H; 8× C<sup>3</sup>HH), 4.08 (s, 4 H; 4× C<sup>1</sup>H) ppm.
- <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = -6.0$  (s; C<sup>4</sup>), 26.6 (s; C<sup>3</sup>), 32.7 (s; C<sup>2</sup>), 34.1 (s; C<sup>1</sup>) ppm.
- <sup>19</sup>F-NMR** (377 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = -150.24$  (s, 1 F; BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), -150.29 (s, 3 F; BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) ppm.  
Intern referenziert auf Hexafluorobenzol.
- <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR** (80 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = 4.5$  (s; Si) ppm.  
Intern referenziert auf Tetramethylsilan
- <sup>63</sup>Cu{<sup>1</sup>H}-NMR** (106 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta = 50$ –100 (Cu) ppm.  
Das Signal ist sehr breit und wenig intensiv, daher konnte nur ein Bereich angegeben werden.

<sup>a</sup> Da das Signal das Solvens-Signal überschneidet ist eine Integration nicht sinnvoll.

<sup>b</sup> Das Signal fällt mit dem Solvens-Signal zusammen und bildet ein breites Singulett.

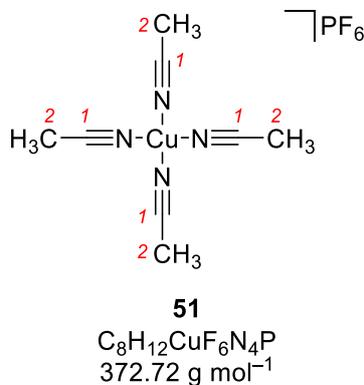
<sup>c</sup> Die Mutlipletts der Protonen am C<sup>3</sup>-Kohlenstoff überlagern mit dem Acetonitril-*d*<sub>3</sub>. Daher konnten keine sinnvollen Integrale bestimmt werden.



Es wurden die folgenden drei Lösungen hergestellt und anschließend mit multinuklearer NMR-Spektroskopie untersucht:

1. Teterakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat (**52**, 20.7 mg) und Hexafluorbenzol (**49**, 10  $\mu\text{L}$ ) in 1.0 mL Acetonitril- $d_3$ ,
2. Teterakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat (**52**, 20.9 mg, 56.1  $\mu\text{mol}$ , 0.5 eq.), Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, 31.5 mg, 106.2  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.), Hexafluorbenzol (**49**, 10  $\mu\text{L}$ ) und Tetramethylsilan (**50**, ca. 15  $\mu\text{L}$ <sup>a</sup>) in 1.0 mL Acetonitril- $d_3$ ,
3. Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (**37**, 23.7 mg) und Tetramethylsilan (**50**, ca. 15  $\mu\text{L}$ ) in 1.0 mL Acetonitril- $d_3$ .

Für Lösung 1 wurden  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$  und  $^{63}\text{Cu}\{^1\text{H}\}$ -Spektren, sowie ein  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC Spektrum aufgenommen. Für Lösung 2 wurden  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$  und  $^{63}\text{Cu}\{^1\text{H}\}$ -Spektren, sowie ein  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC Spektrum aufgenommen. Für Lösung 3 wurden  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  und  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -Spektren, sowie ein  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HSQC-Spektrum aufgenommen.

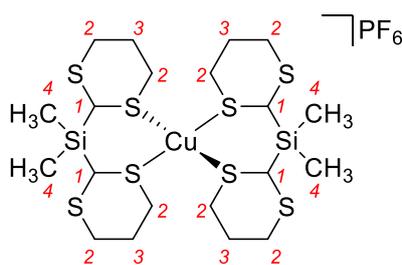


- $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz, MeCN- $d_3$ )  $\delta = 1.96$  (s;  $\text{C}^2\text{H}_3$ ),<sup>b</sup> ppm.  
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, MeCN- $d_3$ )  $\delta = 1.8$  (s;  $\text{C}^2\text{H}_3$ ), 118.3 (br s.;  $\text{C}^1$ )<sup>c</sup> ppm.  
 $^{19}\text{F}$ -NMR (377 MHz, MeCN- $d_3$ )  $\delta = -71.36$  (d,  $J_{\text{F-P}} = 706 \text{ Hz}$ ;  $\text{PF}_6^-$ ) ppm.  
 Intern referenziert auf Hexafluorbenzol.  
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, MeCN- $d_3$ )  $\delta = -144.64$  (sept.,  $J_{\text{P-F}} = 706 \text{ Hz}$ ;  $\text{PF}_6^-$ ) ppm.  
 $^{63}\text{Cu}\{^1\text{H}\}$ -NMR (106 MHz, MeCN- $d_3$ )  $\delta = -2.24$  (br. s;  $\text{Cu}$ ) ppm.

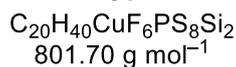
<sup>a</sup> Auf Grund der Flüchtigkeit von  $\text{SiMe}_4$  konnte keine definierte Menge zugeben werden. Durch Eintauchen mit einer Glaspipette und anschließender Zugabe der durch die Kapillarkraft aufgenommenen Menge wurde das Volumen bemessen.

<sup>b</sup> Da das Signal das Solvens-Signal überlagert wird, ist eine Integration nicht sinnvoll.

<sup>c</sup> Das Signal fällt mit dem Solvens-Signal zusammen und bildet ein breites Singulett.



51

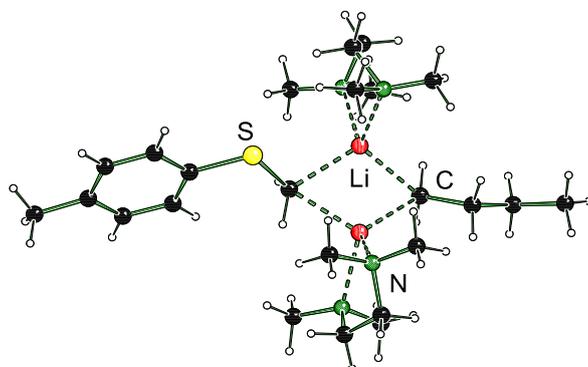


- <sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta$  = 0.27 (s, 12 H; 4× C<sup>4</sup>H<sub>3</sub>), 1.98–2.06 (m, 4 H; 4× C<sup>3</sup>HH), 2.14–2.21 (m, 4 H; 4× C<sup>3</sup>HH), 2.86–2.92 (m, 8 H; 8× C<sup>2</sup>HH), 3.02–3.09 (m, 8 H; 8× C<sup>2</sup>HH), 4.08 (s, 4 H; C<sup>1</sup>H) ppm.
- <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (101 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta$  = -6.1 (s; C<sup>4</sup>H<sub>3</sub>), 26.5 (s; C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 32.7 (s; C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 34.3 (s; C<sup>1</sup>H) ppm.
- <sup>19</sup>F-NMR** (377 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta$  = -71.36 (d, <sup>1</sup>J<sub>F-P</sub> = 706 Hz, 6 F; PF<sub>6</sub>) ppm.  
Intern referenziert auf Hexafluorobenzol.
- <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR** (80 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta$  = 4.5 (s; Si) ppm.  
Intern referenziert auf Tetramethylsilan.
- <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (160 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta$  = -144.6 (s; PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) ppm.
- <sup>63</sup>Cu{<sup>1</sup>H}-NMR** (106 MHz, MeCN-*d*<sub>3</sub>)  $\delta$  = 50–100 (Cu) ppm.  
Das Signal ist sehr breit und wenig intensiv, daher konnte nur ein Bereich angegeben werden.

## 8 Kristallographische Daten

### 8.1 Metallierte Strukturen

#### 8.1.1 $\alpha$ -Deprotonierte Methyl(*p*-tolyl)sulfan-Spezies **119**



**119**  
 $C_{24}H_{50}Li_2N_4S$

**Tabelle 8-1:** Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der metallierten Spezies **119** (B1353).

<b>Empirische Formel</b>	$C_{24}H_{50}Li_2N_4S$
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	440.62
<b>Temperatur / K</b>	100
<b>Kristallsystem</b>	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/n$
<b><i>a</i> / Å</b>	9.5310(8)
<b><i>b</i> / Å</b>	27.536(3)
<b><i>c</i> / Å</b>	11.8290(10)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	90
<b><math>\beta</math> / °</b>	113.251(6)
<b><math>\gamma</math> / °</b>	90
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	2852.3(4)
<b><i>Z</i></b>	4
<b><math>\rho_{\text{calc}}</math> / g cm<sup>-3</sup></b>	1.026
<b>Absorptionskoeffizient <math>\mu</math> / mm<sup>-1</sup></b>	1.103
<b>F(000)</b>	976.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.353 × 0.222 × 0.082
<b>Strahlung</b>	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.54178$ )
<b>2<math>\theta</math>-Bereich für Datensammlung / °</b>	6.42 bis 159.566
<b>Indexbereich</b>	$-12 \leq h \leq 11, -34 \leq k \leq 34, -13 \leq l \leq 15$
<b>Gesammelte Reflexe</b>	31990
<b>Unabhängige Reflexe</b>	6096 [ $R_{\text{int}} = 0.0340, R_{\text{sigma}} = 0.0249$ ]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	6096 / 0 / 375
<b>Goodness-of-fit on <math>F^2</math></b>	1.054
<b>Finale <i>R</i>-Werte [<math>I \geq 2\sigma(I)</math>]</b>	$R_1 = 0.0548, wR_2 = 0.1504$
<b>Finale <i>R</i>-Werte [alle Daten]</b>	$R_1 = 0.0594, wR_2 = 0.1544$
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	0.94/-0.40

## 8.2 Ligand- und Eduktstrukturen

## 8.2.1 Molekülstrukturen im Festkörper von 84, 86 und 67

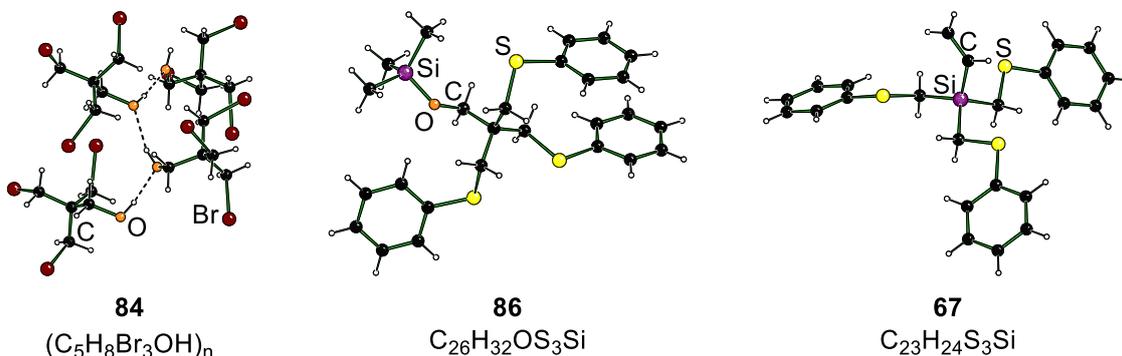


Tabelle 8-2: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von 84, 86 und 67.

	84 C0222	86 B1352	67 B2637
Empirische Formel	$C_{10}H_{18}Br_6O_2$	$C_{26}H_{32}OS_3Si$	$C_{23}H_{24}S_3Si$
Formalgewicht / g mol <sup>-1</sup>	649.70	484.78	424.69
Temperatur / K	100	100	100(2)
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C_2/c$	$P2_1/c$
<i>a</i> / Å	8.7763(2)	27.0415(12)	8.5555(3)
<i>b</i> / Å	9.4409(3)	6.9329(3)	12.0073(4)
<i>c</i> / Å	21.2951(6)	27.7963(14)	21.5609(7)
$\alpha$ / °	96.7620(10)	90	90
$\beta$ / °	92.1980(10)	96.939(2)	93.6117(7)
$\gamma$ / °	90.5520(10)	90	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	1750.69(8)	5173.0(4)	2210.52(13)
<i>Z</i>	4	8	4
$\rho_{calc}$ / g cm <sup>-3</sup>	2.465	1.245	1.276
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	13.753	0.349	0.395
<i>F</i> (000)	1216.0	2064.0	896.0
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.100 × 0.050 × 0.030	0.366 × 0.207 × 0.189	0.206 × 0.177 × 0.121
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\theta$ -Bereich für Datensammlung / °	3.856 bis 56.998	4.482 bis 62.098	3.786 bis 108
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11,$ $-12 \leq k \leq 12,$ $-28 \leq l \leq 28$	$-39 \leq h \leq 39,$ $-10 \leq k \leq 10,$ $-40 \leq l \leq 40$	$-19 \leq h \leq 19,$ $-27 \leq k \leq 27,$ $-49 \leq l \leq 49$
Gesammelte Reflexe	95257	40629	1311449
Unabhängige Reflexe	8887	8253	27335
	$[R_{int} = 0.0549,$ $R_{sigma} = 0.0275]$	$[R_{int} = 0.0353,$ $R_{sigma} = 0.0282]$	$[R_{int} = 0.0484,$ $R_{sigma} = 0.0095]$
Daten / Restraints / Parameter	8887 / 0 / 341	8253 / 0 / 323	27335 / 0 / 246
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.025	1.029	1.061
Finale <i>R</i> -Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0230,$ $wR_2 = 0.0424$	$R_1 = 0.0329,$ $wR_2 = 0.0761$	$R_1 = 0.0360,$ $wR_2 = 0.1015$
Finale <i>R</i> -Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0342,$ $wR_2 = 0.0462$	$R_1 = 0.0435,$ $wR_2 = 0.0826$	$R_1 = 0.0446,$ $wR_2 = 0.1083$
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	0.77/-0.51	0.36/-0.41	1.76/-1.39

## 8.2.2 (Naphth-2-ylthio)methyl-substituierte Silyl-Liganden 126–128

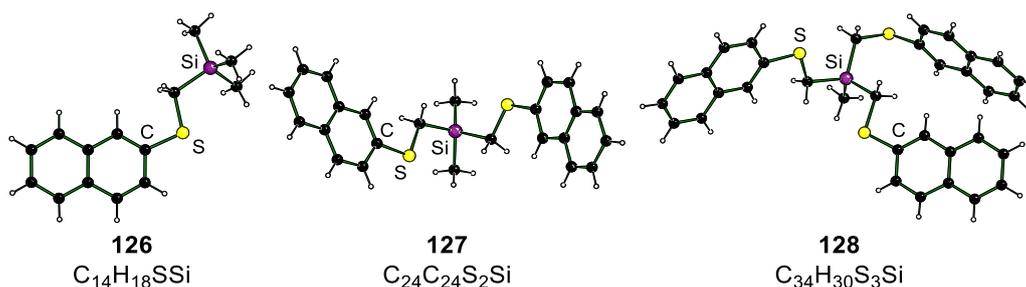


Tabelle 8-3: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von 126–128.

	126 B2209	127 B2222	128 B2163	128 B2192
<b>Empirische Formel</b>	$C_{14}H_{18}SSi$	$C_{24}H_{24}S_2Si$	$C_{34}H_{30}S_3Si$	
<b>Formelgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	246.43	404.64	562.85	
<b>Temperatur / K</b>	100	100	100	
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	monoklin	orthorhombisch	
<b>Raumgruppe</b>	$C_2/c$	$P_2_1/c$	$Pna_2_1$	
<b>a / Å</b>	26.138(9)	15.184(3)	8.0569(6)	8.0363(18)
<b>b / Å</b>	6.1820(12)	6.1895(11)	11.6184(9)	11.580(2)
<b>c / Å</b>	19.840(6)	22.700(3)	30.633(2)	30.575(7)
<b>α / °</b>	90	90	90	90
<b>β / °</b>	120.414(13)	101.813(5)	90	90
<b>γ / °</b>	90	90	90	90
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	2764.6(14)	2088.2(6)	2867.5(4)	2845.3(11)
<b>Z</b>	8	4	4	4
<b>ρ<sub>calc</sub> / g cm<sup>-3</sup></b>	1.184	1.287	1.304	1.314
<b>Absorptionskoeffizient</b>	0.293	0.319	0.323	0.326
<b>μ / mm<sup>-1</sup></b>				
<b>F(000)</b>	1056.0	856.0	1184.0	1184.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	1.27 × 0.076 × 0.066	0.206 × 0.142 × 0.134	1.164 × 0.532 × 0.172	0.712 × 0.364 × 0.122
<b>Strahlung</b>	MoKα (λ = 0.71073)			
<b>2θ-Bereich für Datensammlung / °</b>	4.278 bis 71.996	4.104 bis 55.998	5.312 bis 56.47	3.762 bis 55.998
<b>Indexbereich</b>	-39 ≤ h ≤ 43, -9 ≤ k ≤ 9, -32 ≤ l ≤ 29	-19 ≤ h ≤ 20, -8 ≤ k ≤ 8, -29 ≤ l ≤ 29	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -40 ≤ l ≤ 40	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -40 ≤ l ≤ 40
<b>Gesammelte Reflexe</b>	30944	30948	39498	55786
<b>Unabhängige Reflexe</b>	6473	5032	7089	6857
	[ $R_{int} = 0.0330$ , $R_{sigma} = 0.0320$ ]	[ $R_{int} = 0.0457$ , $R_{sigma} = 0.0415$ ]	[ $R_{int} = 0.0634$ , $R_{sigma} = 0.0384$ ]	[ $R_{int} = 0.0754$ , $R_{sigma} = 0.0445$ ]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	6473 / 0 / 217	5032 / 638 / 355	7089 / 1 / 464	6857 / 1 / 464
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.065	1.060	1.058	1.169
<b>Finale R-Werte [<math>I \geq 2\sigma(I)</math>]</b>	$R_1 = 0.0442$ , $wR_2 = 0.0973$	$R_1 = 0.0739$ , $wR_2 =$ 0.2014	$R_1 = 0.0328$ , $wR_2 = 0.0785$	$R_1 = 0.0497$ , $wR_2 = 0.1074$
<b>Finale R-Werte [alle Daten]</b>	$R_1 = 0.0586$ , $wR_2 = 0.1036$	$R_1 = 0.0905$ , $wR_2 = 0.2170$	$R_1 = 0.0345$ , $wR_2 = 0.0796$	$R_1 = 0.0548$ , $wR_2 = 0.1096$
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	0.60/-0.35	1.23/-0.49	0.36/-0.19	0.55/-0.34
<b>Flack Parameter</b>	-	-	0.45(6)	0.57(11)
<b>Zwillingsgesetz</b>	-	-	(-1 0 0, 0 -1 0, 0 0 -1)	(-1 0 0, 0 -1 0, 0 0 -1)
			BASF [0.45(6)]	BASF [0.57(11)]

## 8.2.3 Verbindungen 118, 130, 133 und 138.

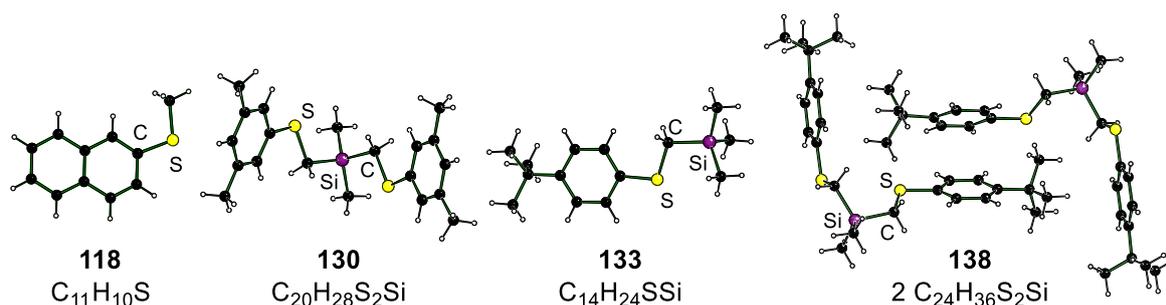


Tabelle 8-4: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von 118, 130, 133 und 138.

	118 B2160	130 B2353	133 B3038	138 B2482
<b>Empirische Formel</b>	$C_{11}H_{10}S$	$C_{20}H_{28}S_2Si$	$C_{14}H_{24}SSi$	$C_{24}H_{36}S_2Si$
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	174.25	360.63	252.48	416.74
<b>Temperatur / K</b>	100	100	100	100
<b>Kristallsystem</b>	orthorhombisch	monoklin	monoklin	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	$Pca2_1$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
<b>a / Å</b>	7.9249(11)	12.4587(7)	12.7622(5)	6.4812(3)
<b>b / Å</b>	6.0561(9)	14.1137(8)	6.4294(2)	43.8273(18)
<b>c / Å</b>	36.891(5)	11.9409(7)	18.7353(6)	16.9848(9)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	90	90	90	90
<b><math>\beta</math> / °</b>	90	102.5670(10)	96.3390(10)	95.741(2)
<b><math>\gamma</math> / °</b>	90	90	90	90
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	1770.5(4)	2049.4(2)	1527.89(9)	4800.4(4)
<b>Z</b>	8	4	4	8
<b><math>\rho_{\text{calc}}</math> / g cm<sup>-3</sup></b>	1.307	1.169	1.098	1.153
<b>Absorptionskoeffizient</b>	0.300	2.874	0.267	0.279
<b><math>\mu</math> / mm<sup>-1</sup></b>				
<b>F(000)</b>	736.0	776.0	552.0	1808.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	$1.533 \times 1.353 \times 0.206$	$0.569 \times 0.239 \times 0.136$	$0.709 \times 0.194 \times 0.127$	$0.606 \times 0.191 \times 0.044$
<b>Strahlung</b>	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.54178$ )		MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	
<b>2<math>\theta</math>-Bereich für Datensammlung / °</b>	4.416 bis 61.162	7.27 bis 158.76	3.68 bis 76.998	3.686 bis 56.882
<b>Indexbereich</b>	$-11 \leq h \leq 11,$ $-8 \leq k \leq 8,$ $-52 \leq l \leq 52$	$-15 \leq h \leq 15,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-15 \leq l \leq 13$	$-22 \leq h \leq 22,$ $-8 \leq k \leq 11,$ $-28 \leq l \leq 32$	$-6 \leq h \leq 8,$ $-58 \leq k \leq 58,$ $-22 \leq l \leq 22$
<b>Gesammelte Reflexe</b>	35533	58456	61835	47672
<b>Unabhängige Reflexe</b>	5424	4411	8493	12031
	[ $R_{\text{int}} = 0.0398,$ $R_{\text{sigma}} = 0.0241$ ]	[ $R_{\text{int}} = 0.0339,$ $R_{\text{sigma}} = 0.0134$ ]	[ $R_{\text{int}} = 0.0386,$ $R_{\text{sigma}} = 0.0252$ ]	[ $R_{\text{int}} = 0.0557,$ $R_{\text{sigma}} = 0.0561$ ]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	5424 / 1 / 220	4411 / 0 / 214	8493 / 0 / 151	12031 / 0 / 535
<b>Goodness-of-fit on <math>F^2</math></b>	1.056	1.029	1.039	1.229
<b>Finale R-Werte [<math>I \geq 2\sigma(I)</math>]</b>	$R_1 = 0.0370,$ $wR_2 = 0.0989$	$R_1 = 0.0289,$ $wR_2 = 0.0787$	$R_1 = 0.0378,$ $wR_2 = 0.0932$	$R_1 = 0.0697,$ $wR_2 = 0.1214$
<b>Finale R-Werte [alle Daten]</b>	$R_1 = 0.0397,$ $wR_2 = 0.1012$	$R_1 = 0.0297,$ $wR_2 = 0.0793$	$R_1 = 0.0521,$ $wR_2 = 0.1022$	$R_1 = 0.0884,$ $wR_2 = 0.1284$
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	0.94/-0.40	0.32/-0.28	0.56/-0.30	0.45/-0.51
<b>Flack Parameter</b>	0.26(11)	-	-	-
<b>Zwillingsgesetz</b>	(-1 0 0, 0 -1 0, 0 0 -1), BASF [0.26(11)]	-	-	-

## 8.3 Komplexstrukturen

## 8.3.1 Kupfer(I)-halogenid Komplexe 40

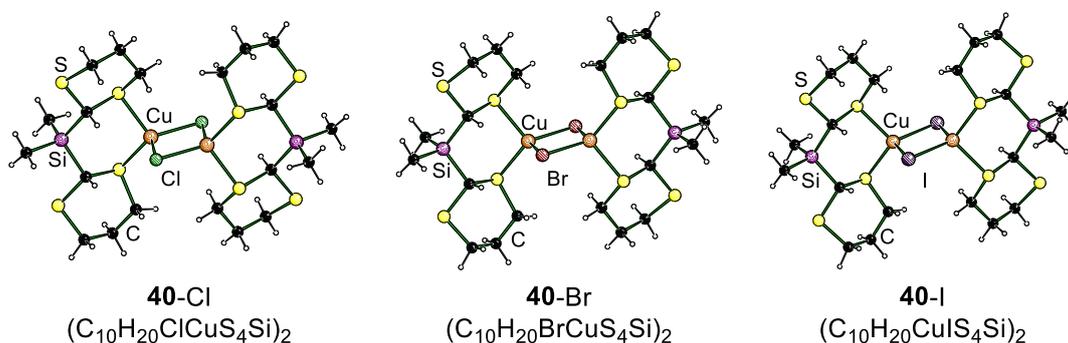


Tabelle 8-5: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerungen der Komplexe 40.

	40-Cl (B1515)	40-Br (B1497)	40-I (B2453)
<b>Empirische Formel</b>	$C_{10}H_{20}ClCuS_4Si$	$C_{10}H_{20}BrCuS_4Si$	$C_{20}H_{40}Cu_2I_2S_8Si_2$
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	395.58	440.04	974.06
<b>Temperatur / K</b>	100	100	100
<b>Kristallsystem</b>	triklin	triklin	triklin
<b>Raumgruppe</b>	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<b>a / Å</b>	6.7048(3)	6.7768(2)	6.9991(5)
<b>b / Å</b>	9.3232(4)	9.4551(3)	9.5570(10)
<b>c / Å</b>	12.8443(5)	12.8347(3)	12.8544(12)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	82.981(2)	83.1960(10)	83.239(4)
<b><math>\beta</math> / °</b>	86.544(2)	86.7960(10)	87.537(3)
<b><math>\gamma</math> / °</b>	88.062(2)	87.7790(10)	86.281(3)
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	795.15(6)	814.89(4)	851.52(13)
<b>Z</b>	2	2	1
<b><math>\rho_{calc}</math> / g cm<sup>-3</sup></b>	1.652	1.793	1.900
<b>Absorptionskoeffizient <math>\mu</math> / mm<sup>-1</sup></b>	2.119	4.355	3.635
<b>F(000)</b>	408.0	444.0	480.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.466 × 0.325 × 0.236	0.138 × 0.108 × 0.107	0.167 × 0.035 × 0.034
<b>Strahlung</b>	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
<b>2<math>\theta</math>-Bereich für Datensammlung / °</b>	4.404 bis 82.412	5.686 bis 67.98	5.644 bis 57.996
<b>Indexbereich</b>	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 15, 0 ≤ l ≤ 20	-9 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 17
<b>Gesammelte Reflexe</b>	109057	6253	17774
<b>Unabhängige Reflexe</b>	10590 [ $R_{int} = 0.0323$ , $R_{sigma} = 0.0170$ ]	6253 [ $R_{int} = 0.0486$ , $R_{sigma} = 0.0566$ ]	4519 [ $R_{int} = 0.0698$ , $R_{sigma} = 0.0641$ ]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	10590 / 0 / 157	6253 / 0 / 156	4519 / 0 / 162
<b>Goodness-of-fit on <math>F^2</math></b>	1.066	1.158	1.069
<b>Finale R-Werte [<math>I \geq 2\sigma(I)</math>]</b>	$R_1 = 0.0200$ , $wR_2 = 0.0460$	$R_1 = 0.0438$ , $wR_2 = 0.0587$	$R_1 = 0.0382$ , $wR_2 = 0.0536$
<b>Finale R-Werte [alle Daten]</b>	$R_1 = 0.0241$ , $wR_2 = 0.0478$	$R_1 = 0.0638$ , $wR_2 = 0.0616$	$R_1 = 0.0599$ , $wR_2 = 0.0600$
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	0.50/-0.47	0.66/-0.69	0.73/-0.86

## 8.3.2 Übergangsmetallkomplexe 46, 47 und 60

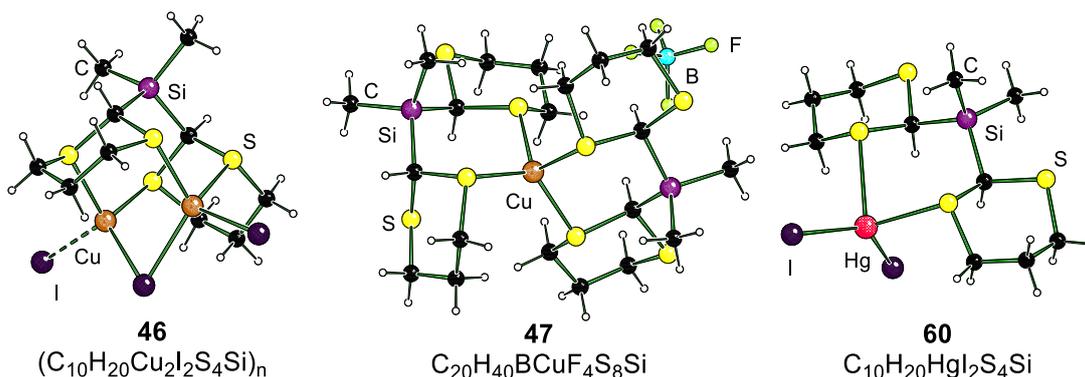


Tabelle 8-6: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerungen der Komplexe 46, 47 und 60.

	46 (B2420)	47 (B2709)	60 (B2808)
<b>Empirische Formel</b>	$C_{10}H_{20}Cu_2I_2S_4Si$	$C_{20}H_{40}BCuF_4S_8Si_2$	$C_{10}H_{20}HgI_2S_4Si$
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	677.47	743.53	750.98
<b>Temperatur / K</b>	100	100	100
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	monoklin	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
<b>a / Å</b>	9.0196(6)	9.2262(10)	9.5658(3)
<b>b / Å</b>	17.5078(10)	15.9682(12)	24.3111(7)
<b>c / Å</b>	12.2277(5)	22.089(2)	9.2387(3)
<b>α / °</b>	90	90	90
<b>β / °</b>	97.330(2)	99.473(5)	114.2610(10)
<b>γ / °</b>	90	90	90
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	1915.14(19)	3209.9(5)	1958.76(11)
<b>Z</b>	4	4	4
<b>ρ<sub>calc</sub> / g cm<sup>-3</sup></b>	2.350	1.539	2.547
<b>Absorptionskoeffizient</b>	5.929	1.311	11.482
<b>μ / mm<sup>-1</sup></b>			
<b>F(000)</b>	1288.0	1544.0	1376.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.298 × 0.185 × 0.152	0.589 × 0.240 × 0.206	0.298 × 0.222 × 0.192
<b>Strahlung</b>	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
<b>2θ-Bereich für Datensammlung / °</b>	4.086 bis 101.372	3.738 bis 60.996	4.67 bis 64.992
<b>Indexbereich</b>	-19 ≤ h ≤ 19, -37 ≤ k ≤ 38, -25 ≤ l ≤ 26	-13 ≤ h ≤ 13, -22 ≤ k ≤ 22, -31 ≤ l ≤ 31	-14 ≤ h ≤ 14, -35 ≤ k ≤ 36, -13 ≤ l ≤ 13
<b>Gesammelte Reflexe</b>	498574	78571	64160
<b>Unabhängige Reflexe</b>	20674	9771	7078
	[R <sub>int</sub> = 0.0393, R <sub>sigma</sub> = 0.0124]	[R <sub>int</sub> = 0.0598, R <sub>sigma</sub> = 0.0357]	[R <sub>int</sub> = 0.0599, R <sub>sigma</sub> = 0.0266]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	20674 / 0 / 194	9771 / 0 / 329	7078 / 0 / 165
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.290	1.096	1.096
<b>Finale R-Werte [I ≥ 2σ(I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0242, wR <sub>2</sub> = 0.0540	R <sub>1</sub> = 0.0344, wR <sub>2</sub> = 0.0593	R <sub>1</sub> = 0.0220, wR <sub>2</sub> = 0.0445
<b>Finale R-Werte [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0286, wR <sub>2</sub> = 0.0551	R <sub>1</sub> = 0.0503, wR <sub>2</sub> = 0.0663	R <sub>1</sub> = 0.0263, wR <sub>2</sub> = 0.0457
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	1.96/-1.26	0.48/-0.44	1.18/-1.43

## 8.3.3 Kupfer(I)/Quecksilber(II)-halogenid Komplexe 57

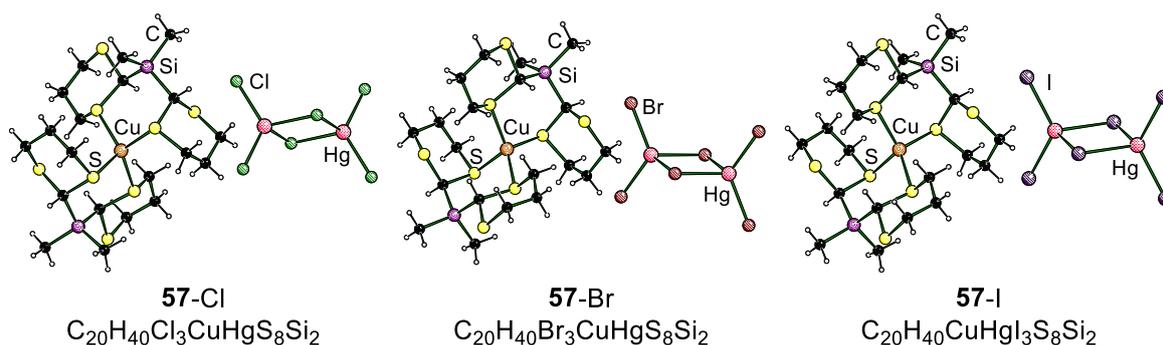


Tabelle 8-7: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung der Komplexe 57.

	57-Cl (B2297)	57-Br (B2294)	57-I (B2290)
<b>Empirische Formel</b>	$C_{20}H_{40}Cl_3CuHgS_8Si_2$	$C_{20}H_{40}Br_3CuHgS_8Si_2$	$C_{20}H_{40}CuHgI_3S_8Si_2$
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	963.66	1097.04	1238.01
<b>Temperatur / K</b>	100	100	100
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	monoklin	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
<b>a / Å</b>	10.3426(3)	10.5102(10)	10.8750(6)
<b>b / Å</b>	28.9473(6)	29.322(3)	30.0694(17)
<b>c / Å</b>	12.2852(4)	12.3581(14)	12.4498(6)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	90	90	90
<b><math>\beta</math> / °</b>	109.844(2)	110.132(4)	110.964(2)
<b><math>\gamma</math> / °</b>	90	90	90
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	3459.67(17)	3575.9(6)	3801.7(4)
<b>Z</b>	4	4	4
<b><math>\rho_{\text{calc}}</math> / g cm<sup>-3</sup></b>	1.850	2.038	2.163
<b>Absorptionskoeffizient</b>	5.844	8.782	7.544
<b><math>\mu</math> / mm<sup>-1</sup></b>			
<b>F(000)</b>	1904.0	2120.0	2336.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.346 × 0.269 × 0.152	0.250 × 0.174 × 0.072	0.188 × 0.155 × 0.090
<b>Strahlung</b>	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
<b>2<math>\theta</math>-Bereich für Datensammlung / °</b>	3.796 bis 60	4.476 bis 57.994	4.428 bis 58
<b>Indexbereich</b>	-14 ≤ h ≤ 14, -40 ≤ k ≤ 40, -17 ≤ l ≤ 17	-14 ≤ h ≤ 14, -40 ≤ k ≤ 40, -16 ≤ l ≤ 16	-14 ≤ h ≤ 13, -38 ≤ k ≤ 41, -15 ≤ l ≤ 16
<b>Gesammelte Reflexe</b>	130267	71032	58401
<b>Unabhängige Reflexe</b>	10098	9490	10046
	[ $R_{\text{int}} = 0.0355$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0144$ ]	[ $R_{\text{int}} = 0.0420$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0245$ ]	[ $R_{\text{int}} = 0.0263$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0179$ ]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	10098 / 0 / 320	9490 / 0 / 320	10046 / 0 / 320
<b>Goodness-of-fit on <math>F^2</math></b>	1.066	1.045	1.079
<b>Finale R-Werte [<math>I \geq 2\sigma(I)</math>]</b>	$R_1 = 0.0153$ , $wR_2 = 0.0363$	$R_1 = 0.0188$ , $wR_2 = 0.0408$	$R_1 = 0.0175$ , $wR_2 = 0.0375$
<b>Finale R-Werte [alle Daten]</b>	$R_1 = 0.0162$ , $wR_2 = 0.0368$	$R_1 = 0.0223$ , $wR_2 = 0.0421$	$R_1 = 0.0188$ , $wR_2 = 0.0379$
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	1.03/-0.94	0.90/-0.79	1.96/-1.74

## 8.3.4 Kupfer(I)/Cadmium(II)-halogenid Komplexe 58

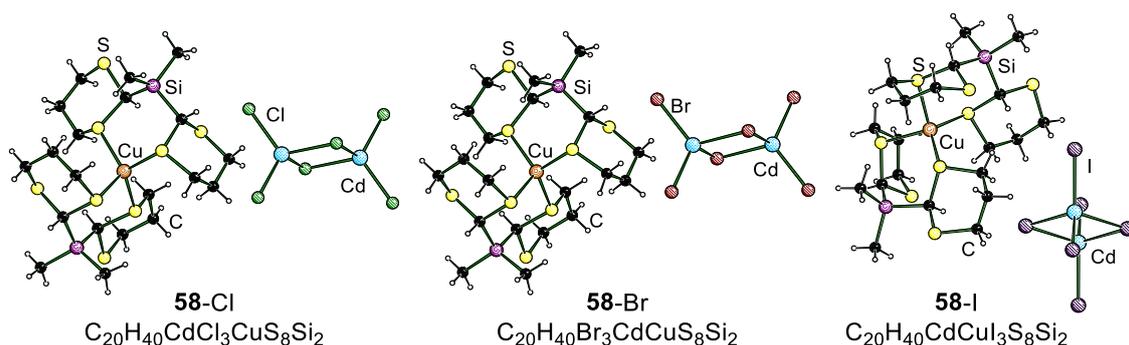


Tabelle 8-8: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung der Komplexe 58.

	58-Cl (B2360)	58-Br (B2366)	58-I (B2368)
<b>Empirische Formel</b>	$C_{20}H_{40}CdCl_3CuS_8Si_2$	$C_{20}H_{40}Br_3CdCuS_8Si_2$	$C_{20}H_{40}CdCuI_3S_8Si_2$
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	875.47	1008.85	1149.82
<b>Temperatur / K</b>	100	100	100
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	monoklin	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
<b>a / Å</b>	10.3343(2)	10.5251(4)	10.9108(8)
<b>b / Å</b>	28.9589(4)	29.3260(14)	30.1258(16)
<b>c / Å</b>	12.2903(2)	12.3563(6)	12.4087(12)
<b>α / °</b>	90	90	90
<b>β / °</b>	109.8290(10)	110.103(2)	110.877(3)
<b>γ / °</b>	90	90	90
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	3460.04(10)	3581.5(3)	3810.9(5)
<b>Z</b>	4	4	4
<b>ρ<sub>calc</sub> / g cm<sup>-3</sup></b>	1.681	1.871	2.004
<b>Absorptionskoeffizient μ / mm<sup>-1</sup></b>	2.026	5.081	4.060
<b>F(000)</b>	1776.0	1992.0	2208.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.485 × 0.326 × 0.141	0.438 × 0.164 × 0.104	0.712 × 0.128 × 0.111
<b>Strahlung</b>	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
<b>2θ-Bereich für Datensammlung / °</b>	3.794 bis 72.674	4.476 bis 61.076	4.218 bis 61.066
<b>Indexbereich</b>	-12 ≤ h ≤ 17, -47 ≤ k ≤ 35, -20 ≤ l ≤ 15	-14 ≤ h ≤ 15, -41 ≤ k ≤ 41, -16 ≤ l ≤ 17	-15 ≤ h ≤ 13, -43 ≤ k ≤ 39, -17 ≤ l ≤ 17
<b>Gesammelte Reflexe</b>	135841	44402	41033
<b>Unabhängige Reflexe</b>	15336 [R <sub>int</sub> = 0.0318, R <sub>sigma</sub> = 0.0222]	10940 [R <sub>int</sub> = 0.0327, R <sub>sigma</sub> = 0.0301]	11647 [R <sub>int</sub> = 0.0450, R <sub>sigma</sub> = 0.0465]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	15336 / 0 / 476	10940 / 0 / 320	11647 / 0 / 320
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.058	1.029	1.043
<b>Finale R-Werte [I ≥ 2σ(I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0215, wR <sub>2</sub> = 0.0428	R <sub>1</sub> = 0.0222, wR <sub>2</sub> = 0.0450	R <sub>1</sub> = 0.0322, wR <sub>2</sub> = 0.0510
<b>Finale R-Werte [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0272, wR <sub>2</sub> = 0.0452	R <sub>1</sub> = 0.0280, wR <sub>2</sub> = 0.0469	R <sub>1</sub> = 0.0468, wR <sub>2</sub> = 0.0573
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	0.53/-0.51	0.55/-0.79	1.59/-0.98

## 8.3.5 Kupfer(I)/Zink(II)-halogenid Komplexe 59

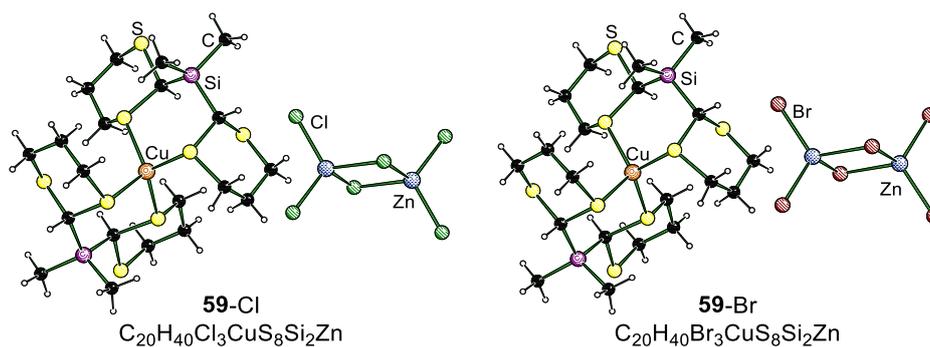


Tabelle 8-9: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung der Komplexe 59.

	59-Cl (B2316)	59-Br (B2436)
Empirische Formel	$C_{20}H_{40}Cl_3CuS_8Si_2Zn$	$C_{20}H_{40}Br_3CuS_8Si_2Zn$
Formalgewicht / g mol <sup>-1</sup>	828.44	961.82
Temperatur / K	100	100
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
<i>a</i> / Å	10.2832(2)	10.4286(8)
<i>b</i> / Å	28.7110(5)	29.0340(13)
<i>c</i> / Å	12.2753(2)	12.3407(9)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	109.6170(10)	109.645(2)
$\gamma$ / °	90	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	3413.82(11)	3519.1(4)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{calc}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.612	1.815
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	9.140	5.248
<i>F</i> (000)	1704.0	1,920.0
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.148 × 0.125 × 0.081	0.221 × 0.202 × 0.138
Strahlung	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.54178$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\theta$ -Bereich für Datensammlung / °	6.156 bis 159.79	3.774 bis 72.672
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 13,$ $-32 \leq k \leq 36,$ $-15 \leq l \leq 15$	$-17 \leq h \leq 17,$ $-48 \leq k \leq 48,$ $-20 \leq l \leq 20$
Gesammelte Reflexe	75337	179,405
Unabhängige Reflexe	7346 [ $R_{int} = 0.0429,$ $R_{sigma} = 0.0203$ ]	17062 [ $R_{int} = 0.0559,$ $R_{sigma} = 0.0287$ ]
Daten / Restraints / Parameter	7346 / 0 / 321	17062 / 0 / 320
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.029	1.035
Finale <i>R</i> -Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0300,$ $wR_2 = 0.0729$	$R_1 = 0.0233,$ $wR_2 = 0.0447$
Finale <i>R</i> -Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0316,$ $wR_2 = 0.0740$	$R_1 = 0.0368,$ $wR_2 = 0.0480$
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	0.68/-0.64	0.61/-0.70

## 8.3.6 Kupfer(I)-halogenid Komplexe mit 64–66

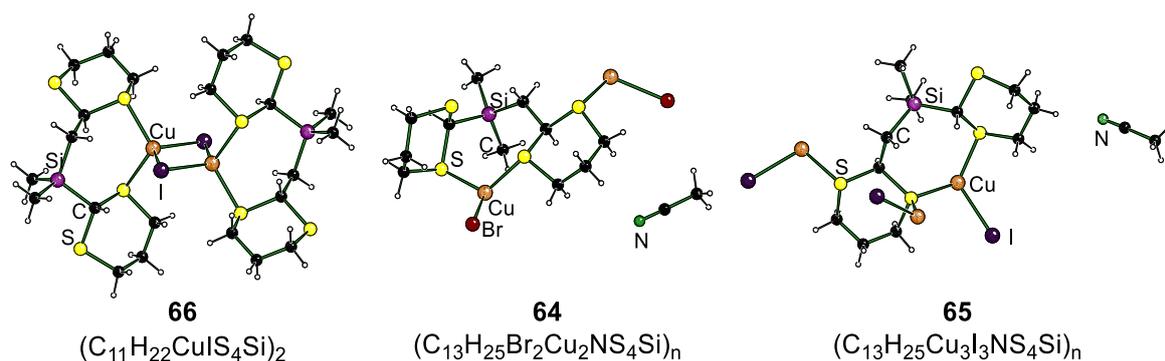


Tabelle 8-10: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung der Koordinationspolymere 64–66.

	66 (B2488)	64 (B2431)	65 (C0195)
<b>Empirische Formel</b>	$C_{11}H_{22}CuIS_4Si$	$C_{13}H_{25}Br_2Cu_2NS_4Si$	$C_{13}H_{25}Cu_3I_3NS_4Si$
<b>Formal­ge­wicht / g mol<sup>-1</sup></b>	501.05	638.57	922.99
<b>Temperatur / K</b>	100	100	100.0
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	triklin	triklin
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/c$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<b>a / Å</b>	10.4462(3)	9.3002(6)	8.575(2)
<b>b / Å</b>	19.7642(6)	10.2556(4)	11.779(3)
<b>c / Å</b>	9.9331(3)	13.6185(8)	12.324(3)
<b>α / °</b>	90	68.955(2)	82.502(15)
<b>β / °</b>	115.4460(10)	87.182(2)	73.515(15)
<b>γ / °</b>	90	64.502(2)	89.170(15)
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	1851.85(10)	1085.60(11)	1183.2(5)
<b>Z</b>	4	2	2
<b>ρ<sub>calc</sub> / g cm<sup>-3</sup></b>	1.797	1.954	2.591
<b>Absorptionskoeffizient</b>	3.345	6.076	6.990
<b>μ / mm<sup>-1</sup></b>			
<b>F(000)</b>	992.0	632.0	868.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.172 × 0.167 × 0.058	0.418 × 0.225 × 0.133	0.225 × 0.157 × 0.077
<b>Strahlung</b>	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
<b>2θ-Bereich für Datensammlung / °</b>	4.784 bis 61.066	4.634 bis 67.53	4.59 bis 54.992
<b>Indexbereich</b>	-14 ≤ h ≤ 14, -23 ≤ k ≤ 28, -14 ≤ l ≤ 14	-14 ≤ h ≤ 14, -12 ≤ k ≤ 16, -21 ≤ l ≤ 21	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15
<b>Gesammelte Reflexe</b>	29509	29883	36775
<b>Unabhängige Reflexe</b>	5645	8684	5289
	[R <sub>int</sub> = 0.0262, R <sub>sigma</sub> = 0.0187]	[R <sub>int</sub> = 0.0334, R <sub>sigma</sub> = 0.0324]	[R <sub>int</sub> = 0.0753, R <sub>sigma</sub> = 0.0442]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	5645 / 0 / 165	8684 / 0 / 211	5289 / 0 / 231
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.138	1.018	1.193
<b>Finale R-Werte [I ≥ 2σ(I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0224, wR <sub>2</sub> = 0.0477	R <sub>1</sub> = 0.0242, wR <sub>2</sub> = 0.0553	R <sub>1</sub> = 0.0785, wR <sub>2</sub> = 0.1991
<b>Finale R-Werte [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0245, wR <sub>2</sub> = 0.0487	R <sub>1</sub> = 0.0310, wR <sub>2</sub> = 0.0581	R <sub>1</sub> = 0.0874, wR <sub>2</sub> = 0.2033
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	1.33/-0.49	0.94/-0.69	3.50/-2.54

## 8.3.7 Element-Vinyl Koordinationspolymere 68, 101 und 102

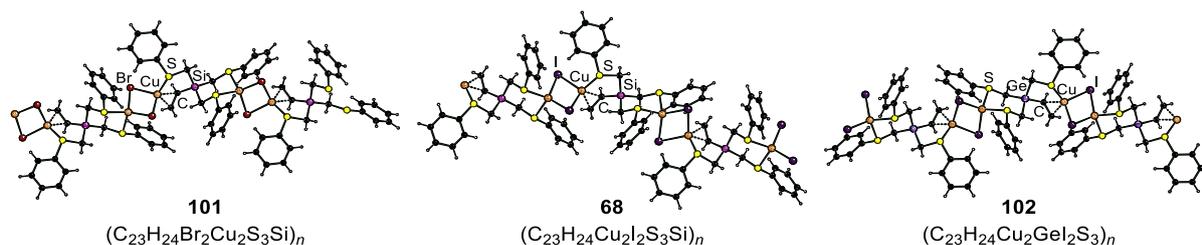


Tabelle 8-11: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Komplexe 68, 101 und 102.

	<b>101</b> (B2341)	<b>68</b> (B2528)	<b>102</b> (B2402)
<b>Empirische Formel</b>	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Si	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Si	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> Cu <sub>2</sub> GeI <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	711.59	537.05	850.07
<b>Temperatur / K</b>	100	100(2)	100
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	monoklin	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>c</i>
<b><i>a</i> / Å</b>	9.8465(11)	10.0631(3)	10.0773(3)
<b><i>b</i> / Å</b>	14.521(3)	14.7525(5)	14.7054(6)
<b><i>c</i> / Å</b>	18.277(2)	18.2220(6)	18.4182(7)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	90	90	90
<b><math>\beta</math> / °</b>	92.423(6)	90.0689(6)	90.207(2)
<b><math>\gamma</math> / °</b>	90	90	90
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	2611.0(7)	2705.16(15)	2729.39(17)
<b><i>Z</i></b>	4	4	4
<b><math>\rho_{\text{calc}}</math> / g cm<sup>-3</sup></b>	1.810	1.978	2.069
<b>Absorptionskoeffizient <math>\mu</math> / mm<sup>-1</sup></b>	8.350	4.141	5.140
<b><i>F</i>(000)</b>	1408.0	1552.0	1624.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.213 × 0.164 × 0.096	0.254 × 0.190 × 0.147	0.204 × 0.185 × 0.170
<b>Strahlung</b>	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54178)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
<b>2<math>\theta</math>-Bereich für Datensammlung / °</b>	7.778 bis 158.594	3.552 bis 139.428	3.544 bis 98.384
<b>Indexbereich</b>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-26 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -37 ≤ <i>k</i> ≤ 38, -48 ≤ <i>l</i> ≤ 48	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 28, -38 ≤ <i>l</i> ≤ 39
<b>Gesammelte Reflexe</b>	128613	2620540	605279
<b>Unabhängige Reflexe</b>	5631 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0383, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0111]	51823 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0720, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0119]	26234 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0419, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0198]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	5631 / 0 / 292	51823 / 0 / 292	26234 / 0 / 302
<b>Goodness-of-fit on <i>F</i><sup>2</sup></b>	1.044	1.032	1.034
<b>Finale <i>R</i>-Werte [<i>I</i> ≥ 2<math>\sigma</math>(<i>I</i>)]</b>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0221, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0580	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0210, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0419	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0257, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0505
<b>Finale <i>R</i>-Werte [alle Daten]</b>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0224, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0582	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0282, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0446	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0350, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0531
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	0.91/-0.73	1.58/-2.07	2.31/-1.63

## 8.3.7.1 Koordinationspolymer 68 – temperaturabhängige Messung

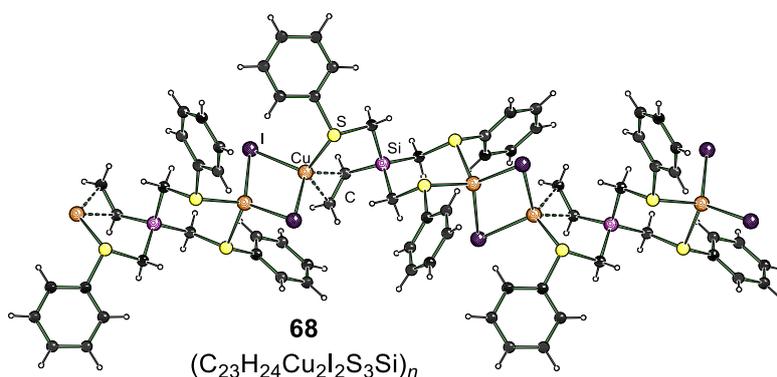


Tabelle 8-12: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der temperaturabhängigen Messung von 68.

B1905	150 K	200 K	280 K
<b>Empirische Formel</b>	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> Cu <sub>2</sub> I <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Si		
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	805.57		
<b>Kristallsystem</b>	monoklin		
<b>Raumgruppe</b>	P <sub>2</sub> /c		
<b>a / Å</b>	10.0696(4)	10.1044(4)	10.1234(4)
<b>b / Å</b>	14.7933(6)	14.8482(5)	14.9220(5)
<b>c / Å</b>	18.2406(8)	18.2801(6)	18.3530(6)
<b>α / °</b>	90	90	90
<b>β / °</b>	90.1634(14)	90.3917(17)	90.7792(17)
<b>γ / °</b>	90	90	90
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	2717.16(19)	2742.54(17)	2772.17(17)
<b>Z</b>	4	4	4
<b>ρ<sub>calc</sub> / g cm<sup>-3</sup></b>	1.969	1.951	1.930
<b>Absorptionskoeffizient</b>	4.123	4.085	4.041
<b>μ / mm<sup>-1</sup></b>			
<b>F(000)</b>	1552.0	1552.0	1552.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.164 × 0.130 × 0.088		
<b>Strahlung</b>	MoKα (λ = 0.71073)		
<b>2θ-Bereich für Datensammlung / °</b>	4.466 bis 80.554	4.456 bis 72.662	4.44 bis 64.996
<b>Indexbereich</b>	-18 ≤ h ≤ 18, -26 ≤ k ≤ 26, -33 ≤ l ≤ 33	-15 ≤ h ≤ 16, -24 ≤ k ≤ 24, -19 ≤ l ≤ 30	-13 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 22, -27 ≤ l ≤ 27
<b>Gesammelte Reflexe</b>	87452	54905	31933
<b>Unabhängige Reflexe</b>	17113	13262	9972
	[R <sub>int</sub> = 0.0377, R <sub>sigma</sub> = 0.0257]	[R <sub>int</sub> = 0.0321, R <sub>sigma</sub> = 0.0255]	[R <sub>int</sub> = 0.0286, R <sub>sigma</sub> = 0.0253]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	17113 / 0 / 292	13262 / 0 / 292	9972 / 0 / 292
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.030	1.009	1.030
<b>Finale R-Werte [I ≥ 2σ(I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0234, wR <sub>2</sub> = 0.0447	R <sub>1</sub> = 0.0247, wR <sub>2</sub> = 0.0498	R <sub>1</sub> = 0.0282, wR <sub>2</sub> = 0.0568
<b>Finale R-Werte [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0324, wR <sub>2</sub> = 0.0483	R <sub>1</sub> = 0.0334, wR <sub>2</sub> = 0.0533	R <sub>1</sub> = 0.0403, wR <sub>2</sub> = 0.0630
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	0.87/-0.77	0.75/-0.80	0.74/-0.73

## 8.3.7.2 Koordinationspolymer 102 – temperaturabhängige Messung

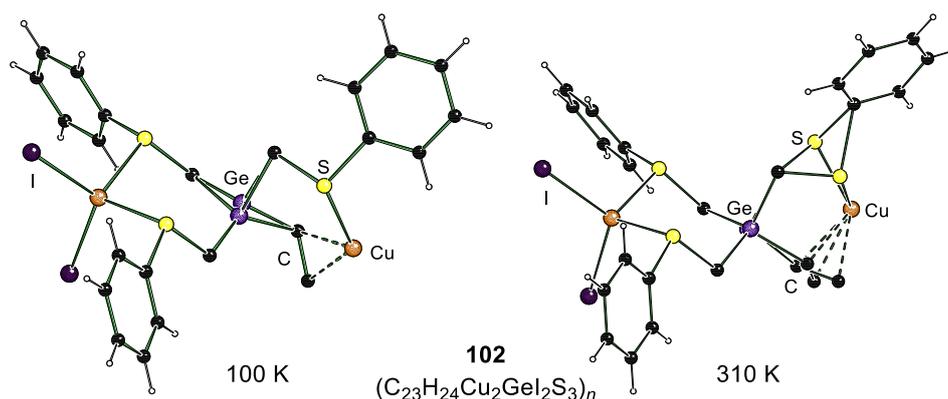


Tabelle 8-13: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der temperaturabhängigen Messung von 102.

B2422	100 K	110 K	120 K	130 K
<b>Empirische Formel</b>	$C_{23}H_{24}Cu_2GeI_2S_3$			
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	850.07			
<b>Kristallsystem</b>	monoklin			
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/c$			
<b>a / Å</b>	10.0844(4)	10.0835(4)	10.0860(4)	10.0888(3)
<b>b / Å</b>	14.7214(7)	14.7266(6)	14.7367(6)	14.7451(5)
<b>c / Å</b>	18.4252(9)	18.4242(8)	18.4308(8)	18.4375(7)
<b>α / °</b>	90	90	90	90
<b>β / °</b>	90.142(2)	90.185(2)	90.2170(10)	90.2520(10)
<b>γ / °</b>	90	90	90	90
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	2735.3(2)	2735.9(2)	2739.4(2)	2742.74(16)
<b>Z</b>	4	4	4	4
<b>ρ<sub>calc</sub> / g cm<sup>-3</sup></b>	2.064	2.064	2.061	2.059
<b>Absorptionskoeffizient</b>	5.129	5.128	5.122	5.115
<b>μ / mm<sup>-1</sup></b>				
<b>F(000)</b>	1624.0	1624.0	1624.0	1624.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.272 × 0.268 × 0.207			
<b>Strahlung</b>	MoKα (λ = 0.71073)			
<b>2θ-Bereich für Datensammlung / °</b>	3.542 bis 72.696	3.54 bis 72.71	4.42 bis 72.694	3.536 bis 72.698
<b>Indexbereich</b>	-16 ≤ h ≤ 16, -24 ≤ k ≤ 23, -30 ≤ l ≤ 30	-16 ≤ h ≤ 16, -24 ≤ k ≤ 23, -30 ≤ l ≤ 30	-16 ≤ h ≤ 16, -24 ≤ k ≤ 23, -30 ≤ l ≤ 30	-16 ≤ h ≤ 16, -24 ≤ k ≤ 23, -30 ≤ l ≤ 30
<b>Gesammelte Reflexe</b>	239128	239398	240027	240044
<b>Unabhängige Reflexe</b>	13282	13291	13299	13311
	[R <sub>int</sub> = 0.0454, R <sub>sigma</sub> = 0.0146]	[R <sub>int</sub> = 0.0450, R <sub>sigma</sub> = 0.0146]	[R <sub>int</sub> = 0.0439, R <sub>sigma</sub> = 0.0144]	[R <sub>int</sub> = 0.0427, R <sub>sigma</sub> = 0.0141]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	13282 / 0 / 290	13291 / 0 / 290	13299 / 0 / 290	13311 / 0 / 290
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.068	1.065	1.065	1.074
<b>Finale R-Werte [I ≥ 2σ(I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0178, wR <sub>2</sub> = 0.0400	R <sub>1</sub> = 0.0181, wR <sub>2</sub> = 0.0408	R <sub>1</sub> = 0.0185, wR <sub>2</sub> = 0.0410	R <sub>1</sub> = 0.0189, wR <sub>2</sub> = 0.0421
<b>Finale R-Werte [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0202, wR <sub>2</sub> = 0.0409	R <sub>1</sub> = 0.0208, wR <sub>2</sub> = 0.0419	R <sub>1</sub> = 0.0214, wR <sub>2</sub> = 0.0422	R <sub>1</sub> = 0.0221, wR <sub>2</sub> = 0.0435
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	1.27/-0.99	1.20/-0.95	1.23/-1.01	1.21/-0.98

## Kristallographische Daten

B2422	140 K	150 K	160 K	170 K
<b>Empirische Formel</b>	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> Cu <sub>2</sub> GeI <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	850.07			
<b>Kristallsystem</b>	monoklin			
<b>Raumgruppe</b>	P <sub>2</sub> /c			
<b>a / Å</b>	10.0889(3)	10.0921(3)	10.0947(3)	10.1005(3)
<b>b / Å</b>	14.7465(4)	14.7583(5)	14.7649(5)	14.7742(5)
<b>c / Å</b>	18.4430(6)	18.4475(6)	18.4540(6)	18.4649(6)
<b>α / °</b>	90	90	90	90
<b>β / °</b>	90.3094(11)	90.3720(12)	90.4221(11)	90.4981(11)
<b>γ / °</b>	90	90	90	90
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	2743.83(14)	2747.55(15)	2750.44(15)	2755.35(15)
<b>Z</b>	4	4	4	4
<b>ρ<sub>calc</sub> / g cm<sup>-3</sup></b>	2.058	2.055	2.053	2.049
<b>Absorptionskoeffizient μ / mm<sup>-1</sup></b>	5.113	5.106	5.101	5.092
<b>F(000)</b>	1624.0	1624.0	1624.0	1624.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.272 × 0.268 × 0.207			
<b>Strahlung</b>	MoKα (λ = 0.71073)			
<b>2θ-Bereich für Datensammlung / °</b>	3.536 bis 72.716	3.534 bis 72.694	3.532 bis 72.72	3.53 bis 72.71
<b>Indexbereich</b>	-16 ≤ h ≤ 16, -24 ≤ k ≤ 23, -30 ≤ l ≤ 30	-16 ≤ h ≤ 16, -24 ≤ k ≤ 23, -30 ≤ l ≤ 30	-16 ≤ h ≤ 16, -24 ≤ k ≤ 23, -30 ≤ l ≤ 30	-16 ≤ h ≤ 16, -24 ≤ k ≤ 23, -30 ≤ l ≤ 30
<b>Gesammelte Reflexe</b>	240301	240785	240843	239448
<b>Unabhängige Reflexe</b>	13337 [R <sub>int</sub> = 0.0427, R <sub>sigma</sub> = 0.0142]	13348 [R <sub>int</sub> = 0.0427, R <sub>sigma</sub> = 0.0143]	13358 [R <sub>int</sub> = 0.0429, R <sub>sigma</sub> = 0.0144]	13377 [R <sub>int</sub> = 0.0431, R <sub>sigma</sub> = 0.0146]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	13337 / 0 / 308	13348 / 6 / 362	13358 / 0 / 308	13377 / 0 / 308
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.056	1.052	1.050	1.065
<b>Finale R-Werte [I ≥ 2σ(I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0193, wR <sub>2</sub> = 0.0430	R <sub>1</sub> = 0.0200, wR <sub>2</sub> = 0.0444	R <sub>1</sub> = 0.0209, wR <sub>2</sub> = 0.0464	R <sub>1</sub> = 0.0219, wR <sub>2</sub> = 0.0479
<b>Finale R-Werte [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0230, wR <sub>2</sub> = 0.0445	R <sub>1</sub> = 0.0241, wR <sub>2</sub> = 0.0462	R <sub>1</sub> = 0.0254, wR <sub>2</sub> = 0.0483	R <sub>1</sub> = 0.0270, wR <sub>2</sub> = 0.0502
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	1.21/-1.07	1.20/-1.14	1.25/-1.16	1.26/-1.28

## Kristallographische Daten

B2422	180 K	190 K	200 K	210 K
<b>Empirische Formel</b>	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> Cu <sub>2</sub> GeI <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	850.07			
<b>Kristallsystem</b>	monoklin			
<b>Raumgruppe</b>	P <sub>2</sub> /c			
<b>a / Å</b>	10.1035(3)	10.1130(3)	10.1173(2)	10.1235(3)
<b>b / Å</b>	14.7818(5)	14.7887(4)	14.7915(3)	14.7976(4)
<b>c / Å</b>	18.4716(6)	18.4900(5)	18.4983(4)	18.5106(6)
<b>α / °</b>	90	90	90	90
<b>β / °</b>	90.5926(11)	90.6865(11)	90.8170(10)	90.9394(11)
<b>γ / °</b>	90	90	90	90
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	2758.55(15)	2765.13(13)	2767.99(10)	2772.58(14)
<b>Z</b>	4	4	4	4
<b>ρ<sub>calc</sub> / g cm<sup>-3</sup></b>	2.047	2.042	2.040	2.036
<b>Absorptionskoeffizient μ / mm<sup>-1</sup></b>	5.086	5.074	5.069	5.060
<b>F(000)</b>	1624.0	1624.0	1624.0	1624.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.272 × 0.268 × 0.207			
<b>Strahlung</b>	MoKα (λ = 0.71073)			
<b>2θ-Bereich für Datensammlung / °</b>	3.528 bis 72.692	4.406 bis 72.694	4.404 bis 72.714	4.402 bis 67.516
<b>Indexbereich</b>	-16 ≤ h ≤ 16, -24 ≤ k ≤ 23, -30 ≤ l ≤ 30	-16 ≤ h ≤ 16, -24 ≤ k ≤ 23, -30 ≤ l ≤ 30	-16 ≤ h ≤ 16, -24 ≤ k ≤ 23, -30 ≤ l ≤ 30	-15 ≤ h ≤ 15, -23 ≤ k ≤ 22, -28 ≤ l ≤ 28
<b>Gesammelte Reflexe</b>	240063	214900	225398	223719
<b>Unabhängige Reflexe</b>	13389	13416	13436	11084
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	[R <sub>int</sub> = 0.0434, R <sub>sigma</sub> = 0.0147]	[R <sub>int</sub> = 0.0411, R <sub>sigma</sub> = 0.0145]	[R <sub>int</sub> = 0.0416, R <sub>sigma</sub> = 0.0143]	[R <sub>int</sub> = 0.0365, R <sub>sigma</sub> = 0.0114]
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.056	1.042	1.045	1.055
<b>Finale R-Werte [I ≥ 2σ(I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0227, wR <sub>2</sub> = 0.0497	R <sub>1</sub> = 0.0236, wR <sub>2</sub> = 0.0508	R <sub>1</sub> = 0.0243, wR <sub>2</sub> = 0.0525	R <sub>1</sub> = 0.0224, wR <sub>2</sub> = 0.0491
<b>Finale R-Werte [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0286, wR <sub>2</sub> = 0.0524	R <sub>1</sub> = 0.0299, wR <sub>2</sub> = 0.0536	R <sub>1</sub> = 0.0316, wR <sub>2</sub> = 0.0558	R <sub>1</sub> = 0.0266, wR <sub>2</sub> = 0.0513
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	1.45/-1.37	1.50/-1.50	1.52/-1.55	1.30/-1.40

## Kristallographische Daten

B2422	220 K	230 K	240 K	250 K
<b>Empirische Formel</b>	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> Cu <sub>2</sub> GeI <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	850.07			
<b>Kristallsystem</b>	monoklin			
<b>Raumgruppe</b>	P <sub>2</sub> /c			
<b>a / Å</b>	10.1316(4)	10.1415(4)	10.1649(4)	10.1649(5)
<b>b / Å</b>	14.8021(6)	14.8085(6)	14.8184(5)	14.8184(7)
<b>c / Å</b>	18.5233(8)	18.5344(8)	18.5633(7)	18.5633(9)
<b>α / °</b>	90	90	90	90
<b>β / °</b>	91.0825(15)	91.2485(16)	91.6434(14)	91.6434(17)
<b>γ / °</b>	90	90	90	90
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	2777.4(2)	2782.8(2)	2794.99(18)	2795.0(2)
<b>Z</b>	4	4	4	4
<b>ρ<sub>calc</sub> / g cm<sup>-3</sup></b>	2.033	2.029	2.020	2.020
<b>Absorptionskoeffizient μ / mm<sup>-1</sup></b>	5.052	5.042	5.020	5.020
<b>F(000)</b>	1624.0	1624.0	1624.0	1624.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.272 × 0.268 × 0.207			
<b>Strahlung</b>	MoKα (λ = 0.71073)			
<b>2θ-Bereich für Datensammlung / °</b>	4.398 bis 67.564	4.396 bis 67.544	4.39 bis 64.14	4.39 bis 61.084
<b>Indexbereich</b>	-15 ≤ h ≤ 15, -23 ≤ k ≤ 22, -28 ≤ l ≤ 28	-15 ≤ h ≤ 15, -23 ≤ k ≤ 22, -28 ≤ l ≤ 28	-15 ≤ h ≤ 15, -22 ≤ k ≤ 21, -27 ≤ l ≤ 27	-14 ≤ h ≤ 14, -21 ≤ k ≤ 20, -26 ≤ l ≤ 26
<b>Gesammelte Reflexe</b>	337602	351648	277829	304970
<b>Unabhängige Reflexe</b>	11110	11133	9724	8555
	[R <sub>int</sub> = 0.0360, R <sub>sigma</sub> = 0.0091]	[R <sub>int</sub> = 0.0366, R <sub>sigma</sub> = 0.0090]	[R <sub>int</sub> = 0.0362, R <sub>sigma</sub> = 0.0092]	[R <sub>int</sub> = 0.0355, R <sub>sigma</sub> = 0.0078]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	11110 / 0 / 313	11133 / 0 / 318	9724 / 0 / 318	8555 / 0 / 318
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.051	1.053	1.033	1.035
<b>Finale R-Werte [I ≥ 2σ(I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0231, wR <sub>2</sub> = 0.0519	R <sub>1</sub> = 0.0230, wR <sub>2</sub> = 0.0524	R <sub>1</sub> = 0.0227, wR <sub>2</sub> = 0.0510	R <sub>1</sub> = 0.0225, wR <sub>2</sub> = 0.0513
<b>Finale R-Werte [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0267, wR <sub>2</sub> = 0.0538	R <sub>1</sub> = 0.0271, wR <sub>2</sub> = 0.0544	R <sub>1</sub> = 0.0263, wR <sub>2</sub> = 0.0529	R <sub>1</sub> = 0.0251, wR <sub>2</sub> = 0.0527
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	1.36/-1.35	1.41/-1.38	1.39/-1.27	1.42/-1.22

## Kristallographische Daten

B2422	260 K	270 K	280 K	290 K
<b>Empirische Formel</b>	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> Cu <sub>2</sub> GeI <sub>2</sub> S <sub>3</sub>			
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	850.07			
<b>Kristallsystem</b>	monoklin			
<b>Raumgruppe</b>	P <sub>2</sub> /c			
<b>a / Å</b>	10.1746(5)	10.1743(13)	10.1890(5)	10.1979(5)
<b>b / Å</b>	14.8239(6)	14.8229(19)	14.8371(7)	14.8454(8)
<b>c / Å</b>	18.5674(8)	18.568(2)	18.5843(9)	18.5958(10)
<b>α / °</b>	90	90	90	90
<b>β / °</b>	91.7227(19)	91.8326(18)	92.005(2)	92.118(2)
<b>γ / °</b>	90	90	90	90
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	2799.2(2)	2798.9(6)	2807.8(2)	2813.3(3)
<b>Z</b>	4	4	4	4
<b>ρ<sub>calc</sub> / g cm<sup>-3</sup></b>	2.017	2.017	2.011	2.007
<b>Absorptionskoeffizient μ / mm<sup>-1</sup></b>	5.012	5.013	4.997	4.987
<b>F(000)</b>	1624.0	1624.0	1624.0	1624.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.272 × 0.268 × 0.207			
<b>Strahlung</b>	MoKα (λ = 0.71073)			
<b>2θ-Bereich für Datensammlung / °</b>	4.004 bis 61.074	4.006 bis 61.092	4 bis 61.06	4.384 bis 61.092
<b>Indexbereich</b>	-14 ≤ h ≤ 14, -21 ≤ k ≤ 21, -26 ≤ l ≤ 26	-14 ≤ h ≤ 14, -21 ≤ k ≤ 21, -26 ≤ l ≤ 26	-14 ≤ h ≤ 14, -21 ≤ k ≤ 20, -26 ≤ l ≤ 26	-14 ≤ h ≤ 14, -21 ≤ k ≤ 20, -26 ≤ l ≤ 26
<b>Gesammelte Reflexe</b>	243727	224476	121068	148445
<b>Unabhängige Reflexe</b>	8562	8580	8586	8609
	[R <sub>int</sub> = 0.0360, R <sub>sigma</sub> = 0.0086]	[R <sub>int</sub> = 0.0365, R <sub>sigma</sub> = 0.0091]	[R <sub>int</sub> = 0.0353, R <sub>sigma</sub> = 0.0122]	[R <sub>int</sub> = 0.0348, R <sub>sigma</sub> = 0.0102]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	8562 / 0 / 318	8580 / 0 / 318	8586 / 0 / 318	8609 / 0 / 318
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.031	1.029	1.022	1.020
<b>Finale R-Werte [I ≥ 2σ(I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0228, wR <sub>2</sub> = 0.0516	R <sub>1</sub> = 0.0238, wR <sub>2</sub> = 0.0536	R <sub>1</sub> = 0.0267, wR <sub>2</sub> = 0.0613	R <sub>1</sub> = 0.0270, wR <sub>2</sub> = 0.0596
<b>Finale R-Werte [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0254, wR <sub>2</sub> = 0.0532	R <sub>1</sub> = 0.0271, wR <sub>2</sub> = 0.0554	R <sub>1</sub> = 0.0316, wR <sub>2</sub> = 0.0639	R <sub>1</sub> = 0.0319, wR <sub>2</sub> = 0.0625
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	1.48/-1.20	1.65/-1.18	1.89/-1.15	1.91/-1.17

## Kristallographische Daten

B2422	300 K	310 K
<b>Empirische Formel</b>	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> Cu <sub>2</sub> GeI <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	850.07	
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	
<b>Raumgruppe</b>	P <sub>2</sub> /c	
<b>a / Å</b>	10.223(4)	10.2119(6)
<b>b / Å</b>	14.871(6)	14.8628(10)
<b>c / Å</b>	18.619(8)	18.6145(12)
<b>α / °</b>	90	90
<b>β / °</b>	92.227(5)	92.312(2)
<b>γ / °</b>	90	90
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	2828(2)	2823.0(3)
<b>Z</b>	4	4
<b>ρ<sub>calc</sub> / g cm<sup>-3</sup></b>	1.996	2.000
<b>Absorptionskoeffizient μ / mm<sup>-1</sup></b>	4.960	4.970
<b>F(000)</b>	1624.0	1624.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.272 × 0.268 × 0.207	
<b>Strahlung</b>	MoKα (λ = 0.71073)	
<b>2θ-Bereich für Datensammlung / °</b>	3.988 bis 61	4.38 bis 61.09
<b>Indexbereich</b>	-14 ≤ h ≤ 13, -21 ≤ k ≤ 19, -26 ≤ l ≤ 26	-14 ≤ h ≤ 14, -21 ≤ k ≤ 20, -26 ≤ l ≤ 26
<b>Gesammelte Reflexe</b>	102964	148739
<b>Unabhängige Reflexe</b>	8614 [R <sub>int</sub> = 0.0390, R <sub>sigma</sub> = 0.0155]	8645 [R <sub>int</sub> = 0.0334, R <sub>sigma</sub> = 0.0099]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	8614 / 0 / 318	8645 / 0 / 318
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.019	1.026
<b>Finale R-Werte [I ≥ 2σ(I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0284, wR <sub>2</sub> = 0.0582	R <sub>1</sub> = 0.0294, wR <sub>2</sub> = 0.0660
<b>Finale R-Werte [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0371, wR <sub>2</sub> = 0.0622	R <sub>1</sub> = 0.0345, wR <sub>2</sub> = 0.0691
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	1.87/-0.97	2.07/-1.15

## 8.3.8 Palladium(II)-chlorid Komplexe 151–153

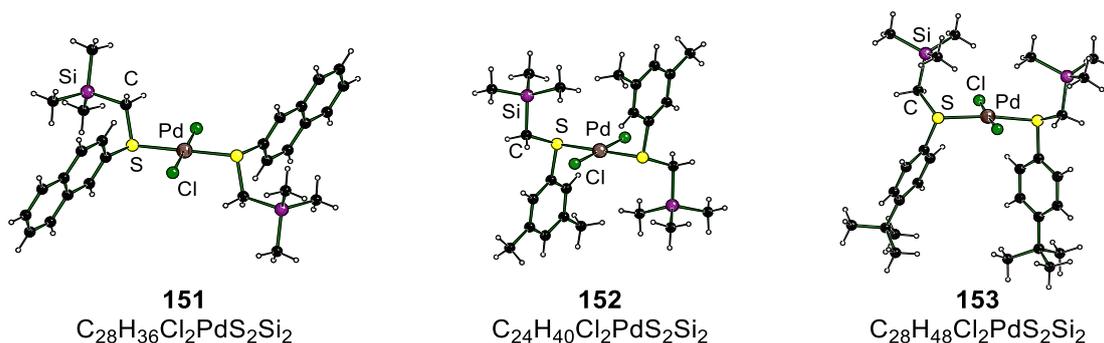
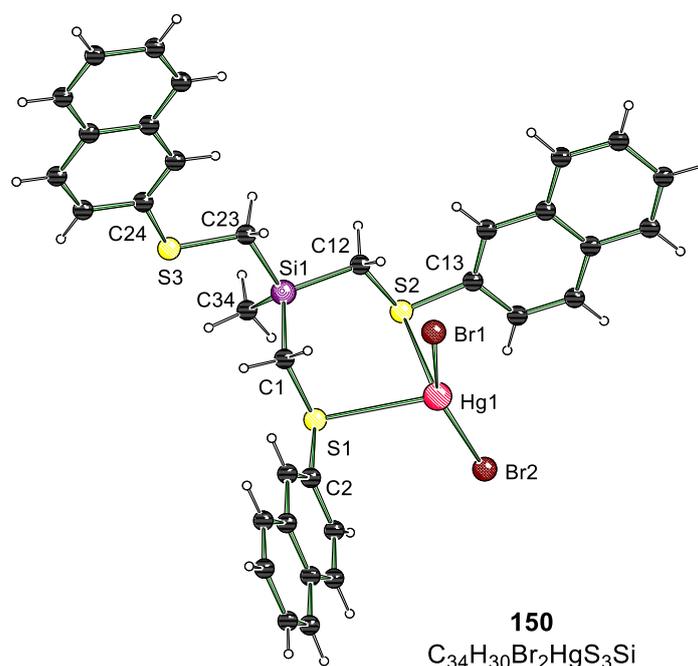


Tabelle 8-14: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Komplex 151–153.

	151 (B2231)	152 (B2746)	153 (B2807)
Empirische Formel	$C_{28}H_{36}Cl_2PdS_2Si_2$	$C_{24}H_{40}Cl_2PdS_2Si_2$	$C_{28}H_{48}Cl_2PdS_2Si_2$
Formalgewicht / g mol <sup>-1</sup>	670.17	626.16	682.26
Temperatur / K	100	100	100
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
<i>a</i> / Å	11.717(3)	9.0068(9)	16.7517(7)
<i>b</i> / Å	6.1989(11)	11.7906(9)	11.1788(5)
<i>c</i> / Å	21.172(4)	15.4967(13)	18.3370(7)
$\alpha$ / °	90	83.182(4)	90
$\beta$ / °	94.780(8)	76.312(4)	93.573(3)
$\gamma$ / °	90	72.357(4)	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	1532.4(6)	1521.8(2)	3427.2(2)
<i>Z</i>	2	2	4
$\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.452	1.367	1.322
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	1.011	1.012	0.905
<i>F</i> (000)	688.0	648.0	1424.0
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.998 × 0.114 × 0.074	0.333 × 0.313 × 0.095	0.413 × 0.347 × 0.184
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\theta$ -Bereich für Datensammlung / °	3.844 bis 61.15	3.63 bis 61.164	4.846 bis 52.84
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 16,$ $-8 \leq k \leq 8,$ $-30 \leq l \leq 30$	$-12 \leq h \leq 12,$ $-16 \leq k \leq 16,$ $-22 \leq l \leq 22$	$-19 \leq h \leq 20,$ $-13 \leq k \leq 13,$ $-22 \leq l \leq 22$
Gesammelte Reflexe	25970	110693	23572
Unabhängige Reflexe	4693	9325	6977
	[ $R_{\text{int}} = 0.0452,$ $R_{\text{sigma}} = 0.0339$ ]	[ $R_{\text{int}} = 0.0473,$ $R_{\text{sigma}} = 0.0207$ ]	[ $R_{\text{int}} = 0.0790,$ $R_{\text{sigma}} = 0.0707$ ]
Daten / Restraints / Parameter	4693 / 0 / 163	9325 / 0 / 293	6977 / 0 / 328
Goodness-of-fit on $F^2$	1.104	1.076	1.082
Finale <i>R</i> -Werte [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0357,$ $wR_2 = 0.0691$	$R_1 = 0.0243,$ $wR_2 = 0.0494$	$R_1 = 0.0473,$ $wR_2 = 0.0764$
Finale <i>R</i> -Werte [alle Daten]	$R_1 = 0.0501,$ $wR_2 = 0.0763$	$R_1 = 0.0317,$ $wR_2 = 0.0523$	$R_1 = 0.0762,$ $wR_2 = 0.0894$
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	0.65/-0.94	0.54/-0.67	0.70/-0.59

8.3.9 Quecksilber(II)-bromid Komplex **150**

 Tabelle 8-15: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von Komplex **150** (B2202).

<b>Empirische Formel</b>	C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> Br <sub>2</sub> HgS <sub>3</sub> Si
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	923.26
<b>Temperatur / K</b>	100
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	$P\bar{1}$
<b><i>a</i> / Å</b>	10.2167(7)
<b><i>b</i> / Å</b>	15.5765(14)
<b><i>c</i> / Å</b>	21.072(2)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	87.294(3)
<b><math>\beta</math> / °</b>	76.368(3)
<b><math>\gamma</math> / °</b>	88.820(3)
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	3255.2(5)
<b><i>Z</i></b>	4
<b><math>\rho_{\text{calc}}</math> / g cm<sup>-3</sup></b>	1.884
<b>Absorptionskoeffizient <math>\mu</math> / mm<sup>-1</sup></b>	7.436
<b><i>F</i>(000)</b>	1784.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.311 × 0.288 × 0.208
<b>Strahlung</b>	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
<b>2<math>\theta</math>-Bereich für Datensammlung / °</b>	3.982 bis 61.258
<b>Indexbereich</b>	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
<b>Gesammelte Reflexe</b>	140621
<b>Unabhängige Reflexe</b>	20031 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0465, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0297]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	20031 / 0 / 741
<b>Goodness-of-fit on <i>F</i><sup>2</sup></b>	1.176
<b>Finale <i>R</i>-Werte [<i>I</i> ≥ 2<math>\sigma</math>(<i>I</i>)]</b>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0333, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0744
<b>Finale <i>R</i>-Werte [alle Daten]</b>	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0404, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0765
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	1.39/-1.77

## 8.3.10 Koordinationspolymere 169–173

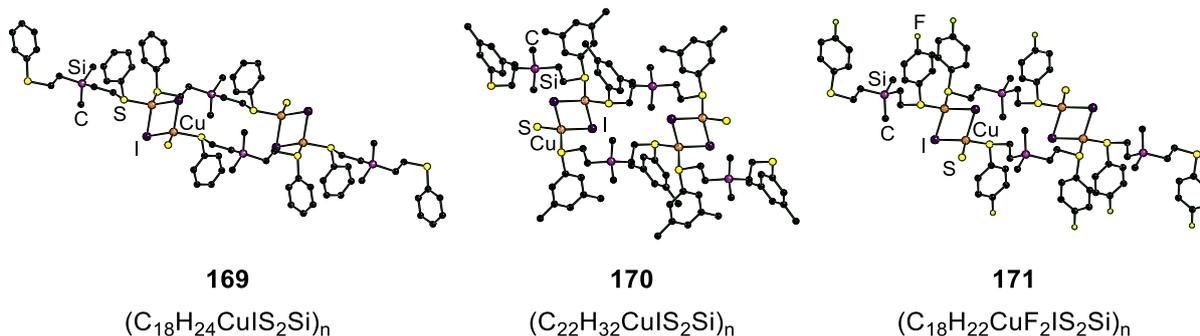
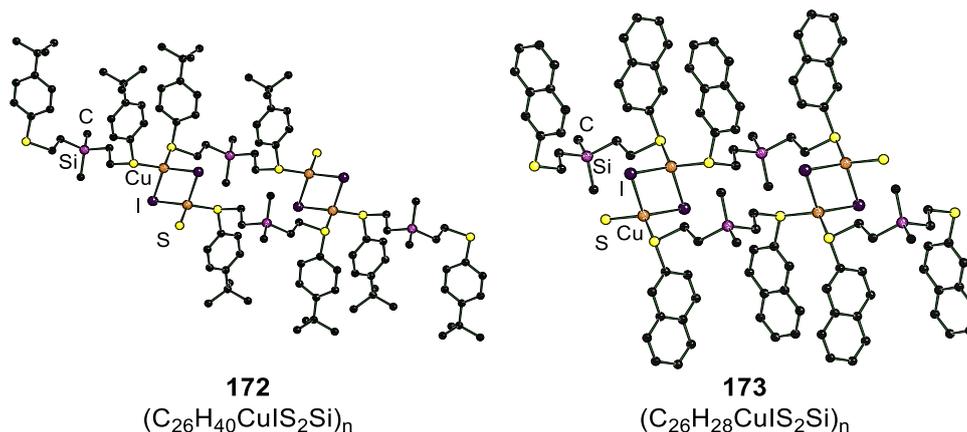


Tabelle 8-16: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Koordinationspolymere 169–171.

	<b>169</b> (B2811)	<b>170</b> (B2763)	<b>171</b> (B2616)
<b>Empirische Formel</b>	$C_{18}H_{24}CuIS_2Si$	$C_{22}H_{32}CuIS_2Si$	$C_{18}H_{22}CuF_2IS_2Si$
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	523.02	579.12	559.00
<b>Temperatur / K</b>	100	150	100
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	triklin	triklin
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<b>a / Å</b>	10.0539(4)	9.1635(10)	8.9172(16)
<b>b / Å</b>	11.4248(6)	10.6237(10)	9.7429(10)
<b>c / Å</b>	18.6540(9)	14.9549(10)	14.149(2)
<b>α / °</b>	90	72.957(3)	89.553(4)
<b>β / °</b>	99.979(2)	72.427(4)	74.991(6)
<b>γ / °</b>	90	68.684(4)	65.464(5)
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	2110.25(17)	1265.1(2)	1073.1(3)
<b>Z</b>	4	2	2
<b>ρ<sub>calc</sub> / g cm<sup>-3</sup></b>	1.646	1.520	1.730
<b>Absorptionskoeffizient</b>			
<b>μ / mm<sup>-1</sup></b>	2.750	2.301	2.722
<b>F(000)</b>	1040.0	584.0	552.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.233 × 0.224 × 0.148	0.434 × 0.102 × 0.089	0.361 × 0.143 × 0.044
<b>Strahlung</b>	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
<b>2θ-Bereich für Datensammlung / °</b>	4.198 bis 65.252	4.89 bis 50	5.22 bis 66.346
<b>Indexbereich</b>	-15 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -27 ≤ l ≤ 28	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 16	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 21
<b>Gesammelte Reflexe</b>	80971	18506	37862
<b>Unabhängige Reflexe</b>	7709 [R <sub>int</sub> = 0.0467, R <sub>sigma</sub> = 0.0216]	4443 [R <sub>int</sub> = 0.0385, R <sub>sigma</sub> = 0.0295]	8194 [R <sub>int</sub> = 0.0354, R <sub>sigma</sub> = 0.0296]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	7709 / 0 / 210	4443 / 0 / 281	8194 / 0 / 228
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.061	1.047	1.053
<b>Finale R-Werte [I ≥ 2σ(I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0227, wR <sub>2</sub> = 0.0434	R <sub>1</sub> = 0.0289, wR <sub>2</sub> = 0.0596	R <sub>1</sub> = 0.0248, wR <sub>2</sub> = 0.0469
<b>Finale R-Werte [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0294, wR <sub>2</sub> = 0.0458	R <sub>1</sub> = 0.0343, wR <sub>2</sub> = 0.0631	R <sub>1</sub> = 0.0300, wR <sub>2</sub> = 0.0495
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	0.94/-0.48	0.75/-0.85	0.61/-0.61


 Tabelle 8-17: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Koordinationspolymere **172** und **173**.

	<b>172</b> (B2634)	<b>173</b> (B2708)
<b>Empirische Formel</b>	$C_{26}H_{40}CuIS_2Si$	$C_{26}H_{28}CuIS_2Si$
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	635.23	623.13
<b>Temperatur / K</b>	100	100
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	$C2/c$	$C2/c$
<b><i>a</i> / Å</b>	27.2709(13)	25.768(3)
<b><i>b</i> / Å</b>	9.4520(4)	9.1531(17)
<b><i>c</i> / Å</b>	23.4374(12)	23.365(3)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	90	90
<b><math>\beta</math> / °</b>	108.576(2)	111.903(4)
<b><math>\gamma</math> / °</b>	90	90
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	5726.6(5)	5113.0(13)
<b><i>Z</i></b>	8	8
<b><math>\rho_{\text{calc}}</math> / g cm<sup>-3</sup></b>	1.474	1.619
<b>Absorptionskoeffizient</b>		
<b><math>\mu</math> / mm<sup>-1</sup></b>	2.041	2.284
<b><i>F</i>(000)</b>	2592.0	2496.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.280 × 0.201 × 0.145	0.418 × 0.223 × 0.038
<b>Strahlung</b>	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
<b>2<math>\theta</math>-Bereich für Datensammlung / °</b>	3.666 bis 56.664	3.758 bis 63.108
<b>Indexbereich</b>	$-36 \leq h \leq 36,$ $-12 \leq k \leq 12,$ $-31 \leq l \leq 31$	$-37 \leq h \leq 36,$ $-12 \leq k \leq 13,$ $-28 \leq l \leq 34$
<b>Gesammelte Reflexe</b>	125940	66990
<b>Unabhängige Reflexe</b>	7148	8492
	$[R_{\text{int}} = 0.0418,$ $R_{\text{sigma}} = 0.0132]$	$[R_{\text{int}} = 0.0572,$ $R_{\text{sigma}} = 0.0361]$
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	7148 / 0 / 288	8492 / 0 / 282
<b>Goodness-of-fit on <i>F</i><sup>2</sup></b>	1.094	1.050
<b>Finale <i>R</i>-Werte [<math>I \geq 2\sigma(I)</math>]</b>	$R_1 = 0.0193,$ $wR_2 = 0.0446$	$R_1 = 0.0323,$ $wR_2 = 0.0551$
<b>Finale <i>R</i>-Werte [alle Daten]</b>	$R_1 = 0.0217,$ $wR_2 = 0.0457$	$R_1 = 0.0479,$ $wR_2 = 0.0606$
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	0.82/-0.27	0.91/-0.71

## 8.3.11 Lumineszierende Koordinationspolymer 159 und 174

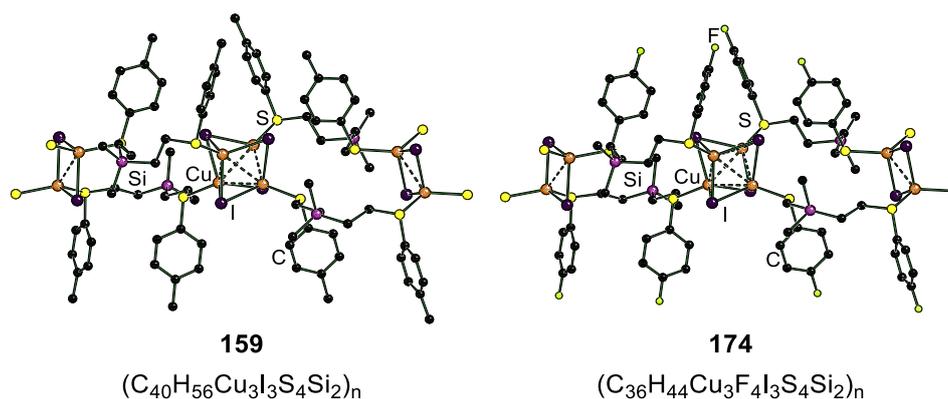
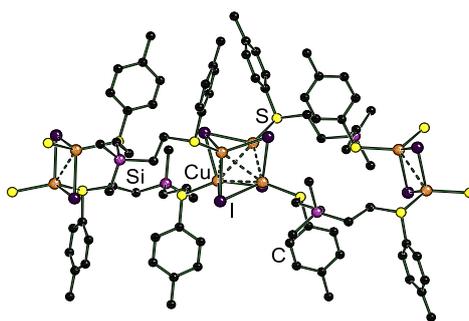


Tabelle 8-18: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Koordinationspolymere 159 und 174.

	159 (B2620)	174 (B2727)
Empirische Formel	$C_{40}H_{56}Cu_3I_3S_4Si_2$	$C_{36}H_{44}Cu_3F_4I_3S_4Si_2$
Formalgewicht / g mol <sup>-1</sup>	1292.58	1308.45
Temperatur / K	100	100
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> / Å	39.471(3)	39.6391(15)
<i>b</i> / Å	12.8545(7)	12.0691(4)
<i>c</i> / Å	19.2112(7)	19.3227(8)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	99.653(2)	99.9600(10)
$\gamma$ / °	90	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	9609.3(9)	9104.8(6)
<i>Z</i>	8	8
$\rho_{\text{calc}}$ / g cm <sup>-3</sup>	1.787	1.909
Absorptionskoeffizient $\mu$ / mm <sup>-1</sup>	3.494	3.701
<i>F</i> (000)	5072.0	5072.0
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.266 × 0.208 × 0.117	0.202 × 0.187 × 0.133
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
2 $\theta$ -Bereich für Datensammlung / °	3.874 bis 98.358	3.532 bis 120.37
Indexbereich	-84 ≤ <i>h</i> ≤ 83, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 40	-96 ≤ <i>h</i> ≤ 95, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 29, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 47
Gesammelte Reflexe	1289083	69284
Unabhängige Reflexe	48587	69284
	[ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0519, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0141]	[ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0559, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0076]
Daten / Restraints / Parameter	48587 / 0 / 477	69284 / 0 / 473
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.071	1.036
Finale <i>R</i> -Werte [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0349, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0926	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0241, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0679
Finale <i>R</i> -Werte [alle Daten]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0409, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0968	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0301, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0707
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	4.72/-5.31	5.08/-3.58

## 8.3.11.1 Koordinationspolymer 159 – temperaturabhängige Messungen



159

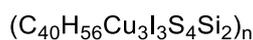


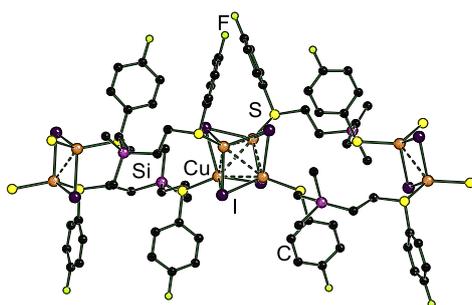
Tabelle 8-19: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der temperaturabhängigen Messung von 159.

B2624	100 K	130 K	160 K	190 K
<b>Empirische Formel</b>	C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> Cu <sub>3</sub> I <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>			
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	1292.58			
<b>Kristallsystem</b>	monoklin			
<b>Raumgruppe</b>	C <sub>2</sub> /c			
<b>a / Å</b>	39.497(2)	39.580(2)	39.6215(12)	39.6849(11)
<b>b / Å</b>	12.8605(6)	12.8679(6)	12.8730(4)	12.8775(3)
<b>c / Å</b>	19.2080(9)	19.2584(10)	19.3030(5)	19.3485(5)
<b>α / °</b>	90	90	90	90
<b>β / °</b>	99.687(2)	99.7588(17)	99.8452(10)	99.9523(9)
<b>γ / °</b>	90	90	90	90
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	9617.5(8)	9666.6(8)	9700.5(5)	9739.1(4)
<b>Z</b>	8	8	8	8
<b>ρ<sub>calc</sub> / g cm<sup>-3</sup></b>	1.785	1.776	1.770	1.763
<b>Absorptionskoeffizient μ / mm<sup>-1</sup></b>	3.491	3.474	3.462	3.448
<b>F(000)</b>	5072.0	5072.0	5072.0	5072.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.289 × 0.228 × 0.133			
<b>Strahlung</b>	MoKα (λ = 0.71073)			
<b>2θ-Bereich für Datensammlung / °</b>	3.872 bis 72.706	4.058 bis 72.65	3.862 bis 66.32	3.858 bis 65.214
<b>Indexbereich</b>	-65 ≤ h ≤ 65, -21 ≤ k ≤ 21, -32 ≤ l ≤ 32	-65 ≤ h ≤ 65, -21 ≤ k ≤ 21, -32 ≤ l ≤ 32	-60 ≤ h ≤ 60, -19 ≤ k ≤ 19, -29 ≤ l ≤ 29	-60 ≤ h ≤ 60, -19 ≤ k ≤ 19, -29 ≤ l ≤ 29
<b>Gesammelte Reflexe</b>	361442	303531	247035	309461
<b>Unabhängige Reflexe</b>	23355	23435	18504	17770
	[R <sub>int</sub> = 0.0529, R <sub>sigma</sub> = 0.0206]	[R <sub>int</sub> = 0.0513, R <sub>sigma</sub> = 0.0222]	[R <sub>int</sub> = 0.0395, R <sub>sigma</sub> = 0.0171]	[R <sub>int</sub> = 0.0391, R <sub>sigma</sub> = 0.0139]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	23355 / 0 / 477	23435 / 0 / 477	18504 / 0 / 477	17770 / 0 / 477
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.056	1.124	1.104	1.145
<b>Finale R-Werte [I ≥ 2σ(I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0273, wR <sub>2</sub> = 0.0558	R <sub>1</sub> = 0.0302, wR <sub>2</sub> = 0.0617	R <sub>1</sub> = 0.0260, wR <sub>2</sub> = 0.0543	R <sub>1</sub> = 0.0264, wR <sub>2</sub> = 0.0580
<b>Finale R-Werte [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0363, wR <sub>2</sub> = 0.0599	R <sub>1</sub> = 0.0466, wR <sub>2</sub> = 0.0727	R <sub>1</sub> = 0.0386, wR <sub>2</sub> = 0.0628	R <sub>1</sub> = 0.0391, wR <sub>2</sub> = 0.0687
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	2.10/-1.82	1.87/-2.11	1.72/-1.82	1.65/-1.72

## Kristallographische Daten

B2624	220 K	250 K	280 K	310 K
<b>Empirische Formel</b>	C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> Cu <sub>3</sub> I <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>			
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	1292.58			
<b>Kristallsystem</b>	monoklin			
<b>Raumgruppe</b>	C <sub>2</sub> /c			
<b>a / Å</b>	39.6215(12)	39.8026(15)	39.927(11)	40.037(3)
<b>b / Å</b>	12.8730(4)	12.8953(5)	12.916(3)	12.9550(10)
<b>c / Å</b>	19.3030(5)	19.4452(7)	19.556(5)	19.5934(13)
<b>α / °</b>	90	90	90	90
<b>β / °</b>	99.8452(10)	100.1768(12)	100.301(10)	100.404(3)
<b>γ / °</b>	90	90	90	90
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	9700.5(5)	9823.5(6)	9922(4)	9995.7(13)
<b>Z</b>	8	8	8	8
<b>ρ<sub>calc</sub> / g cm<sup>-3</sup></b>	1.770	1.748	1.731	1.718
<b>Absorptionskoeffizient μ / mm<sup>-1</sup></b>	3.462	3.418	3.384	3.359
<b>F(000)</b>	5072.0	5072.0	5072.0	5072.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.289 × 0.228 × 0.133			
<b>Strahlung</b>	MoKα (λ = 0.71073)			
<b>2θ-Bereich für Datensammlung / °</b>	3.862 bis 65.562	3.848 bis 63.128	3.836 bis 60.998	3.826 bis 54.998
<b>Indexbereich</b>	-60 ≤ h ≤ 60, -19 ≤ k ≤ 19, -29 ≤ l ≤ 29	-58 ≤ h ≤ 58, -18 ≤ k ≤ 18, -28 ≤ l ≤ 28	-56 ≤ h ≤ 56, -18 ≤ k ≤ 18, -27 ≤ l ≤ 27	-52 ≤ h ≤ 45, -14 ≤ k ≤ 16, -25 ≤ l ≤ 24
<b>Gesammelte Reflexe</b>	306966	286663	308313	68362
<b>Unabhängige Reflexe</b>	17860 [R <sub>int</sub> = 0.0381, R <sub>sigma</sub> = 0.0133]	16402 [R <sub>int</sub> = 0.0375, R <sub>sigma</sub> = 0.0130]	15125 [R <sub>int</sub> = 0.0437, R <sub>sigma</sub> = 0.0130]	11485 [R <sub>int</sub> = 0.0572, R <sub>sigma</sub> = 0.0354]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	17860 / 0 / 477	16402 / 0 / 477	15125 / 12 / 476	11485 / 4 2 / 475
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.100	1.088	1.031	1.020
<b>Finale R-Werte [I ≥ 2σ(I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0264, wR <sub>2</sub> = 0.0644	R <sub>1</sub> = 0.0272, wR <sub>2</sub> = 0.0610	R <sub>1</sub> = 0.0280, wR <sub>2</sub> = 0.0632	R <sub>1</sub> = 0.0326, wR <sub>2</sub> = 0.0616
<b>Finale R-Werte [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0389, wR <sub>2</sub> = 0.0760	R <sub>1</sub> = 0.0404, wR <sub>2</sub> = 0.0706	R <sub>1</sub> = 0.0390, wR <sub>2</sub> = 0.0689	R <sub>1</sub> = 0.0636, wR <sub>2</sub> = 0.0713
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	1.73/-1.71	1.41/-1.49	1.32/-1.31	0.88/-0.85

## 8.3.11.2 Koordinationspolymer 174 – temperaturabhängige Messungen



174

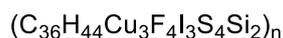


Tabelle 8-20: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der temperaturabhängigen Messung von 174.

B2726	100 K	130 K	160 K	190 K
<b>Empirische Formel</b>	C <sub>36</sub> H <sub>44</sub> Cu <sub>3</sub> F <sub>4</sub> I <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>			
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	1308.45			
<b>Kristallsystem</b>	monoklin			
<b>Raumgruppe</b>	C <sub>2</sub> /c			
<b>a / Å</b>	39.669(4)	39.7128(11)	39.7817(11)	39.8513(10)
<b>b / Å</b>	12.0697(14)	12.0654(4)	12.0634(4)	12.0625(4)
<b>c / Å</b>	19.329(2)	19.3665(6)	19.4135(6)	19.4635(5)
<b>α / °</b>	90	90	90	90
<b>β / °</b>	99.977(2)	100.0629(13)	100.1502(13)	100.2462(12)
<b>γ / °</b>	90	90	90	90
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	9114.7(18)	9136.7(5)	9170.8(5)	9207.0(5)
<b>Z</b>	8	8	8	8
<b>ρ<sub>calc</sub> / g cm<sup>-3</sup></b>	1.907	1.902	1.895	1.888
<b>Absorptionskoeffizient μ / mm<sup>-1</sup></b>	3.697	3.688	3.675	3.660
<b>F(000)</b>	5072.0	5072.0	5072.0	5072.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.415 × 0.164 × 0.110			
<b>Strahlung</b>	MoKα (λ = 0.71073)			
<b>2θ-Bereich für Datensammlung / °</b>	3.532 bis 70	3.532 bis 72.804	4.22 bis 70.172	3.532 bis 70.136
<b>Indexbereich</b>	-64 ≤ h ≤ 64, -19 ≤ k ≤ 19, -31 ≤ l ≤ 31	-52 ≤ h ≤ 66, -20 ≤ k ≤ 20, -30 ≤ l ≤ 32	-52 ≤ h ≤ 64, -19 ≤ k ≤ 19, -29 ≤ l ≤ 31	-52 ≤ h ≤ 64, -19 ≤ k ≤ 19, -29 ≤ l ≤ 31
<b>Gesammelte Reflexe</b>	870976	229668	223001	219952
<b>Unabhängige Reflexe</b>	20089	22205	20239	20335
	[R <sub>int</sub> = 0.0518, R <sub>sigma</sub> = 0.0113]	[R <sub>int</sub> = 0.0427, R <sub>sigma</sub> = 0.0261]	[R <sub>int</sub> = 0.0422, R <sub>sigma</sub> = 0.0224]	[R <sub>int</sub> = 0.0420, R <sub>sigma</sub> = 0.0216]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	20089 / 0 / 473	22205 / 0 / 473	20239 / 0 / 473	20335 / 0 / 473
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.091	1.056	1.053	1.042
<b>Finale R-Werte [I ≥ 2σ(I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0219, wR <sub>2</sub> = 0.0474	R <sub>1</sub> = 0.0304, wR <sub>2</sub> = 0.0521	R <sub>1</sub> = 0.0289, wR <sub>2</sub> = 0.0526	R <sub>1</sub> = 0.0298, wR <sub>2</sub> = 0.0559
<b>Finale R-Werte [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0257, wR <sub>2</sub> = 0.0497	R <sub>1</sub> = 0.0446, wR <sub>2</sub> = 0.0575	R <sub>1</sub> = 0.0410, wR <sub>2</sub> = 0.0577	R <sub>1</sub> = 0.0438, wR <sub>2</sub> = 0.0621
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	1.51/-1.26	1.38/-1.50	1.53/-1.49	1.66/-1.51

## Kristallographische Daten

B2726	220 K	250 K	280 K	310 K
<b>Empirische Formel</b>	C <sub>36</sub> H <sub>44</sub> Cu <sub>3</sub> F <sub>4</sub> I <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>			
<b>Formalgewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	1308.45			
<b>Kristallsystem</b>	monoklin			
<b>Raumgruppe</b>	C2/c			
<b>a / Å</b>	39.9244(13)	40.0094(16)	40.0826(19)	40.160(2)
<b>b / Å</b>	12.0627(5)	12.0668(6)	12.0652(7)	12.0659(8)
<b>c / Å</b>	19.5163(7)	19.5797(8)	19.6404(10)	19.7019(11)
<b>α / °</b>	90	90	90	90
<b>β / °</b>	100.3470(15)	100.4584(18)	100.549(2)	100.626(3)
<b>γ / °</b>	90	90	90	90
<b>Zellvolumen / Å<sup>3</sup></b>	9246.1(6)	9295.8(7)	9337.7(8)	9383.2(10)
<b>Z</b>	8	8	8	8
<b>ρ<sub>calc</sub> / g cm<sup>-3</sup></b>	1.880	1.870	1.861	1.852
<b>Absorptionskoeffizient μ / mm<sup>-1</sup></b>	3.645	3.625	3.609	3.592
<b>F(000)</b>	5072.0	5072.0	5072.0	5072.0
<b>Kristallgröße / mm<sup>3</sup></b>	0.415 × 0.164 × 0.110			
<b>Strahlung</b>	MoKα (λ = 0.71073)			
<b>2θ-Bereich für Datensammlung / °</b>	3.532 bis 68.998	3.53 bis 61.146	4.014 bis 61.176	3.53 bis 57.516
<b>Indexbereich</b>	-53 ≤ h ≤ 63, -19 ≤ k ≤ 19, -29 ≤ l ≤ 31	-51 ≤ h ≤ 57, -17 ≤ k ≤ 17, -27 ≤ l ≤ 28	-51 ≤ h ≤ 57, -17 ≤ k ≤ 17, -27 ≤ l ≤ 28	-52 ≤ h ≤ 54, -16 ≤ k ≤ 16, -26 ≤ l ≤ 26
<b>Gesammelte Reflexe</b>	214739	191708	187980	164987
<b>Unabhängige Reflexe</b>	19614 [R <sub>int</sub> = 0.0382, R <sub>sigma</sub> = 0.0199]	14247 [R <sub>int</sub> = 0.0377, R <sub>sigma</sub> = 0.0151]	14323 [R <sub>int</sub> = 0.0362, R <sub>sigma</sub> = 0.0150]	12190 [R <sub>int</sub> = 0.0359, R <sub>sigma</sub> = 0.0140]
<b>Daten / Restraints / Parameter</b>	19614 / 0 / 473	14247 / 0 / 473	14323 / 0 / 473	12190 / 0 / 473
<b>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></b>	1.035	1.032	1.012	1.016
<b>Finale R-Werte [I ≥ 2σ(I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0306, wR <sub>2</sub> = 0.0591	R <sub>1</sub> = 0.0264, wR <sub>2</sub> = 0.0573	R <sub>1</sub> = 0.0280, wR <sub>2</sub> = 0.0604	R <sub>1</sub> = 0.0274, wR <sub>2</sub> = 0.0616
<b>Finale R-Werte [alle Daten]</b>	R <sub>1</sub> = 0.0462, wR <sub>2</sub> = 0.0664	R <sub>1</sub> = 0.0349, wR <sub>2</sub> = 0.0619	R <sub>1</sub> = 0.0386, wR <sub>2</sub> = 0.0660	R <sub>1</sub> = 0.0363, wR <sub>2</sub> = 0.0669
<b>Restelektronendichte / e Å<sup>-3</sup></b>	1.67/-1.44	1.29/-1.29	1.25/-1.16	0.98/-0.99

## 9 Literatur

- [1] J. F. Wappelhorst, J. Wattenberg, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2023**, E79, 323.
- [2] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 8. Aufl., de Gruyter, Berlin/Deutschland, **2011**.
- [3] A. Libavius, *Alchemia*, **1597**.
- [4] F. Rex, *Die Alchemie des Andreas Libavius. Ein Lehrbuch der Chemie aus dem Jahre 1597. Zum ersten Mal in deutscher Übersetzung mit einem Bild- und Kommentarteil. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften in Verbindung mit der Gesellschaft Deutscher Chemiker Frankfurt am Main.*, Verlag Chemie, Weinheim/Deutschland, **1964**.
- [5] A. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1893**, 3, 267.
- [6] *The Nobel Prize in Chemistry 1913; NobelPrize.org; Nobel Prize Outreach AB 2023.* – abgerufen am 06.07.2023.
- [7] a) J. Karges, R. W. Stokes, S. M. Cohen, *Trends Chem.* **2021**, 3, 523; b) B. Rosenberg, L. van Camp, Krigas T., *Nature* **1965**, 205, 698; c) B. Rosenberg, L. van Camp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature* **1969**, 222, 385.
- [8] a) D. Astruc, *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Springer, Berlin/Deutschland, Heidelberg/Deutschland, **2007**; b) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1143; c) S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1704; d) S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H. E. Lee, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4304; e) W. Küster, *Hoppe-Seyler's Zeitschrift f. physiol. Chemie* **1912**, 463.
- [9] J. Wattenberg, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2019**.
- [10] a) D. Seebach, *Synthesis* **1977**, 1977, 357; b) D. Seebach, *Synthesis* **1969**, 1969, 17.
- [11] a) M. Leung, T. Y. Luh in *Science of Synthesis* (Hrsg.: J. Otera, R. Noyori), Thieme, Stuttgart/Deutschland, **2007**; b) I. Shahak, E. D. Bergmann, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 1005.
- [12] a) E. J. Corey, D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, 4, 1077; b) D. Seebach, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 231; c) A. B. Smith, C. M. Adams, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 365.
- [13] W. Shen, X. Hao, Y. Shi, W.-S. Tian, *Nat. Prod. Commun.* **2015**, 10, 2155-2160.
- [14] R. W. G. Wyckoff, E. Posnjak, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, 44, 30.
- [15] a) J. P. Jasinski, N. P. Rath, E. M. Holt, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 97, 91; b) H. D. Hardt, H.-J. Stoll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 442, 221.
- [16] E. R. Barth, C. Golz, M. Knorr, C. Strohmann, *Acta Cryst.* **2015**, E71, m189-90.
- [17] P. E. Braun Streb, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2018**.
- [18] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.* **2016**, B72, 171.
- [19] a) H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, H. W. Viljoen, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 319, 361; b) S. Lotz, M. Schindehutte, M. M. van Dyk, J. L. Dillen, P. H. van Rooyen, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 295, 51; c) G. J. Kruger, J. Coetzer, H. G. Raubenheimer, S. Lotz, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 142, 249; d) G. J. Kruger, G. Gafner, J. P. de Villiers, H. G. Raubenheimer, H.

- Swanepoel, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 187, 333; e) H. G. Raubenheimer, J. C. Viljoen, S. Lotz, A. Lombard, G. Kruger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 749.
- [20] F. A. Cotton, J. R. Kolb, B. R. Stults, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, 15, 239.
- [21] a) T. M. Räsänen, S. Jääskeläinen, T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 553, 453; b) S. Rossi, K. Kallinen, J. Pursiainen, T. T. Pakkanen, T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 440, 367.
- [22] M. Green, M. Draganjac, Y. Jiang, P. M. Nave, A. W. Cordes, C. D. Bryan, J. K. Dixon, S. L. Folkert, C.-H. Yu, *J. Chem. Crystallogr.* **2003**, 33, 473.
- [23] a) Y. Yamamoto, S. Sakamoto, Y. Ohki, A. Usuzawa, M. Fujita, T. Mochida, *Dalton Trans.* **2003**, 3534; b) P. H. van Rooyen, J. L. Dillen, S. Lotz, M. Schindehutte, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 273, 61.
- [24] L. Brammer, C. S. Rodger, A. J. Blake, N. R. Brooks, N. R. Champness, J. W. Cunningham, P. Hubberstey, S. J. Teat, C. Wilson, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4134.
- [25] a) K. Sakakibara, K. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, 82, 1006; b) S. E. Mann, A. E. Aliev, G. J. Tizzard, T. D. Sheppard, *Organometallics* **2011**, 30, 1772.
- [26] Y. S. Sohn, K. M. Kim, S.-J. Kang, O.-S. Jung, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4274.
- [27] K. S.-Y. Leung, W.-T. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2077.
- [28] S. A. Vinogradov, A. E. Mistrukov, I. P. Beletskaya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2679.
- [29] R. Amstutz, D. Seebach, P. Seiler, B. Schweizer, J. D. Dunitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 53.
- [30] a) A. Raghuvanshi, M. Knorr, L. Knauer, C. Strohmann, S. Boullanger, V. Moutarlier, L. Viau, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 5753; b) A. Schlachter, L. Viau, D. Fortin, L. Knauer, C. Strohmann, M. Knorr, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 13564.
- [31] C. Rim, H. Zhang, D. Y. Son, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11993.
- [32] L. Viau, M. Knorr, L. Knauer, L. Brieger, C. Strohmann, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 7581.
- [33] M. J. Hitch, S. D. Ross, *Spectrochim. Acta A* **1969**, 25, 1041.
- [34] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158.
- [35] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297; b) K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 1113.
- [36] a) A. J. Blake, A. Taylor, M. Schröder, *Polyhedron* **1990**, 9, 2911; b) J. A. R. Hartman, S. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1202; c) S. Kim, E. Lee, S. Y. Lee, S. S. Lee, L. F. Lindoy, *Inorg. Chim. Acta* **2014**, 417, 171; d) W. Levason, M. Nirwan, R. Ratnani, G. Reid, N. Tsoureas, M. Webster, *Dalton Trans.* **2007**, 439; e) N. J. Long, J. Martin, G. Opromolla, A. J. P. White, D. J. Williams, P. Zanello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1981; f) T. Rotärmel, J. Becker, S. Schindler, *Faraday Discuss.* **2022**, 234, 70.
- [37] a) N. A. Bell, L. A. March, I. W. Nowell, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 179, 73; b) J. Fábry, B. A. Maximov, *Acta Cryst.* **1991**, C47, 51; c) P. L. Goggin, P. King, D. M. McEwan, G. E. Taylor, P. Woodward, M. Sandström, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 875; d) L. Jin, S.-W. Sun, D.-H. Wu, Y. Zhang, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, 35, 226; e) S.-H. Park, H.-J. Jang, S.-S.

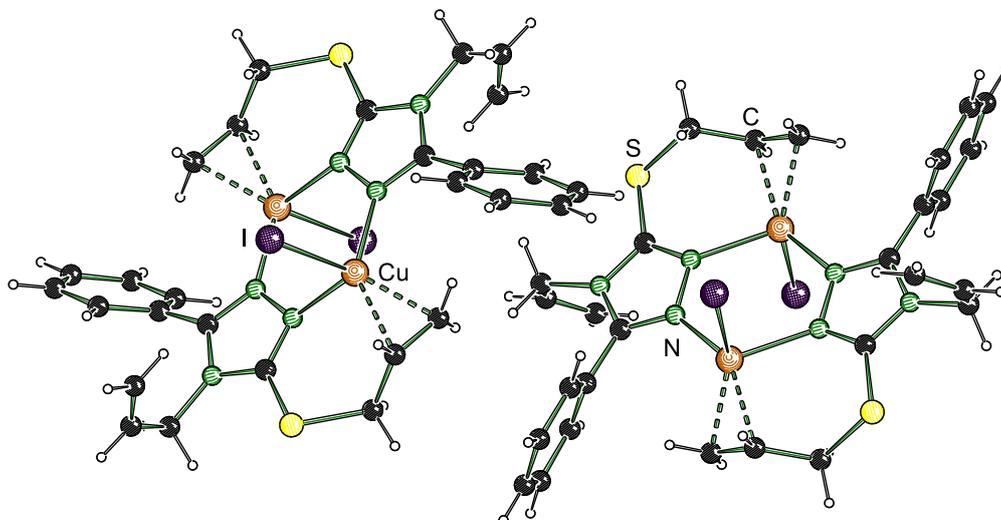
- Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*, 301; f) M. M. Raj, A. Dharmaraja, S. J. Kavitha, K. Panchanatheswaran, D. E. Lynch, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1799.
- [38] P. H. Fourcroy, D. Carré, J. Rivet, *Acta Cryst.* **1978**, *B34*, 3160.
- [39] C. Chieh, M. A. White, *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **1984**, *166*, 189.
- [40] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11113.
- [41] D. Andrae, U. Huermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preu, *Theoret. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- [42] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin/Deutschland, **2008**.
- [43] P. E. Schneider, *Bachelorarbeit*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2021**.
- [44] J. M. Kok, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Clust. Sci.* **2004**, *15*, 365.
- [45] J. H. van den Hende, W. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1009.
- [46] a) K. Itami, Y. Ushioji, T. Nokami, Y. Ohashi, J. Yoshida, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3695; b) T. Kamei, K. Fujita, K. Itami, J. Yoshida, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4725.
- [47] S. Rao, J. T. Mague, M. S. Balakrishna, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11695.
- [48] O. R. Hordiichuk, V. V. Kinzhybalov, E. A. Goreschnik, Y. I. Slyvka, M. S. Krawczyk, M. G. Mys'kiv, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *838*, 1.
- [49] A. L. Rheingold, *CCDC 1912563: Experimental Crystal Structure Determination*, **2019**, Cambridge Crystallographic Data Centre.
- [50] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533; b) R. G. Pearson, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 93.
- [51] D. Nawrot, M. Kolenič, J. Kuneš, F. Kostelansky, M. Miletin, V. Novakova, P. Zimcik, *Tetrahedron* **2018**, *74*, 594.
- [52] a) F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1-S19; b) G. Crundwell, J. Kessler, M. Kaller, M. McCoy, C. Bayne, S. A. Hardinger, K. Kantardjieff, *Acta Cryst.* **1999**, *C55*, IUC9900088; c) B. Tinant, J. P. Declercq, M. van Meerssche, *Acta Cryst.* **1987**, *C43*, 2343.
- [53] K. Omura, D. Swern, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1651.
- [54] D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 780.
- [55] D. J. Ager in *Organic Reactions* (Hrsg.: L. A. Paquette), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ/USA, **1991**.
- [56] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, S. Bienz, L. Bigler, T. Fox, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl., Thieme, Stuttgart/Deutschland, **2012**.
- [57] C. Strohmam, S. Lüdtke, O. Ulbrich, *Organometallics* **2000**, *19*, 4223.
- [58] C. Strohmam, E. Wack, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 1570.
- [59] L. Bonomo, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, N. Re, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5312.
- [60] G. R. Willey, T. J. Woodmann, R. J. Deeth, W. Errington, *Main Group Met. Chem.* **1998**, *21*, 583.
- [61] A. Achternbosch, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2022**.
- [62] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3570.
- [63] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.

- [64] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2020**, *53*, 226.
- [65] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112.
- [66] U. Flierler, D. Stalke in *Electron Density and Chemical Bonding I. Structure and Bonding* (Hrsg.: D. Stalke), Springer, Berlin/Deutschland, Heidelberg/Deutschland, **2012**, S. 1–20.
- [67] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst.* **1978**, *A34*, 909.
- [68] R. F. W. Bader, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- [69] a) M. Kaupp, B. Metz, H. Stoll, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4780; b) M. Kaupp, B. Metz, H. Stoll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4607.
- [70] a) P. Coppens, *Isr. J. Chem.* **1977**, *16*, 144; b) C. G. Gianopoulos, V. V. Zhurov, S. G. Minasian, E. R. Batista, C. Jelsch, A. A. Pinkerton, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1775; c) C. G. Gianopoulos, V. V. Zhurov, A. A. Pinkerton, *IUCrJ* **2019**, *6*, 895.
- [71] a) F. Otte, J. Kleinheider, W. Hiller, R. Wang, U. Englert, C. Strohmam, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4133; b) R. Wang, D. Hartnick, U. Englert, *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **2018**, *233*, 733; c) F. Otte, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2021**.
- [72] a) C. Däschlein, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund, Dortmund, **2009**; b) H. Ott, C. Däschlein, D. Leusser, D. Schildbach, T. Seibel, D. Stalke, C. Strohmam, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11901.
- [73] Y. A. Abramov, *Acta Cryst.* **1997**, *A53*, 264.
- [74] a) E. Espinosa, C. Lecomte, E. Molins, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 745; b) E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 170.
- [75] a) A. Wang, R. Wang, I. Kalf, A. Dreier, C. W. Lehmann, U. Englert, *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 2357; b) D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 627.
- [76] a) R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413; b) R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 385; c) V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 614; d) V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 567.
- [77] a) R. A. Finnegan, J. W. Altschuld, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 193; b) M. Stratakis, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3024.
- [78] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *339*, 7.
- [79] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, G. P. van Mier, J. A. Kanters, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 1.
- [80] a) H. Gilman, F. J. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 987; b) H. Gilman, F. J. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 4062.
- [81] K. B. Wiberg, H. Castejon, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10489.
- [82] D. A. Shirley, B. J. Reeves, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, 1.
- [83] W. Bauer, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7191.
- [84] a) F. Becke, F. W. Heinemann, D. Steinborn, *Organometallics* **1997**, *16*, 2736; b) R. Amsturz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 224.
- [85] C. Strohmam, C. Däschlein, *Chem. Commun.* **2008**, 2791.
- [86] J. Dong, X. Wang, Z. Wang, H. Song, Y. Liu, Q. Wang, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 2902.

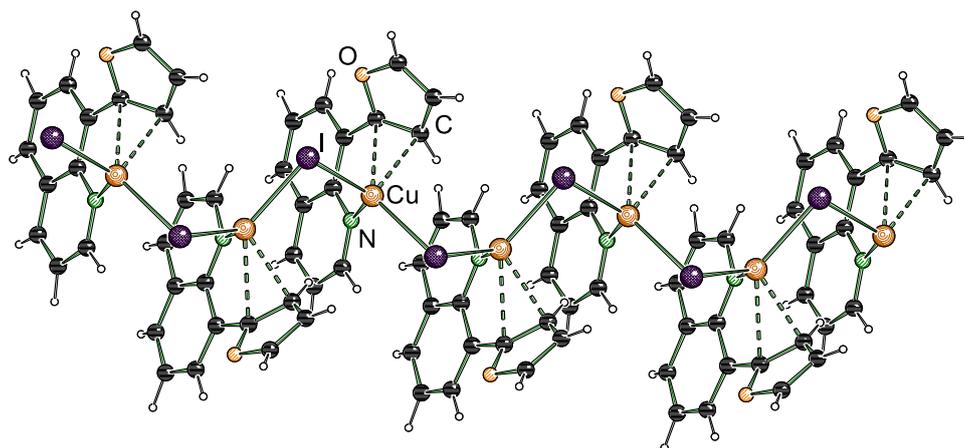
- [87] H. Ishibashi, H. Nakatani, Y. Umei, W. Yamamoto, M. Ikeda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 589.
- [88] B. M. Trost, Z. Jiao, H. Gholami, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 10532.
- [89] S. Y. Lee, S. Park, H. J. Kim, J. H. Jung, S. S. Lee, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1913.
- [90] M. Knorr, H. N. Peindy, F. Guyon, H. Sachdev, C. Strohmman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1955.
- [91] H. N. Peindy, F. Guyon, M. Knorr, A. B. Smith, J. A. Farouq, S. A. Islas, D. Rabinovich, J. A. Golen, C. Strohmman, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 479.
- [92] a) E. W. Abel, S. K. Bhargava, K. G. Orrell in *Progress in Inorganic Chemistry* (Hrsg.: S. J. Lippard), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ/USA, **1984**, S. 1–118; b) L. Vigo, M. Risto, E. M. Jahr, T. Bajorek, R. Oilunkaniemi, R. S. Laitinen, M. Lahtinen, M. Ahlgrén, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2376.
- [93] S. Gladiali, D. Fabbri, L. Kollár, C. Claver, N. Ruiz, A. Alvarez-Larena, J. F. Piniella, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 113.
- [94] a) J. Franck, E. G. Dymond, *Trans. Faraday Soc.* **1926**, *21*, 536; b) E. Condon, *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 1182; c) E. U. Condon, *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 858.
- [95] a) N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, Univ. Science Books, Sausalito, CA/USA, **2007**; b) J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. Aufl., Springer Science & Business Media LLC, Boston, MA/USA, **2006**.
- [96] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14.
- [97] a) K. Veys, D. Escudero, *J. Phys. Chem.* **2020**, *124*, 7228; b) K. Veys, D. Escudero, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 2698.
- [98] A. Jabłoński, *Nature* **1933**, *131*, 839.
- [99] a) P. N. Curtin, L. L. Tinker, C. M. Burgess, E. D. Cline, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10498; b) S. Ladouceur, D. Fortin, E. Zysman-Colman, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11514; c) M. S. Lowry, W. R. Hudson, R. A. Pascal, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14129.
- [100] K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159.
- [101] L. M. Engelhardt, P. C. Healy, J. D. Kildea, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1989**, *42*, 107.
- [102] C. K. Ryu, M. Vitale, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 869.
- [103] a) S. Perruchas, X. F. Le Goff, S. Maron, I. Maurin, F. Guillen, A. Garcia, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10967; b) Q. Benito, B. Baptiste, A. Polian, L. Delbes, L. Martinelli, T. Gacoin, J.-P. Boilot, S. Perruchas, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9821.
- [104] T. Posner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38*, 646.
- [105] A. B. Lowe, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 17.
- [106] K. Griesbaum, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 273.
- [107] C. Rissing, D. Y. Son, *Organometallics* **2008**, *27*, 5394.
- [108] D. C. Neckers, D. H. Volman, G. von Büнау in *Advances in Photochemistry* (Hrsg.: D. C. Neckers, D. H. Volman, G. von Büнау), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ/USA, **1994**, S. 1–117.

- [109] H. Jungmann, H. Güsten, D. Schulte-Frohlinde, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2690.
- [110] D. Valentine, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3449.
- [111] H. Arend, R. Perret, H. Wüest, P. Kerkoc, *J. Cryst. Growth* **1986**, *74*, 321.
- [112] Bruker, *APEX3*, Bruker AXS Inc., Madison, WI/USA, **2018**.
- [113] Bruker, *APEX4*, Bruker AXS Inc., Madison, WI/USA, **2021**.
- [114] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *A71*, 3.
- [115] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, *C71*, 3.
- [116] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339.
- [117] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [118] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Jr. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT/USA, **2009**.
- [119] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, J. G. F. Egidi, A. P. B. Peng, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. [ Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT/USA, **2016**.

## 10 Anhang



**Abbildung 10-1:** Zweites erhaltene Polymorph von Komplex **76**. Die Festkörperstrukturen unterscheiden sich dadurch, dass in der asymmetrischen Einheit ein weiteres Komplexmonomer enthalten ist, welches zum anderen verkippt ist und so ein zweites nicht-identisches Komplexmolekül bildet.<sup>[48]</sup>



**Abbildung 10-2:** 1D-Koordinationspolymer gebildet von 8-(Furan-2-yl)chinolin und Kupfer(I)-iodid hinterlegt in der CSD Datenbank.<sup>[49]</sup>

## 10.1 IR-Spektren

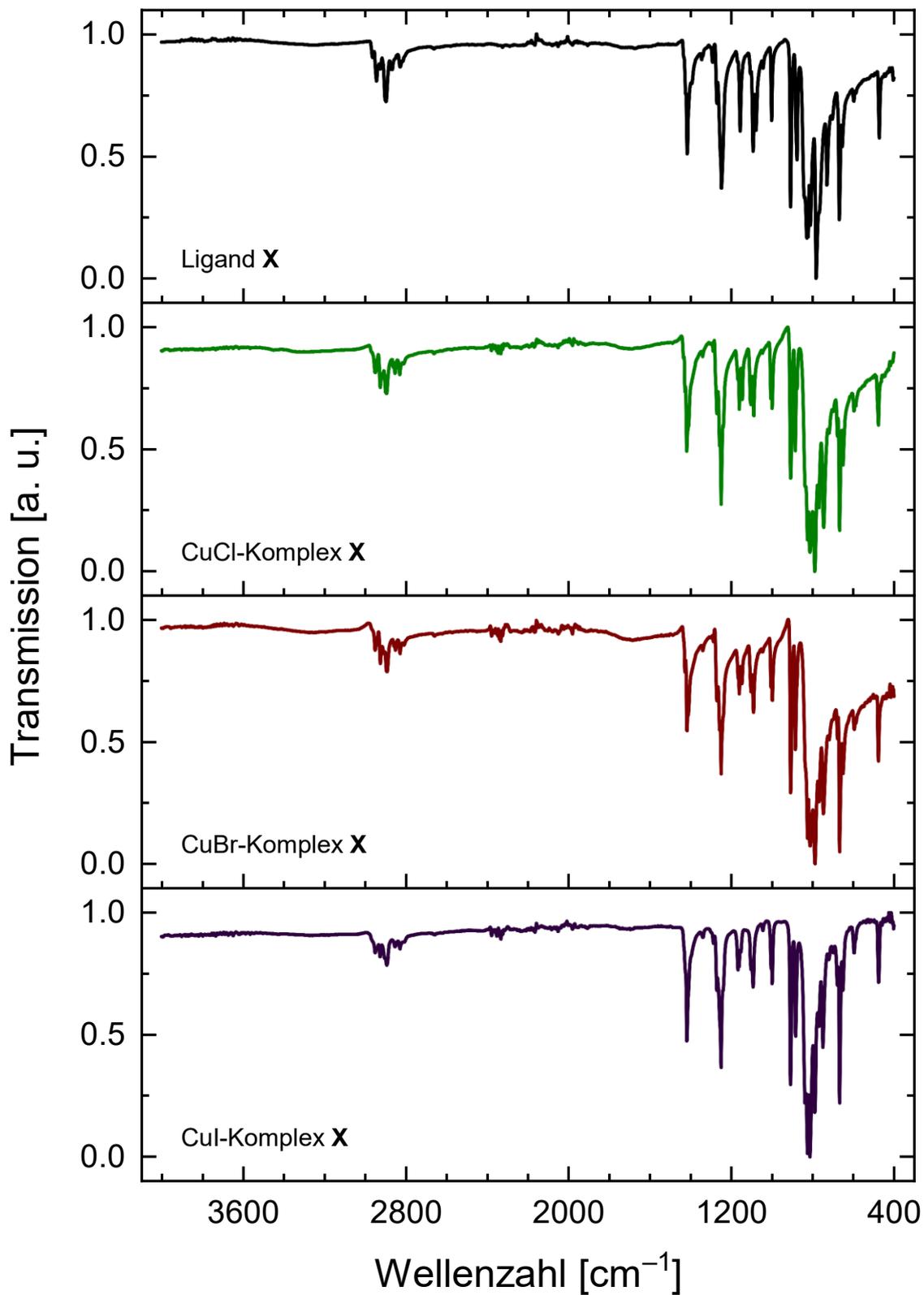


Abbildung 10-3: Vollständige Spektren von Kupfer(I)-halogenid Komplexen **40** und dem freien Liganden **37**.

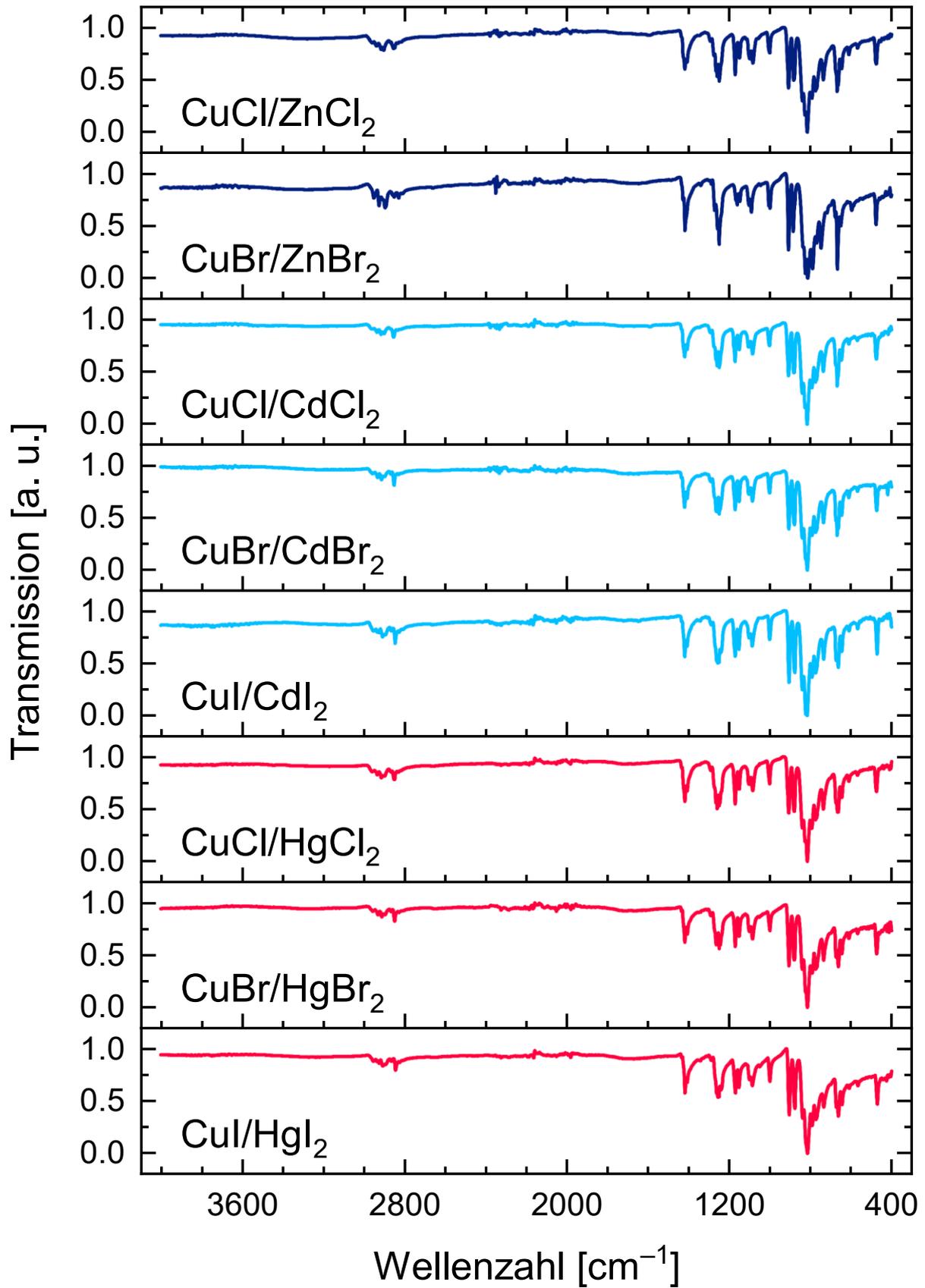
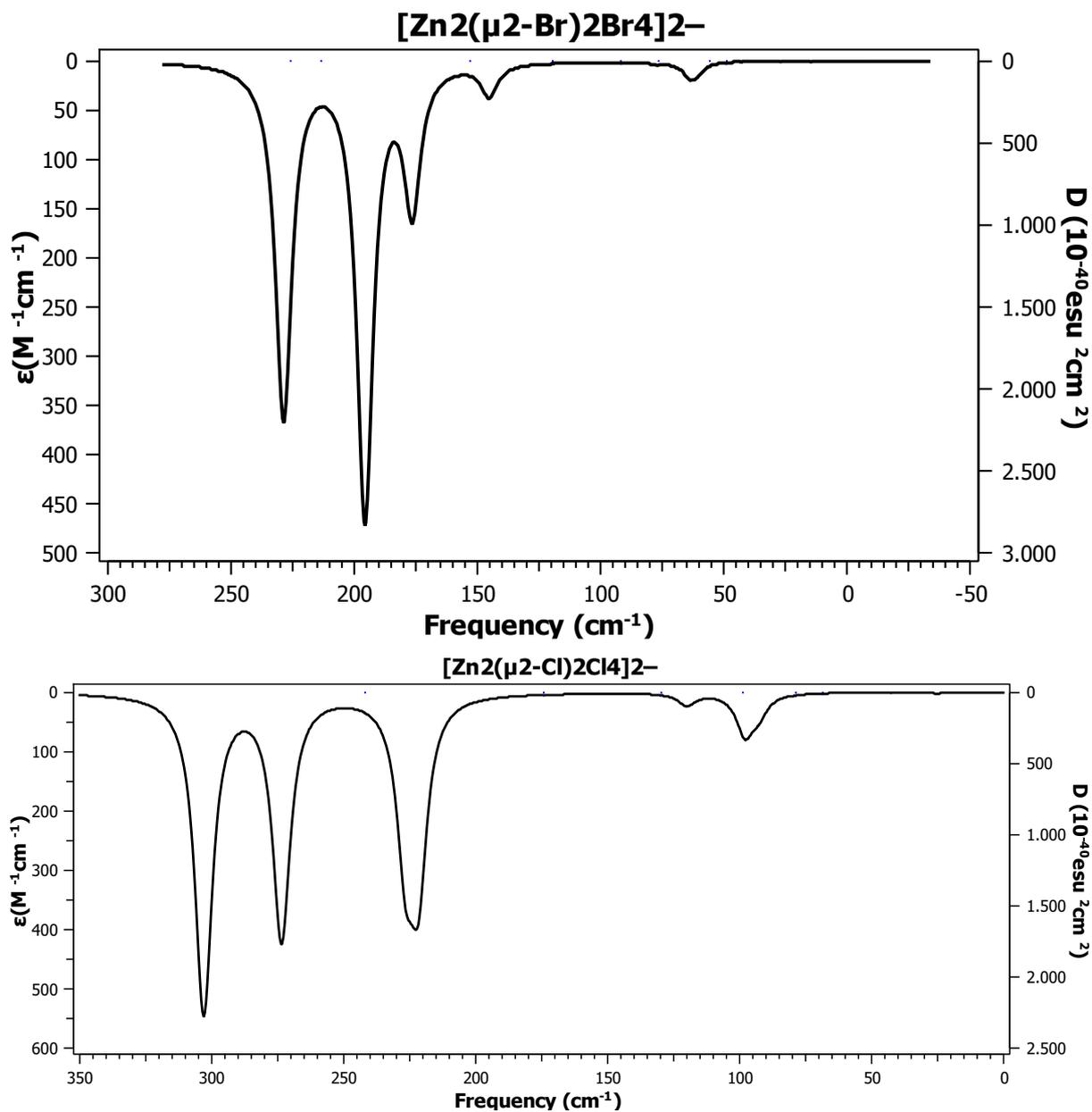
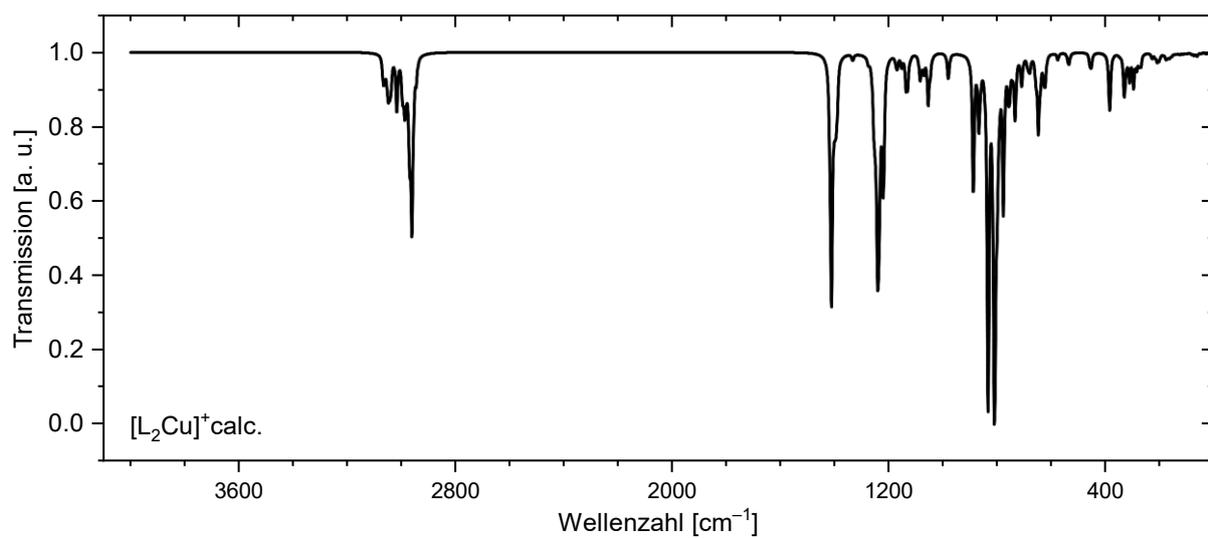


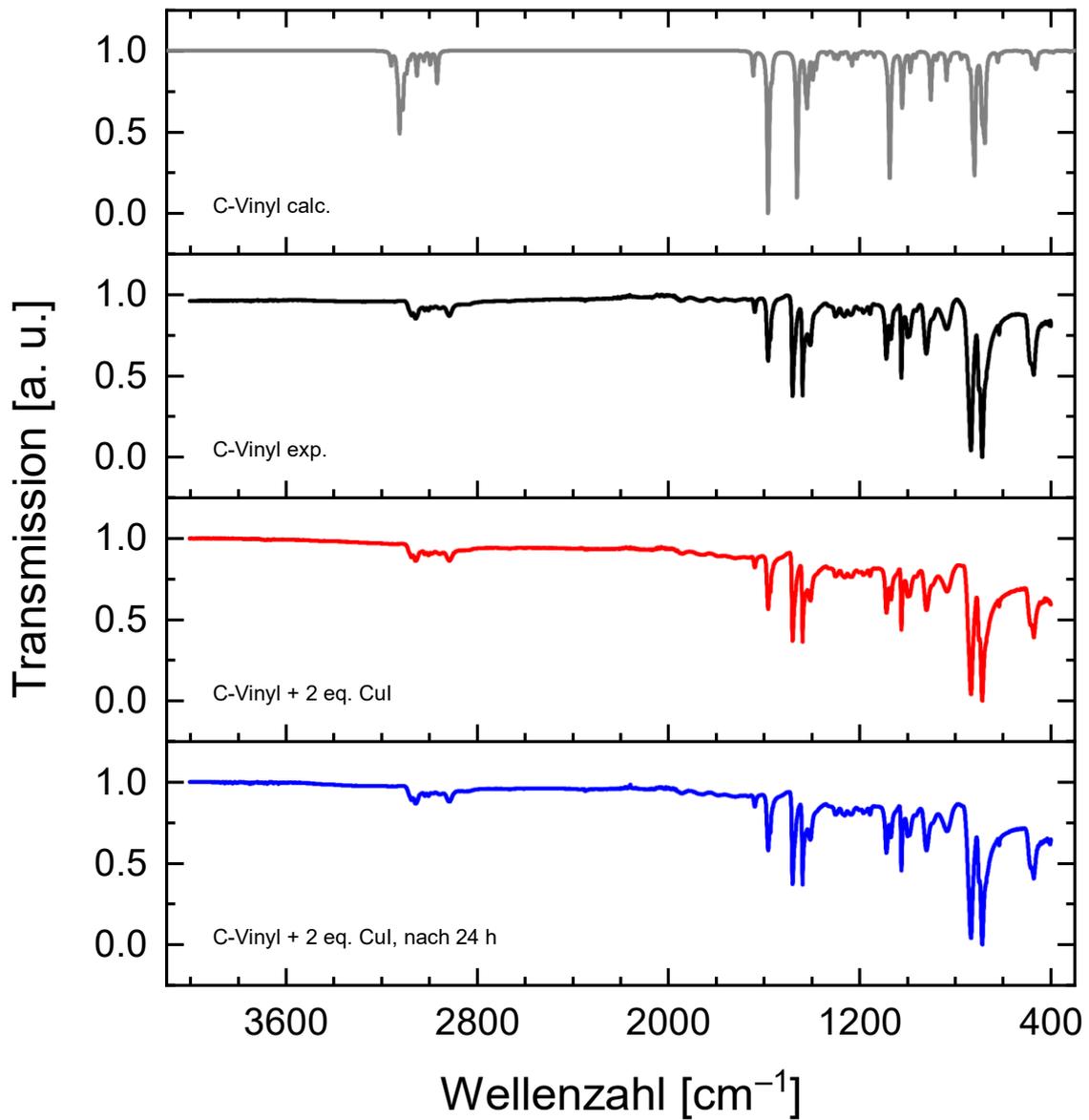
Abbildung 10-4: Vollständige Spektren der Cu(I)/Gruppe 12-Halogenid Komplexe 57-59.



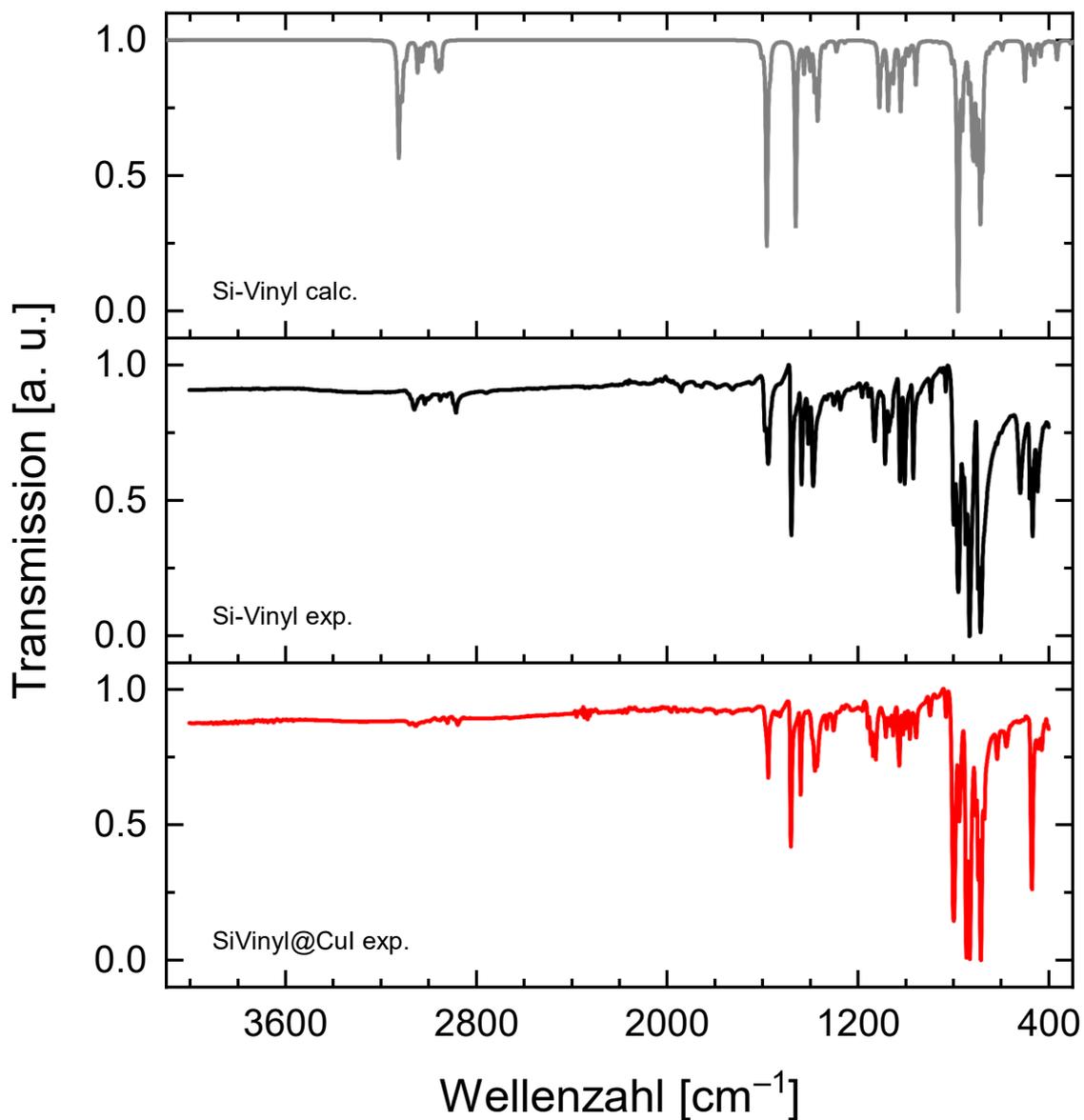
**Abbildung 10-5:** Simulierte IR-Spektren der dimeren Dianionen  $[\text{Zn}_2(\mu_2\text{-X})_2\text{X}_4]^{2-}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ . Geometrieoptimierung und Frequenzrechnung: PBEo/def-TZVP



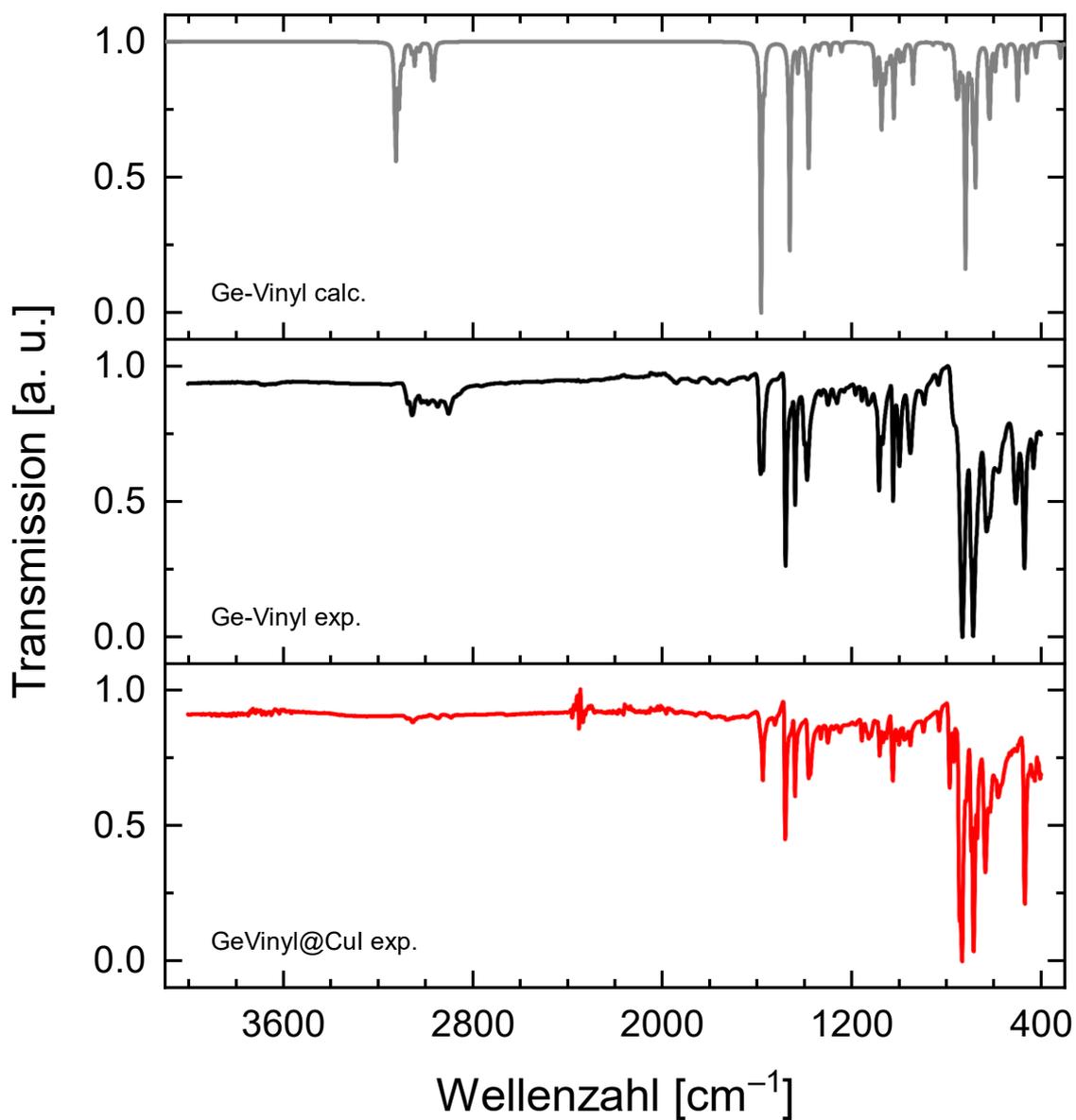
**Abbildung 10-6:** Berechnetes IR-Spektrum des Komplexkations  $[L_2Cu]^+$ , wobei L = Bis(1,3-dithian-2-yl)dimethylsilan (37). Berechnungsniveau: PBEo/def2-TZVP.<sup>[34,35]</sup>



**Abbildung 10-7:** Vollständige Spektren der C-Vinyl/CuI Komplexierung. Grau: Berechnetes Spektrum [PBEo/def2-TZVP]; schwarz: freier Ligand; rot: Vermengung Ligand + 2 eq. CuI; blau: Vermengung Ligand + 2 eq. CuI nach 24 h Lagerung bei Raumtemperatur.



**Abbildung 10-8:** Vollständige Spektren der Si-Vinyl/CuI Komplexbildung. Grau: Berechnetes Spektrum [PBEo/def2-TZVP]; schwarz: freier Ligand; rot: Koordinationspolymer **68**.



**Abbildung 10-9:** Vollständige Spektren der Ge-Vinyl/CuI Komplexierung. Grau: Berechnetes Spektrum [PBEo/def2-TZVP]; schwarz: freier Ligand; rot: Koordinationspolymer **8o**.

## 10.2 NMR-Spektren

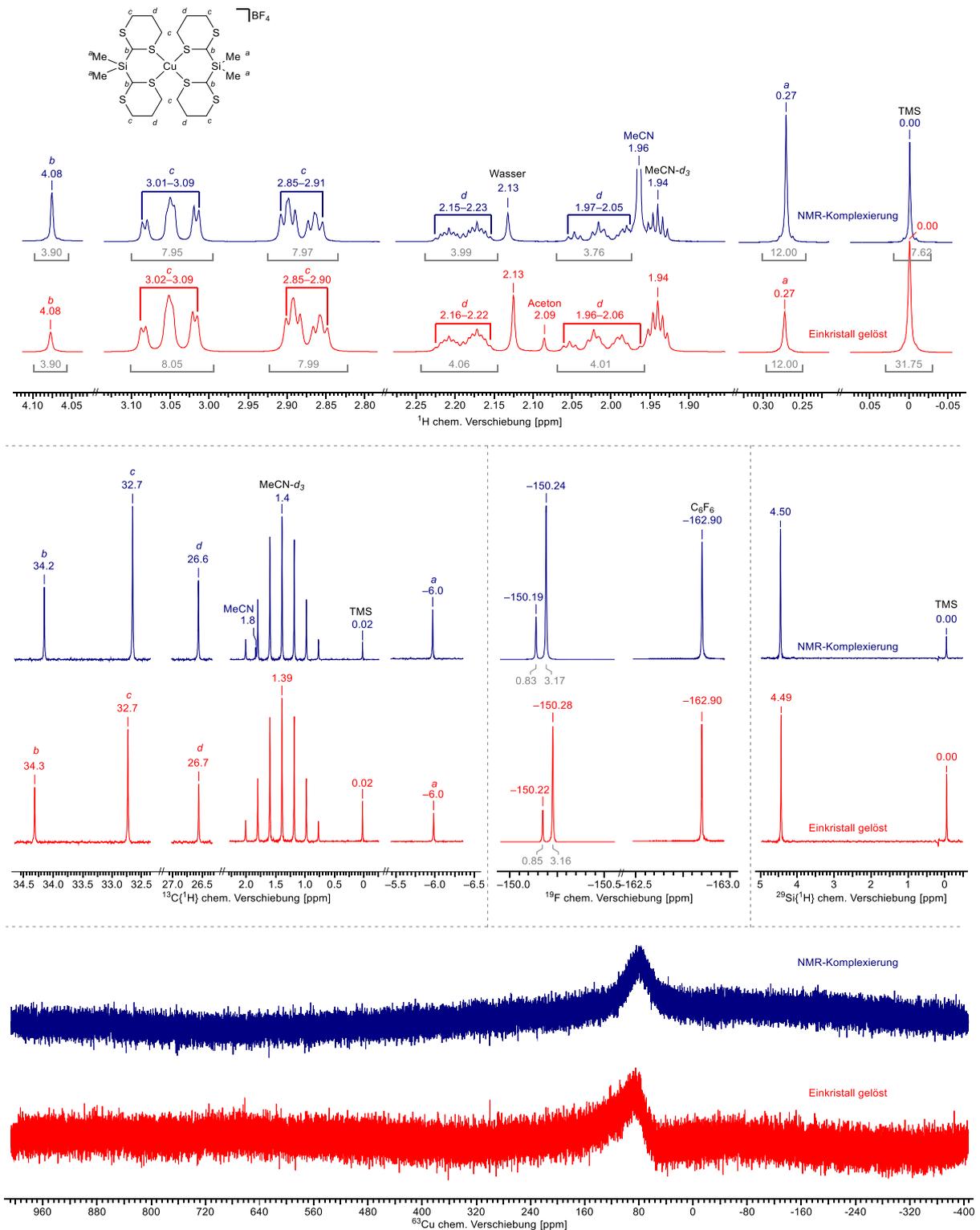
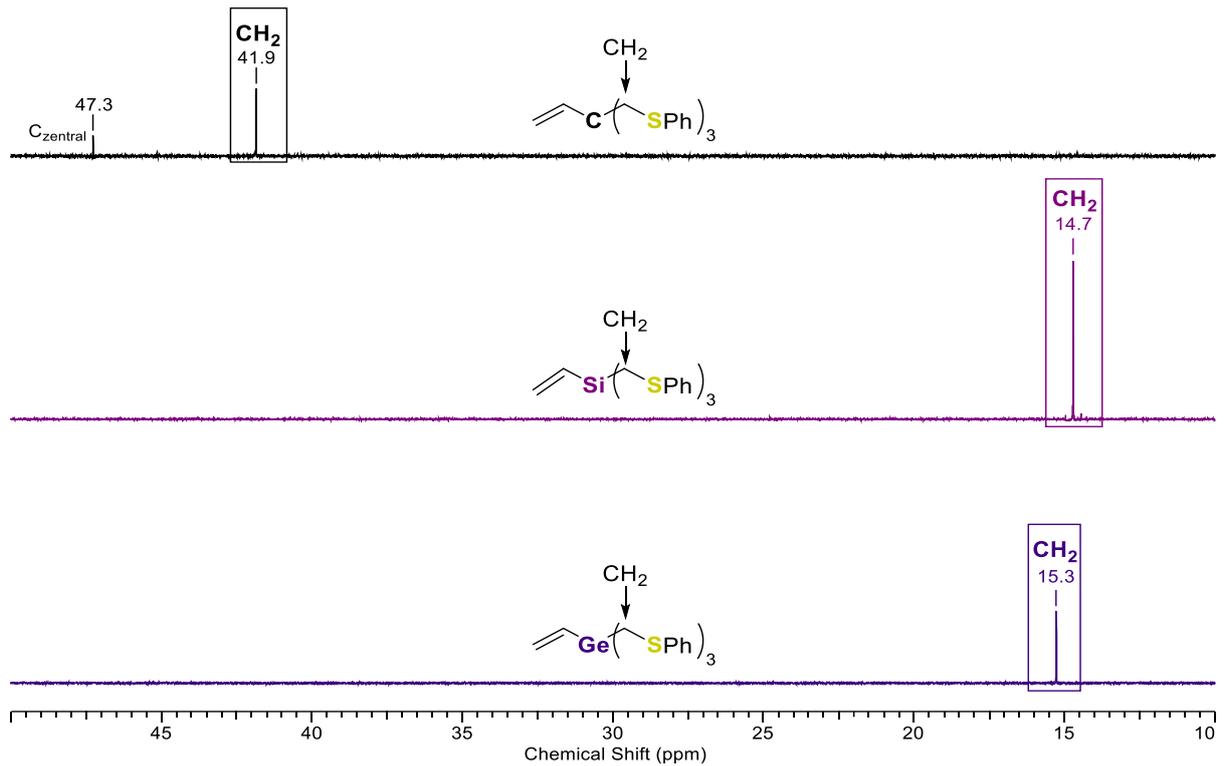
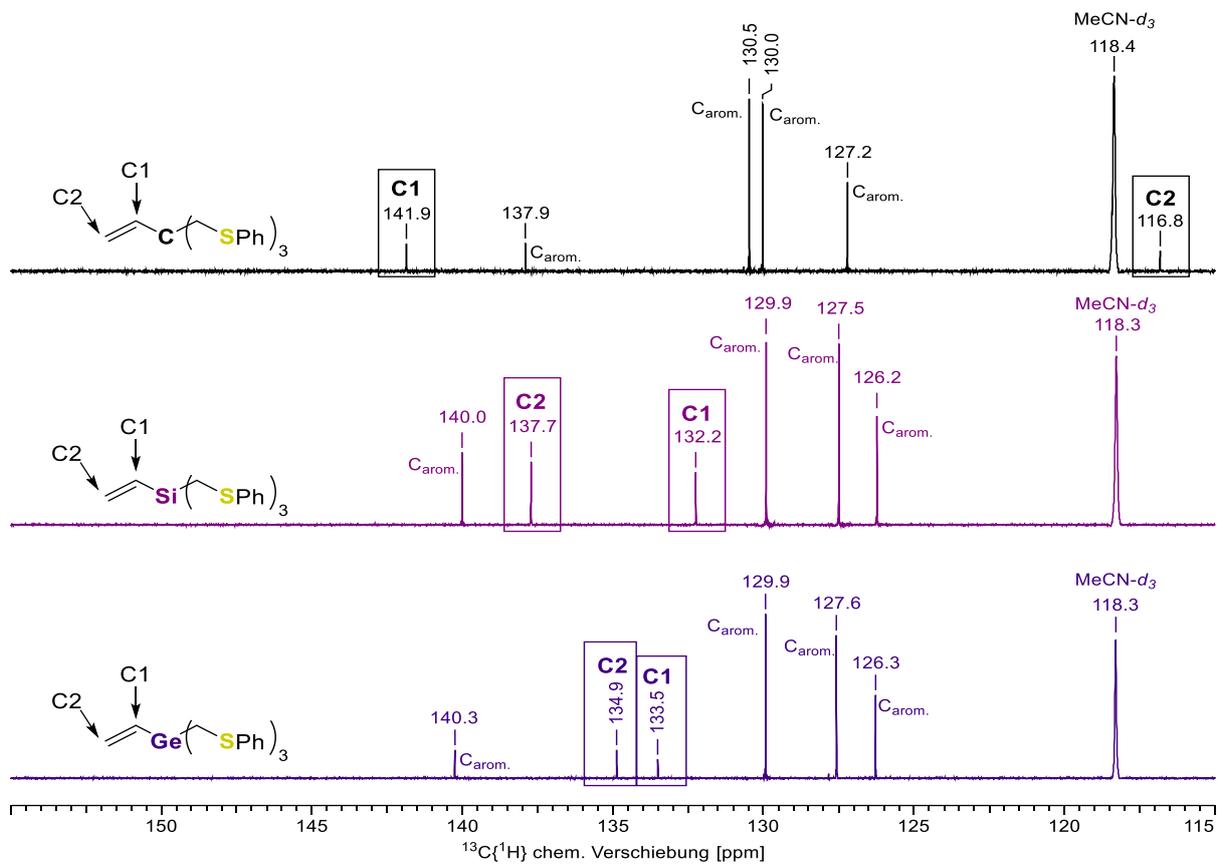


Abbildung 10-10: Vergleich der NMR-Spektren der NMR-Komplexierung von Komplex 47 und einem resolvtisierendem Einkristall von 47.

# Anhang

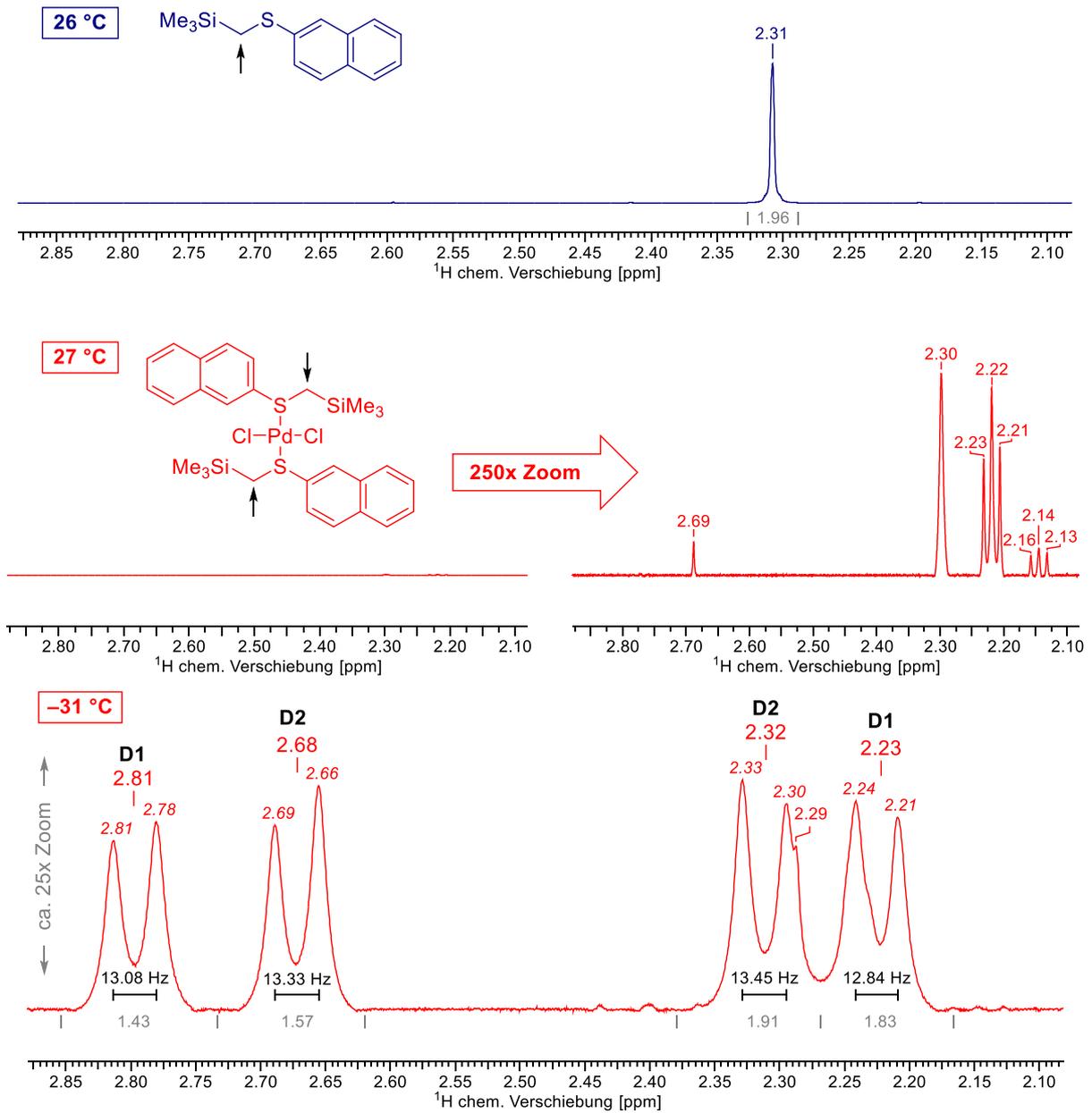


**Abbildung 10-11:** Ausschnitt aus den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren der drei Element-Vinyl Liganden. Messfrequenzen: 101 MHz (Kohlenstoff, Silicium), 151 MHz (Germanium), aufgenommen in  $\text{MeCN-}d_3$ .



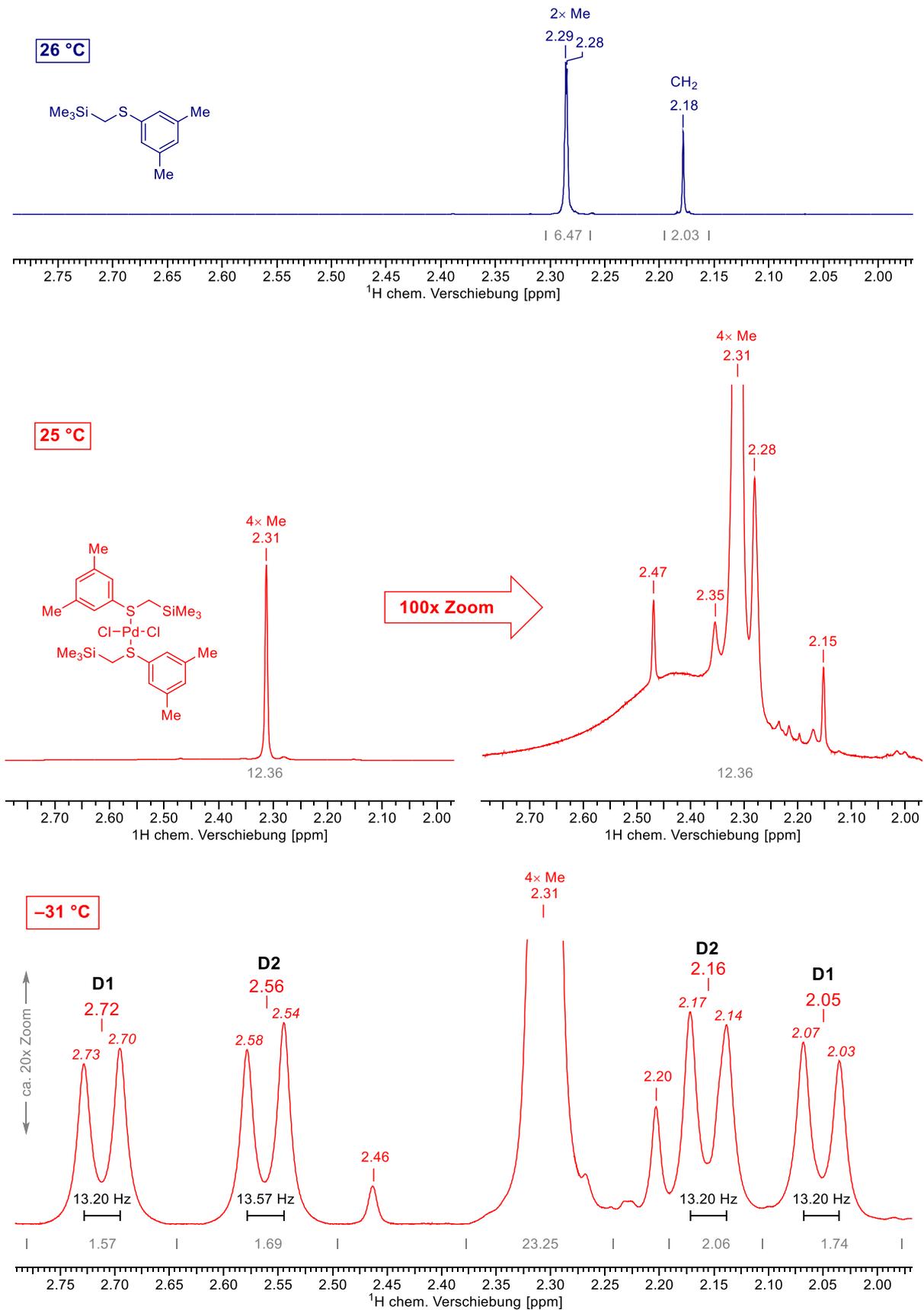
**Abbildung 10-12:** Ausschnitt aus den  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren der drei Element-Vinyl Liganden. Messfrequenzen: 101 MHz (Kohlenstoff, Silicium), 151 MHz (Germanium), aufgenommen in  $\text{MeCN-}d_3$ .

# Anhang



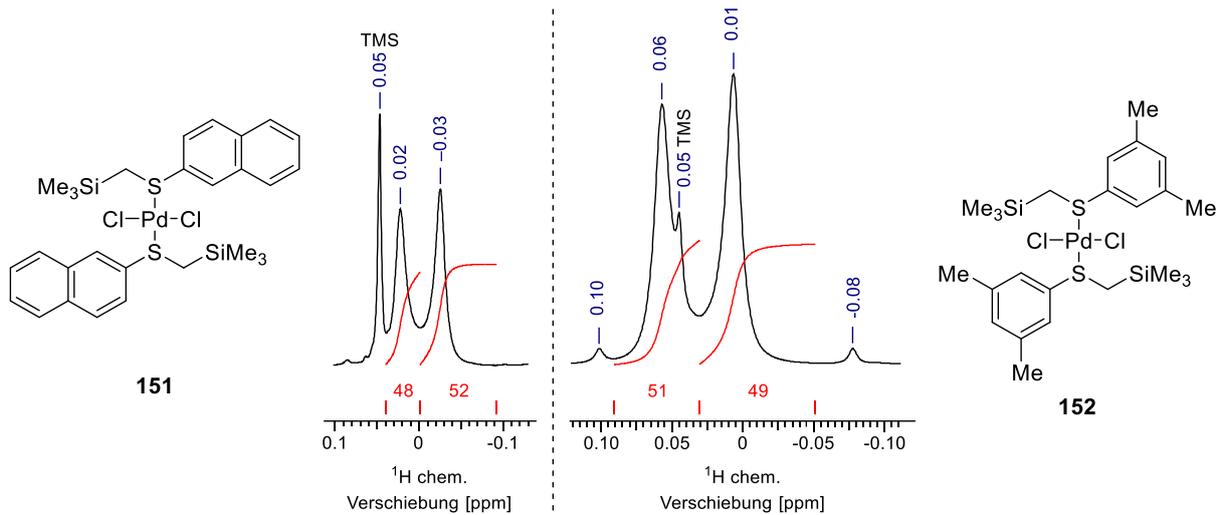
**Abbildung 10-13:** Ausschnitt auf die Bereiche der  $\text{SiCH}_2\text{S}$ -Gruppen im  $^1\text{H}$ -Spektrum für den freien Liganden **126** bei Raumtemperatur (oben, in blau), Palladium(II)-chlorid Komplex **151** bei Raumtemperatur (Mitte, in rot) und bei  $-31\text{ °C}$  (unten, in rot). Grau angegebene Werte entsprechen den Integralwerten, die Kopplungskonstanten sind in schwarz angegeben.

# Anhang

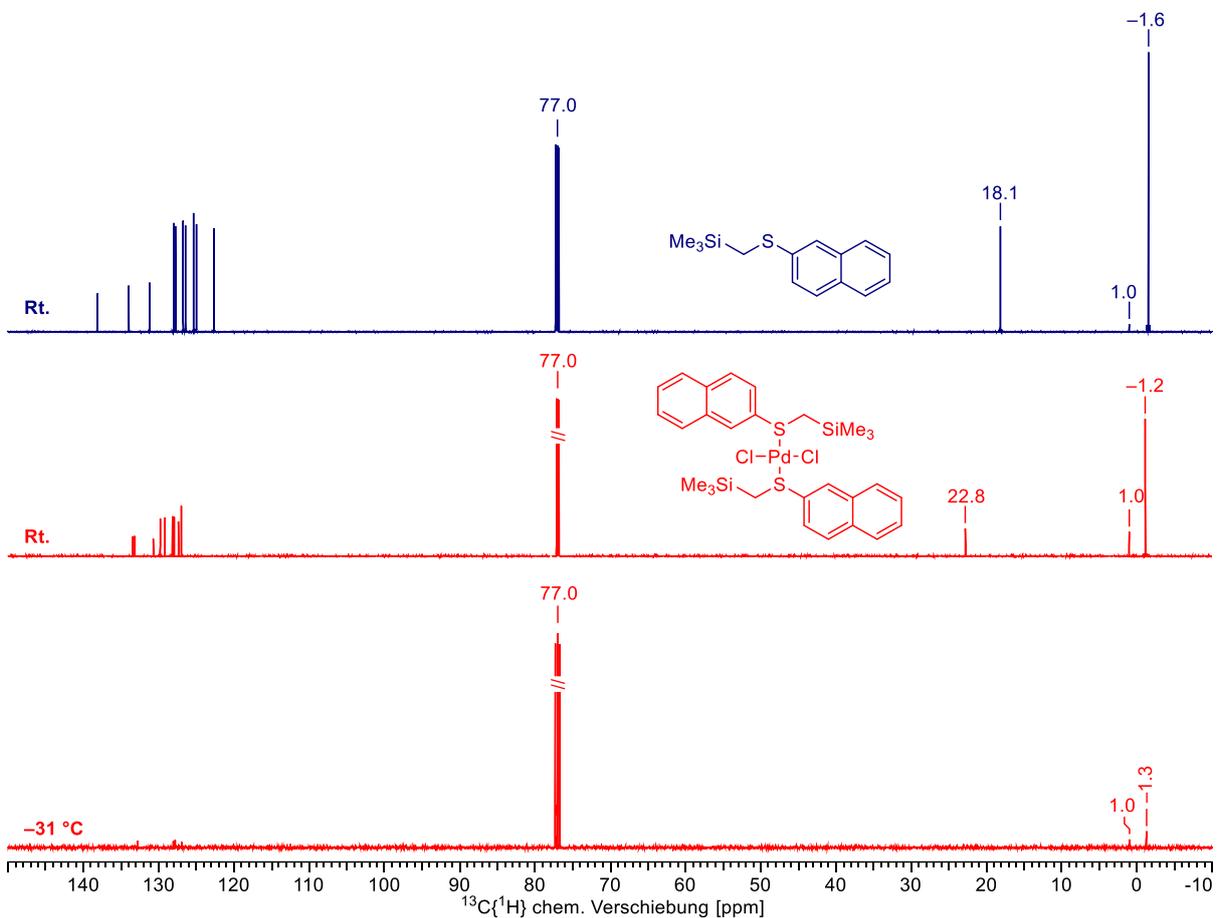


**Abbildung 10-14:** Ausschnitt auf die Bereiche der  $\text{SiCH}_2\text{S}$ -Gruppen im  $^1\text{H}$ -Spektrum für den freien Liganden **132** bei Raumtemperatur (oben, in blau), Palladium(II)-chlorid Komplex **152** bei Raumtemperatur (Mitte, in rot) und bei  $-31\text{ °C}$  (unten, in rot). Grau angegebene Werte entsprechen den Integralwerten, die Kopplungskonstanten sind in schwarz angegeben.

## Anhang

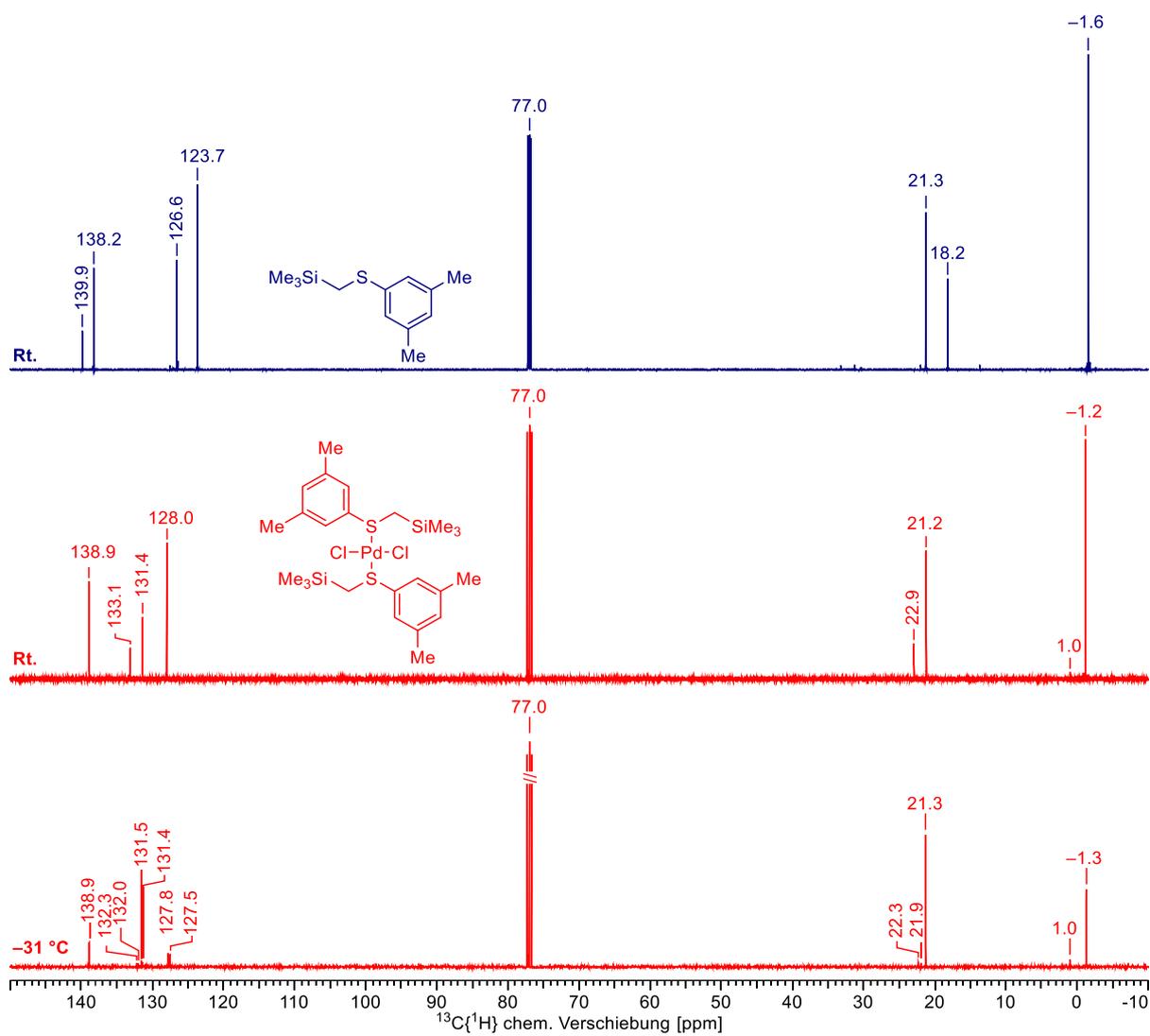


**Abbildung 10-15:**  $^1\text{H}$ -Signale der Si-gebundenen Methyl-Gruppen bei  $-31^\circ\text{C}$  zur Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse von **151** und **152**. Alle Verhältnisse werden durch das Überschneiden beider Signale und zusätzlich dem Signal des Tetramethylsilans verfälscht!



**Abbildung 10-16:** Vergleich der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren für den freien Liganden **126** und Komplex **151** bei Raumtemperatur und  $-31^\circ\text{C}$ .

# Anhang



**Abbildung 10-17:** Vergleich der  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren für den freien Liganden **132** und Komplex **152** bei Raumtemperatur und  $-31\text{ °C}$ .

### 10.3 Photophysik

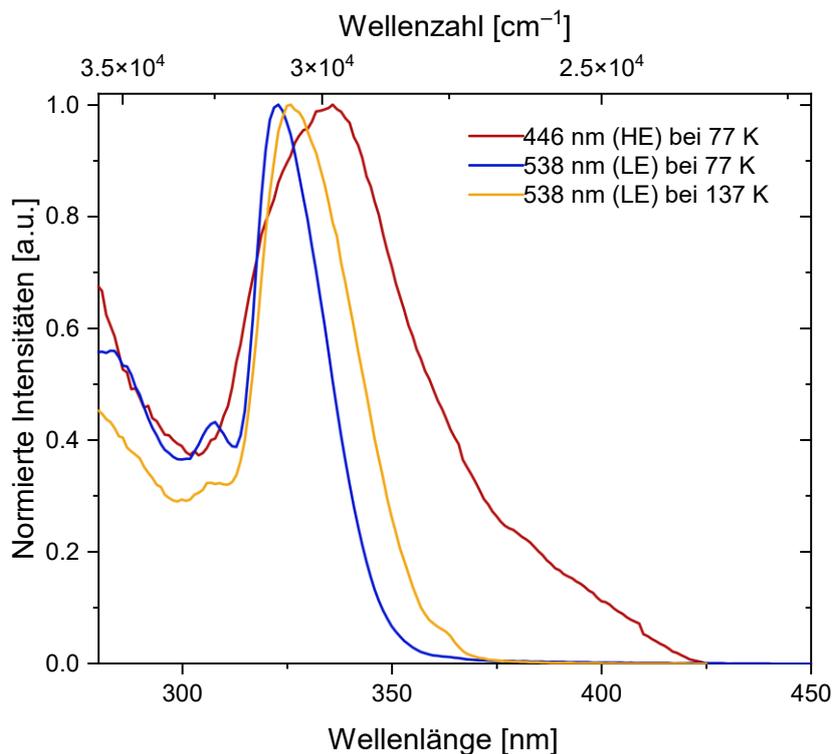


Abbildung 10-18: Anregungsspektrum bei unterschiedlichen Temperaturen für 159.

### 10.4 Elektronischer Anhang

Die beigefügten CDs enthalten sämtliche Rohdaten der enthaltenen Analysen und Charakterisierungen. Zusätzlich wurden die Daten auf Sciebo hochgeladen.



## 11 Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Wattenberg, Jonathan

Name, Vorname  
(Surname, first name)

168469

Matrikel-Nr.  
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen.

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

\_\_\_\_\_  
Ort, Datum  
(Place, date)

\_\_\_\_\_  
Unterschrift  
(Signature)

Titel der Dissertation:

(Title of the thesis)

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.\*

**\*Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.**

\_\_\_\_\_  
Ort, Datum  
(Place, date)

\_\_\_\_\_  
Unterschrift  
(Signature)