

Der P_4Q_3 -Käfig ($Q = S, Se$) als Baustein in Koordinationspolymeren und Metall-organischen Gerüstverbindungen

Dissertation

zur Erlangung des

DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV - Chemie und Pharmazie

der Universität Regensburg



vorgelegt von

Andreas Biegerl

aus Oberviechtach

Regensburg 2010

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Manfred Scheer.

Promotionsgesuch eingereicht am: 04.10.2010

Tag der mündlichen Prüfung: 22.10.2010

Vorsitzender: Prof. Dr. Henri Brunner

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Manfred Scheer

Prof. Dr. Arno Pfitzner

Prof. Dr. Bernhard Dick

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Andreas Biegerl

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 2007 bis September 2010 am Lehrstuhl Prof. Dr. M. Scheer, Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg.

Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer danke ich sehr herzlich für die hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Joachim Wachter für die Themenstellung, die vielen wertvollen fachlichen und privaten Diskussionen und die ausgesprochen gute Zusammenarbeit.

Für meine Familie

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	8
3	Koordinationspolymere aus P_4Q_3 (Q = S, Se) und Kupfer(I)-Halogeniden (X = Cl, Br, I)	9
3.1	Koordinationspolymere aus den Bausteinen P_4S_3 und CuBr	10
3.1.1	Präparative Ergebnisse	10
3.1.2	Strukturchemische Untersuchungen	10
3.1.2.1	Kristallstruktur von $(P_4S_3)_3(CuBr)_7$	10
3.1.2.2	Kristallstruktur von $(P_4S_3)(CuBr)_3$	12
3.1.2.3	Kristallstruktur von $(P_4S_3)(CuBr)$	13
3.1.3	^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie im System $P_4S_3/CuBr$	14
3.2	Koordinationspolymere aus P_4Se_3 und CuX (X = Cl, Br, I)	18
3.2.1	Präparative Ergebnisse	18
3.2.1.1	Umsetzungen von P_4Se_3 mit Kupfer(I)-Halogeniden	18
3.2.1.2	Synthese mit dem Hilfsreagens $P_4Se_3 \cdot Cr(CO)_5$	19
3.2.2	Strukturchemische Untersuchungen	20
3.2.2.1	Kristallstruktur von $(P_4Se_3)(CuCl)$	20
3.2.2.2	Kristallstruktur von $(P_4Se_3)_2(CuBr)_3$	22
3.2.2.3	Kristallstruktur von $(P_4Se_3)(CuI)$	23
3.2.2.4	Kristallstruktur von $(P_4Se_3)_2(CuI)_3$	24
3.2.2.5	Kristallstruktur von $(P_4Se_3)(CuI) \cdot (P_4Se_3)$	26
3.2.3	^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie im System P_4Se_3/CuX (X = Cl, Br, I)	28

3.3	Theoretische und Raman-spektroskopische Untersuchungen ausgewählter Koordinationspolymere	34
3.4	Phasenumwandlungen ausgewählter Koordinationspolymere	46
3.4.1	Phasenumwandlungen von $(P_4S_3)(CuI)$ und $(P_4S_3)(CuI)_3$	47
3.4.1	Phasenumwandlungen von $(P_4Se_3)(CuCl)$ und $(P_4Se_3)_2(CuBr)_3$	51
4	Untersuchungen zum Aufbau von Metall-organischen Gerüstverbindungen mit Stickstoff- und Phosphor-Liganden	55
4.1	Koordinationspolymere bestehend aus den Bausteinen P_4S_3 , CuX ($X = Cl, Br$) und Diazin	55
4.2	Komplexe und Netzwerke mit multifunktionellen Phosphinliganden	64
4.2.1	Umsetzungen von P_4S_3 , tertiären Phosphinen und CuX ($X = Cl, Br, I$)	65
4.2.2	Versuche zum Aufbau von Koordinationspolymeren aus $(P_4S_3)(CuI)(PEt_3)$	68
4.2.3	Koordinationspolymere mit dem dppe-Baustein	70
4.2.3.1	Umsetzungen von P_4S_3 und dppe mit Kupfer(I)-chlorid	70
4.2.3.2	Synthese und Charakterisierung von $2D-(P_4S_3)(dppe)(CuX)$ ($X = Br, I$)	71
4.2.3.3	Synthese und Charakterisierung von $1D-(P_4S_3)(dppe)(CuI)$	73
5	Untersuchungen zur Synthese von Hybrid-Polymeren mit P_n-Ligandkomplexen	77
5.1	Umsetzungen von $[Cp^0Mo(CO)_2P_3]$ bzw. $[Cp^*_2Mo_2(CO)_4P_2]$ mit P_4S_3 und CuI	78
5.2	Umsetzungen von $[Cp^*FeP_5]$ mit P_4S_3 und CuX ($X = Cl, I$)	79
5.2.1	Synthese von $[P_4S_3@ \{(Cp^*FeP_5)_{12}(CuCl)_{20}\}]$ und dessen Charakterisierung	79
5.2.2	Untersuchungen im System $[Cp^*FeP_5]/P_4S_3/CuI$	81

6	Experimenteller Teil	85
6.1	Allgemeines	85
6.1.1	Arbeitstechnik	85
6.1.2	Analytik	85
6.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	87
6.3	Darstellung von P_4Se_3	88
6.4	Mehrfachaddition von $Cr(CO)_5THF$ an den P_4Se_3 -Käfig	88
6.5	Synthese von Polymeren aus Kupfer(I)-Halogeniden und P_4Q_3	88
6.5.1	Untersuchungen im System $P_4S_3/CuBr$	88
6.5.1.1	Synthese von $(P_4S_3)_3(CuBr)_7$	88
6.5.1.2	$(P_4S_3)(CuBr)_3$ und $(P_4S_3)(CuBr)$	89
6.5.2	Umsetzungen von P_4Se_3 mit CuX ($X = Cl, Br, I$)	89
6.5.3	Untersuchungen im System $(P_4Se_3) \cdot Cr(CO)_5/CuI$	91
6.6	Untersuchungen zur Synthese von Metall-organischen Gerüstverbindungen	91
6.6.1	Synthese von $(P_4S_3)_2(C_4H_4N_2)(CuCl)_4$	91
6.6.2	Untersuchung des Systems $P_4S_3/C_4H_4N_2/CuBr$	92
6.6.3	Untersuchungen zum Aufbau Metall-organischer Gerüstverbindungen mit multifunktionellen Phosphinliganden	92
6.6.3.1	Synthese von $(P_4S_3)(CuX)[P(C_2H_5)_3]_2$ ($X = Cl, Br, I$)	92
6.6.3.2	Synthese von $(P_4S_3)(CuCl)[P(CH_3)(C_3H_7)_2]_2$	94
6.6.3.3	Synthese von $(P_4S_3)(CuI)[P(C_6H_{11})_3]_2$	94
6.6.4	Umsetzung von $(P_4S_3)(CuI)[P(C_2H_5)_3]_2$ mit CuX ($X = Cl, I$)	95
6.6.4.1	Umsetzung mit CuI im Überschuss	95

6.6.4.2	Umsetzung von 16 mit CuCl im Verhältnis 1:1	95
6.6.5	Umsetzungen mit dem dppe-Molekül als Baustein	95
6.6.5.1	Umsetzungen im System P_4S_3 /dppe/CuCl	95
6.6.5.2	Synthese von 2D- $(P_4S_3)(dppe)(CuX)$ (X = Br, I)	96
6.6.5.3	Synthese von 1D- $(P_4S_3)(dppe)(CuI)$	96
6.7	Untersuchungen zur Synthese von Hybrid-Polymeren mit P_n - Ligandkomplexen	96
6.7.1	Umsetzungen im System $[Cp^*FeP_5]$, P_4S_3 und CuCl	96
6.7.2	Umsetzungen im System $[Cp^*FeP_5]$, P_4S_3 und CuI	97
7	Zusammenfassung	98
8	Literaturverzeichnis	108
9	Anhang	113
9.1	Verbindungsverzeichnis	113
9.2	Kristallographische Daten	114
9.3	Atomauslenkungen der berechneten Ramanverschiebungen	124

1 Einleitung

Der Begriff „Koordinationspolymer“ wurde 1964 erstmals von J. C. Bailar definiert, als er organische Polymere mit periodisch aufgebauten anorganischen Verbindungen verglich.^[1] Er stellte Vorschriften für die Synthese der neu entdeckten Materialien auf und beschrieb die Eigenschaften, die Metallionen und organische Liganden erfüllen müssten. So sollten die Metall-Ligand-Bindungen leicht durch Solvation gebrochen werden und die gelösten Bestandteile müssten nicht unbedingt aus den monomeren Einheiten bestehen. Seitdem wurde eine Vielzahl von Verbindungen veröffentlicht, denen man den Begriff „Koordinationspolymer“ zuteilt. Seit 1991 findet die Bezeichnung „Metall-organische Gerüstverbindung“ (Metal-Organic Framework, MOF) zunehmend Verwendung, die durch Yaghi auf der Basis des neu synthetisierten Kupfer-4,4'-bipyridyl-Komplexes eingeführt wurde (Abb. 1).^[2]

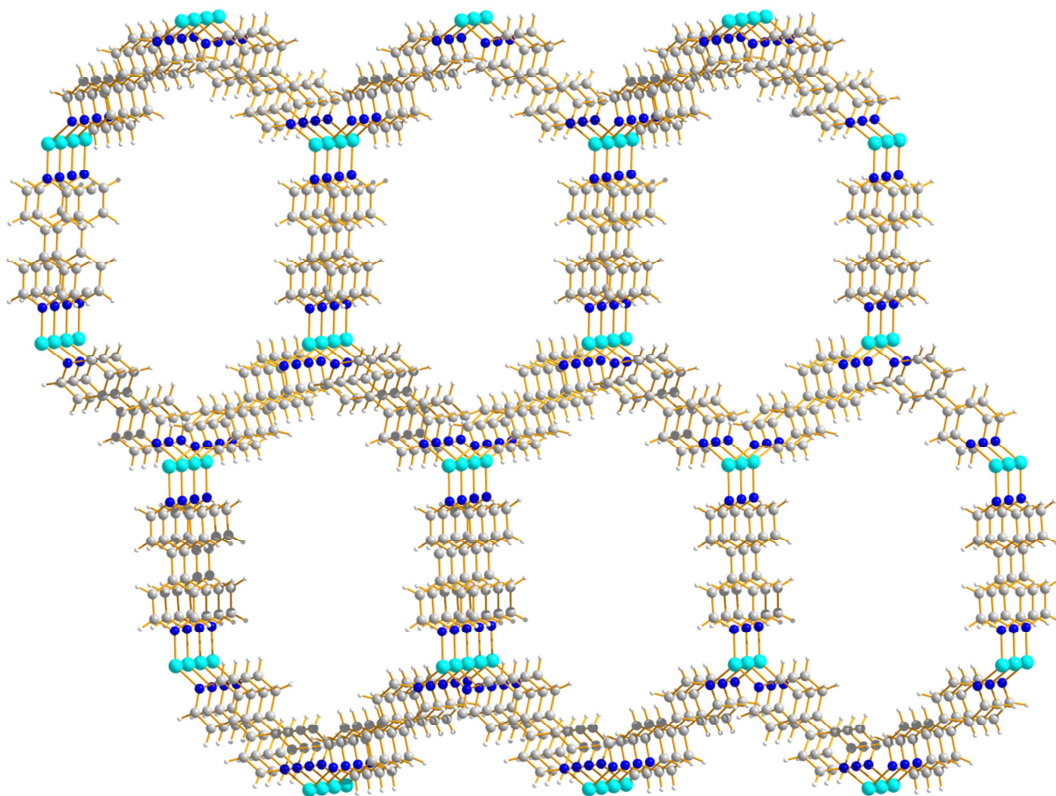


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1.5}\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$.^[2]

Er beschrieb den Begriff „Koordinationspolymer“ als „undoubtedly the most nebulous, as it simply signifies the extended connection of metal and ligand monomers through coordination bonds with no regard towards the final structure or morphology.“^[3] Die Bezeichnung „Metall-organische Gerüstverbindung“ sollte dagegen für diejenigen Verbindungen verwendet werden, die relativ starke Bindungen, modifizierbare organische Linker und geometrisch wohldefinierte Strukturen besitzen. Die Porosität der Netzwerke als alleiniges Einteilungsmerkmal heranzuziehen, wie es beispielsweise Kaskel bevorzugt,^[4] ist laut Yaghi eher ungeeignet, da diese in den meisten Fällen nur kristallographisch analysiert wurde und die Netzwerkzwischenräume durch Lösungsmittelmoleküle besetzt sind, die nicht entfernt werden können, ohne die Netzwerkstruktur zu zerstören. Legt man dennoch der Einteilung die Porosität, die MOFs mit den Zeolithen gemeinsam haben (Abb. 2), zu Grunde, so können zehn Prozent aller Koordinationspolymere der Gruppe der Metall-organischen Gerüstverbindungen zugeordnet werden.^[4]

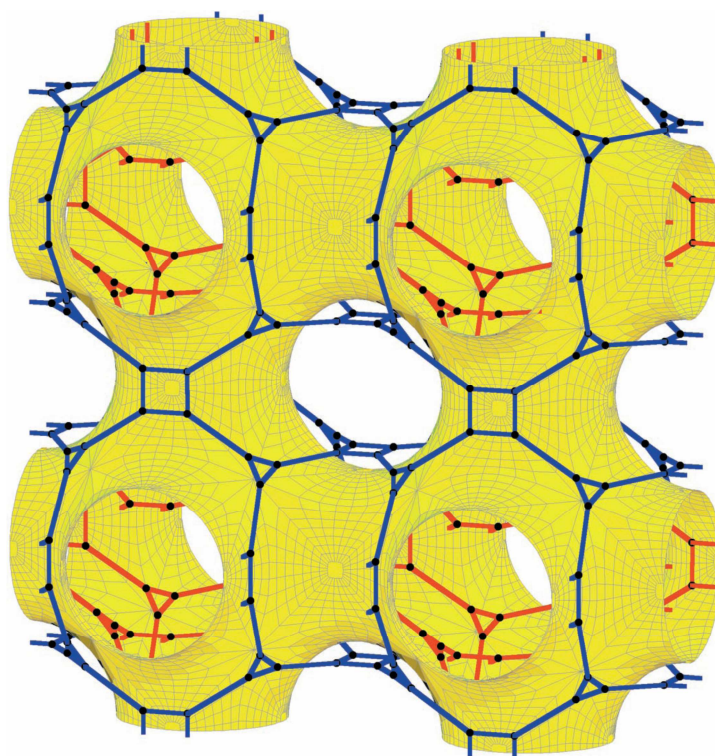


Abb. 2. Zwei verflochtene MOF-14 Netzwerke (blau und rot).^[2]

Typischerweise bestehen MOFs aus sekundären Baueinheiten und Linkern, die in Kombination eine Flexibilität der Koordinationsgeometrie und Konformation erlauben. Die Synthese von strukturdynamischen Netzwerken, die für Anwendungen besonders interessant sind, gelang bislang jedoch nur in wenigen Fällen.^[5] Sie können zwischen Biopolymeren (z. B. Proteine) und starren, porösen anorganischen Festkörpern (Zeolithe) eingeordnet werden, wobei man veröffentlichte Beispiele bei Gérard Férey^[6], dessen Arbeitsgruppe „atmende“ Netzwerke synthetisierte und ebenso bei Kitagawa^[7] und Cohen^[8] findet. MOFs besitzen durch die gezielte Verwendung von Liganden mit gewünschten Eigenschaften eine Vielzahl an Verwendungsmöglichkeiten. So besitzen sie großes Potential in der Speicherung und Trennung gasförmiger Moleküle^[9, 10] (z. B. Wasserstoff, CO₂), sind oftmals katalytisch aktiv^[11, 12], haben photophysikalisch^[13-15] und magnetisch^[16, 17] interessante Eigenschaften und können als Transportmittel für Medikamente^[18] eingesetzt werden.

Was ihre Benutzung einschränkt ist die Tatsache, dass sie thermisch nicht besonders robust sind, wobei sich die Mehrzahl der Verbindungen bei ca. 250 °C zersetzt. Das liegt ihrem modularen Aufbau zugrunde, da sie aus anorganischen mehrkernigen Komplexen bestehen, die durch organische bi-, tri- und multifunktionelle Liganden verlinkt werden.^[4] Als Konnektoren kommen oft Carboxylate zum Einsatz, aber auch Bipyridinliganden werden häufig verwendet. In MOFs finden fast alle Metalle Verwendung, so wurden Fe, Co, Ni, Zn, Mo, Mg, Al und viele andere Metalle bislang erfolgreich eingesetzt. Die besondere Stärke von MOFs liegt aber darin, dass durch geschickte Wahl der organischen Linkermoleküle deren Eigenschaften gezielt einstellbar sind. Dabei kommt es nicht ausschließlich auf die Porengröße an, sondern man versucht vielmehr Funktionalitäten in das anorganische Gerüst durch die Auswahl geeigneter verbrückender Liganden mit einzubauen.

Das „Designen“ der Eigenschaften über die Verwendung geeigneter organischer Linker trägt zur Entstehung dieser relativ neuen Verbindungsklasse bei. In anorganischen Koordinationspolymeren ist dies nur zu einem gewissen Teil möglich. Sie zeichnen

sich eher durch ihre magnetischen, halbleitenden und ionenleitenden Fähigkeiten aus, letztere wurden zum Beispiel für die Adduktverbindung $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$ beschrieben.^[19]

Besonders in den letzten Jahren gewann das Gebiet der Kupfer(I)-Halogenid-Koordinationsverbindungen nicht zuletzt wegen ihrer strukturellen Vielfalt zunehmend an Bedeutung. Dabei wurden Verbindungen synthetisiert, bei welchen cuprophile Wechselwirkungen diskutiert wurden^[20-28] und die für Anwendungen in nicht-linearer Optik geeignet scheinen.^[25, 29-34]

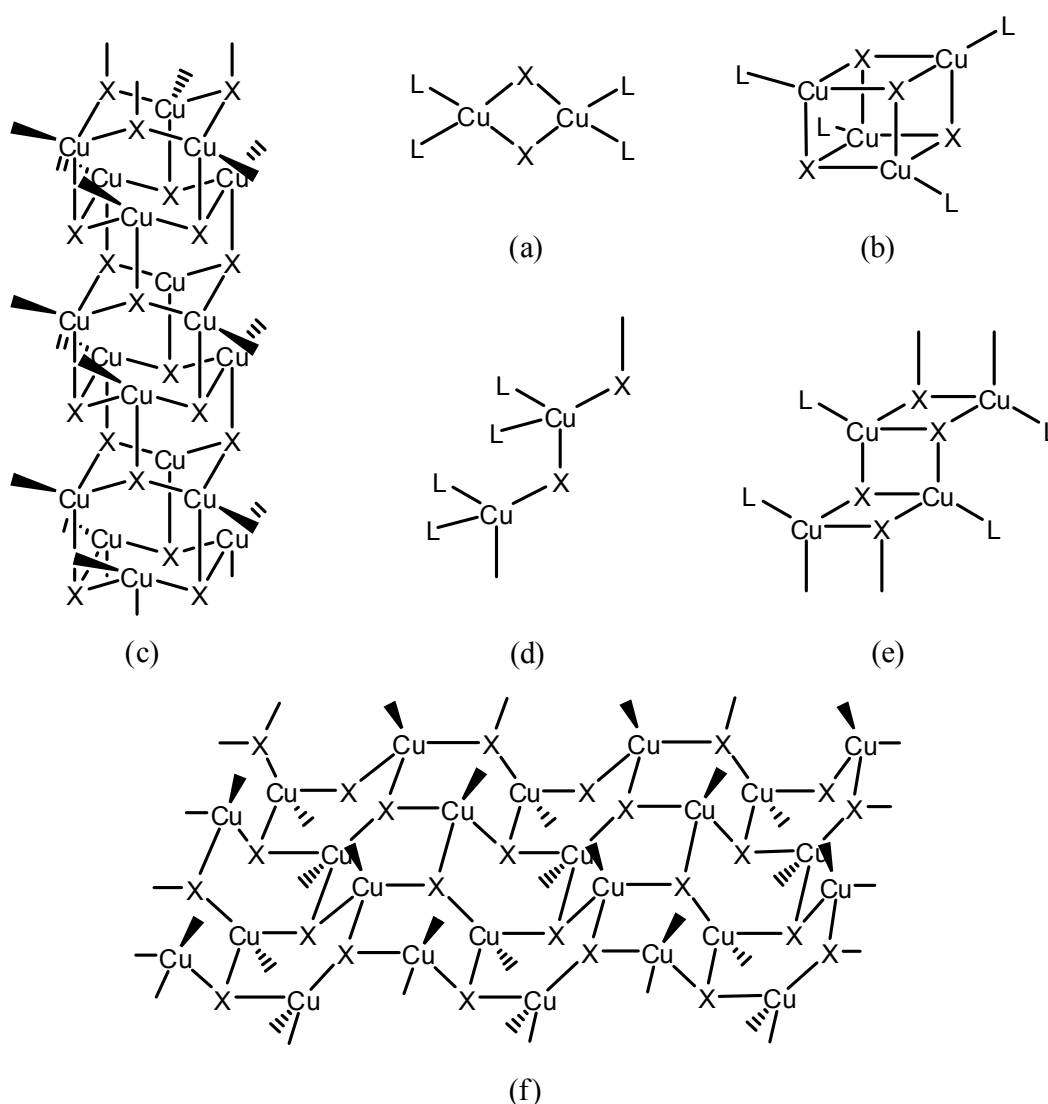


Abb. 3. Beispiele für Kupfer(I)-Halogenid-Teilstrukturen: (a) rhomboedrisch, (b) kubisch, (c) hexagonale Säulen, (d) zick-zack-förmig, (e) gestuft und (f) gewellt.^[35]

Als verknüpfende Bauelemente werden häufig N, O, P und S-enthaltende organische Liganden in der Synthese von polymeren Netzwerken eingesetzt, um neue strukturchemisch interessante Bausteine in die Polymere einzubringen.^[36-41] So unterschiedlich die verbrückenden Liganden in diesen Netzwerken sind, so verschieden sind auch die Kupferhalogenid-Teilstrukturen (Abb. 3). Der Aufbau der größeren Cluster, wie zum Beispiel Leitern oder Würfel, lässt sich im Wesentlichen aus Vierringen ableiten. Daneben findet man aber auch hexagonale Säulen und Schichten, deren Bildung sich aus der Aggregation von dimeren Einheiten der Kupferhalogenide erklären lassen. Ein anschauliches Beispiel hierfür ist die kürzlich dargestellte Verbindung $(\text{P}_4\text{S}_3)_3(\text{CuCl})_7$, in der P_4S_3 -Käfigmoleküle durch drei unterschiedliche Kupfer(I)-chlorid-Teilstrukturen (hexagonale Säulen, eindimensionale Ketten und zweiatomige Einheiten) verknüpft werden (Abb. 4).^[42]

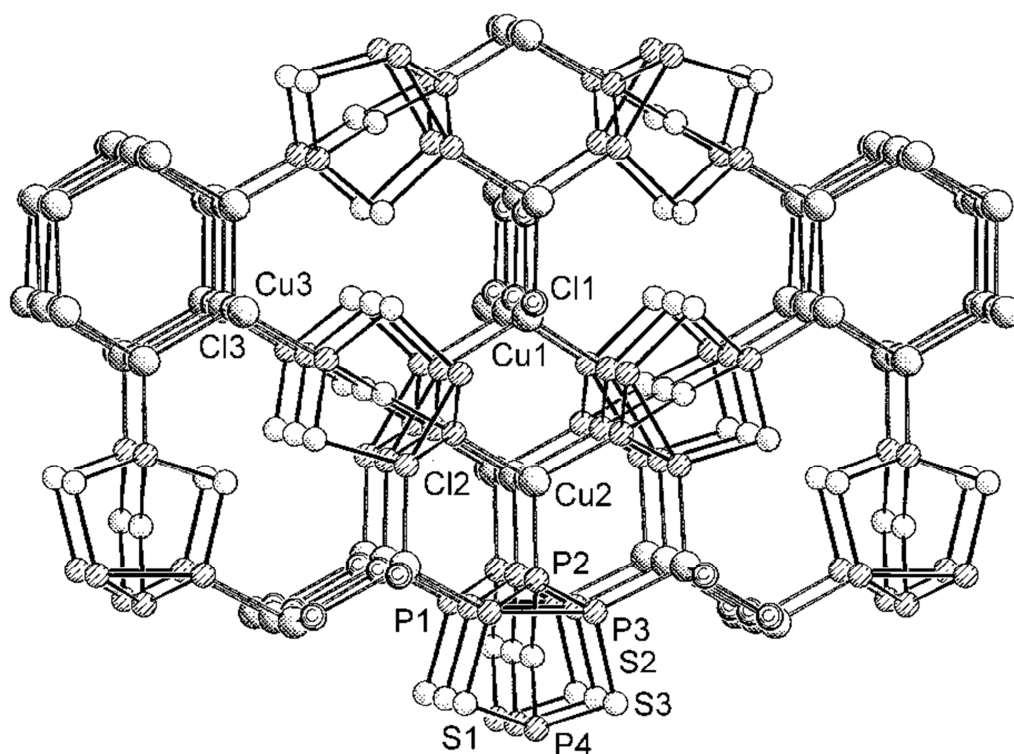


Abb. 4. Ausschnitt aus der 3D-Struktur von $(\text{P}_4\text{S}_3)_3(\text{CuCl})_7$. Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse.^[42]

Die Verwendung von P_4S_3 als Baustein in Kupfer(I)-Halogenid-Netzwerken stellte sich vor kurzem als sehr facettenreich und gut handhabbar heraus.^[42, 43] Besonders die gute Zugänglichkeit der freien Elektronenpaare an den Phosphoratomen des Käfigs macht diesen zu einem hervorragenden Baustein in Koordinationsverbindungen. Die Addition von Metallcarbonylfragmenten an die apicale Position von P_4Q_3 ($Q = S, Se$) wird schon seit mehr als 30 Jahren untersucht.^[44-48] Die gleichzeitige Koordination von P_4Q_3 an Lewis-saure Komplexfragmente und Kationen sowohl über ein basales als auch über ein apicales Phosphoratom gelang erst kürzlich.^[49-52] Ein bislang einzigartiges Beispiel für das Koordinationsverhalten von P_4S_3 wurde von Krossing et al. berichtet, indem P_4S_3 -Moleküle durch Silberkationen über je ein basales Phosphoratom und ein Schwefelatom des nächsten Käfigs miteinander verknüpft wurden (Abb. 5), wobei bemerkenswerterweise diese Verbindung erst nach Abziehen des Lösungsmittels polymer vorliegt.^[53, 54]

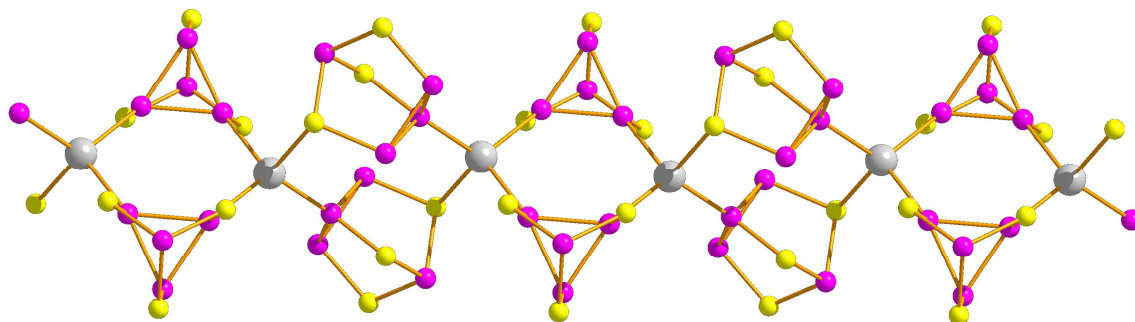


Abb. 5. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von $\{[Ag(P_4S_3)_2][Al(pftb)_4]\}_n$ ($pftb = OC(CF_3)_3$).^[53] Zur besseren Übersichtlichkeit wurde das $Al(pftb)_4^-$ -Anion weggelassen. Silberatome in grau, Phosphoratome in violett, Schwefelatome in gelb dargestellt.

Bereits 1977 wurden erste Untersuchungen des Reaktionsverhaltens von P_4S_3 gegenüber Kupfer(I)-Halogeniden durchgeführt, wobei aber nur mikrokristallines Material erhalten wurde, so dass die Strukturaufklärung der erhaltenen Verbindungen nur sehr eingeschränkt möglich war.^[55] Vor kurzem gelang die Synthese von Phosphorsulfid- bzw. Phosphorselenid-Käfigen in polymerer Kupferiodid-Matrix aus den Elementen in der Schmelze, wobei β - P_4Q_4 -Käfige in den resultierenden $(\beta$ - P_4Q_4)(CuI)₃-Verbindungen ($Q = S, Se$) durch hexagonale CuI-Säulen getrennt werden.^[56-58]

Es wurden keine Hinweise auf das Vorhandensein von P_4Q_3 -Käfigen in den Polymeren gefunden. Koordinationspolymere aus P_4S_3 und $CuCl$ bzw. CuI konnten bereits während der Diplomarbeit unter Verwendung der schonenden Diffusionstechnik erfolgreich dargestellt werden.^[42] Diese Arbeitstechnik gibt der herkömmlichen Hochtemperaturmethode den Vorzug, da bei dieser nur Kupfer(I)-iodid verwendet werden kann. Kupfer(I)-chlorid bzw. -bromid reagieren zu den entsprechenden Phosphortrihalogeniden. Die Koordinationschemie vom zu P_4S_3 homologen P_4Se_3 -Käfig ist bis jetzt auf wenige Beispiele beschränkt.^[50]

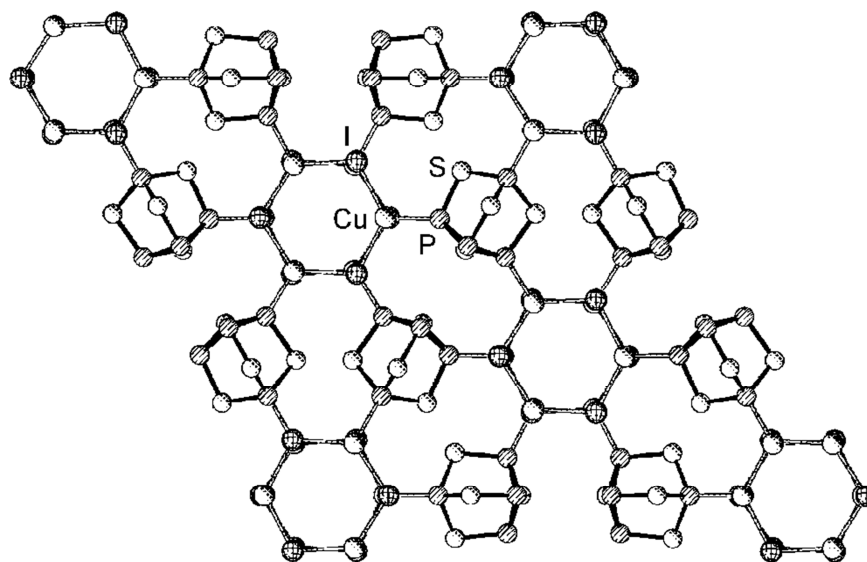


Abb. 6. Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von $(\beta-P_4S_4)(CuI)_3$. Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse.^[56]

2 Aufgabenstellung

Wie in der Diplomarbeit gezeigt, konnten unter Verwendung von P_4S_3 und Kupfer(I)-Halogeniden bislang ein- und dreidimensionale Koordinationspolymere dargestellt werden, die je nach eingestellten Reaktionsparametern und verwendetem Kupfer(I)-Halogenid selektiv synthetisiert werden konnten. Andererseits besteht ein Bedarf an der Modifizierung derartiger anorganischer Polymere durch gezielten Einbau von N- bzw. P-organischen Linkern, um eventuell einen Zugang zu MOFs mit neuartigen Eigenschaften zu erschließen. Somit ergeben sich folgende Zielsetzungen:

- Darstellung neuer, rein anorganischer Koordinationsverbindungen
 - o Untersuchung der Reaktionen von CuBr mit P_4S_3
 - o Synthese und Charakterisierung von Koordinationspolymeren aus P_4Se_3 mit CuX (X = Cl, Br, I)
 - o Theoretische Studien an ausgewählten $(P_4Q_3)(CuX)$ -Koordinationspolymeren unter Einsatz von *ab initio* Rechenmethoden in kristalliner Phase und Ramanspektroskopie
 - o Versuche zu thermischen Phasenumwandlungen und Identifizierung der gebildeten Produkte
- Versuche zum Aufbau von Metall-organischen Gerüstverbindungen mit Stickstoff- und Phosphor-organischen Liganden
- Einbindung metallorganischer P_n -Ligandkomplexe in polymere Netzwerke

3 Koordinationspolymere aus P_4Q_3 ($Q = S, Se$) und Kupfer(I)-Halogeniden ($X = Cl, Br, I$)

Die Umsetzungen von P_4S_3 mit Kupfer(I)-chlorid bzw.-iodid wurden bereits in der Diplomarbeit beschrieben.^[59] Durch die Anwendung der Diffusionstechnik erhält man anorganische Polymere in guten Ausbeuten, die mit herkömmlichen Festkörpertechniken nicht synthetisierbar sind. Dabei können je nach Wahl des verwendeten Kupfer(I)-Halogenids, der Konzentration und Stöchiometrie definierte Produkte synthetisiert werden, wobei eindimensionale Ketten, zweidimensionale Schichten und dreidimensionale Netzwerke darstellbar sind. Die Dimensionalität der Produkte wird dabei durch die sich bildenden Kupferhalogenid-Teilstrukturen und ihre Verknüpfung durch die P_4S_3 -Moleküle über deren Phosphoratome vorgegeben, wobei eine Koordination von ein bis vier Phosphoratomen gefunden wurde.^[42] Die Synthese von Koordinationspolymeren unter Einsatz von Kupfer(I)-bromid bzw. die Verwendung vom zu P_4S_3 homologen P_4Se_3 -Käfig wurde bislang noch nicht untersucht.

Da die dargestellten Koordinationspolymere nicht in gängigen Lösungsmitteln löslich sind, erwies sich die ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie schon bei der Identifizierung der Homogenität der in der Diplomarbeit synthetisierten Kupfer(I)-Halogenid/ P_4S_3 -Verbindungen als sehr hilfreich. Besonders nützlich ist hierbei die Kopplung von ^{63}Cu bzw. Cu^{65} , beides Isotope mit einem Kernspin von $I = 3/2$, mit dem ^{31}P -Kern. Dadurch ergeben sich Kopplungsmuster, die für die jeweils gefundenen Kristallstrukturen typisch sind und durch Simulation diesen gut zugeordnet werden können.^[60]

3.1 Koordinationspolymere aus den Bausteinen P_4S_3 und CuBr

3.1.1 Präparative Ergebnisse

Bei der Überschichtung von CuBr in CH_3CN über eine Lösung von P_4S_3 in Toluol im molaren Verhältnis 3:1 kristallisieren nach etwa sieben Tagen gelbe Nadeln von $(P_4S_3)_3(CuBr)_7$ (**1**). Löst man P_4S_3 allerdings in CH_2Cl_2 und überschichtet mit einer CuBr/ CH_3CN -Lösung (molares Verhältnis $CuBr/P_4S_3 = 3:1$), scheidet sich ein Produktgemisch ab, das aus zwei morphologisch unterschiedlichen hellgelben, transparenten Plättchen besteht. Röntgenographische Untersuchungen ausgewählter Kristalle ergab die polymeren Verbindungen $(P_4S_3)(CuBr)_3$ (**2**) und **1**. Halbiert man die Konzentration von CuBr in Acetonitril, so lässt sich kristallographisch und ^{31}P -MAS-NMR-spektroskopisch das Vorhandensein von $(P_4S_3)(CuI)$ (**3**) nachweisen.

3.1.2 Strukturchemische Untersuchungen

3.1.2.1 Kristallstruktur von $(P_4S_3)_3(CuBr)_7$

Die Verbindung $(P_4S_3)_3(CuBr)_7$ kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $P6_3mc$ und ist isostrukturell zur Verbindung $(P_4S_3)_3(CuCl)_7$.^[42] Kennzeichnendes Strukturmotiv sind zweiatomige CuBr-Einheiten (a), $(CuBr)_n$ -Ketten (b) und hexagonale $(CuBr)_n$ -Säulen (c), durch die eine dreizählige Achse verläuft (Abb. 7 und 8).

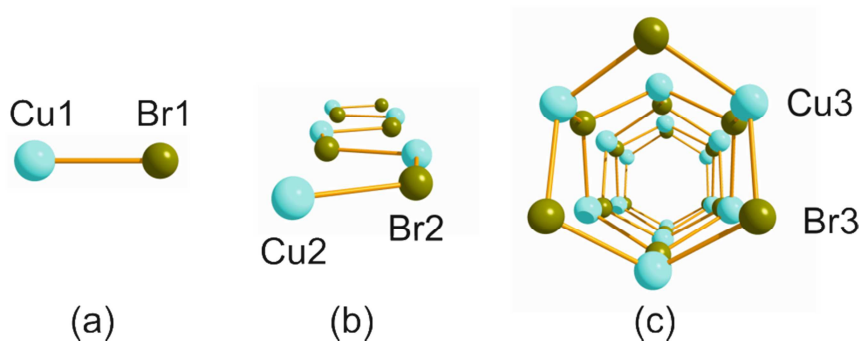


Abb. 7. Struktur motive der Kupfer(I)-Halogenid-Teilstrukturen in **1**.

Die unterschiedlichen CuBr-Motive werden durch P_4S_3 -Moleküle verknüpft, wobei die Käfige über je ein Phosphoratom der P_3 -Basis an Cu1 der zweiatomigen CuBr-Einheit koordiniert sind. Zwei weitere basale P-Atome verbrücken planare $(CuBr)_n$ -Ketten über Cu2, wobei die apicalen Phosphoratome an hexagonale $(CuBr)_n$ -Säulen gebunden sind. Somit sind alle Phosphoratome in P_4S_3 an Kupferatome koordiniert, die Bindungslängen des koordinierten Käfigs sind im Vergleich zu freiem P_4S_3 kaum verändert (Tabelle 1). Für Kupfer(I)-bromid-Koordinationsverbindungen ist dieses Verknüpfungsmuster bisher nicht bekannt. Ähnliche Kupferbromid-Teilstrukturen findet man in $[Cu_3Br_3(tri)]_n$ (tri = 1,3,5-Triazin), das CuBr-Säulen beinhaltet und in $[Cu_2Br_2(tri)]_n$, in dem sowohl Säulen als auch Ketten aus Kupferbromid vorkommen.^[61]

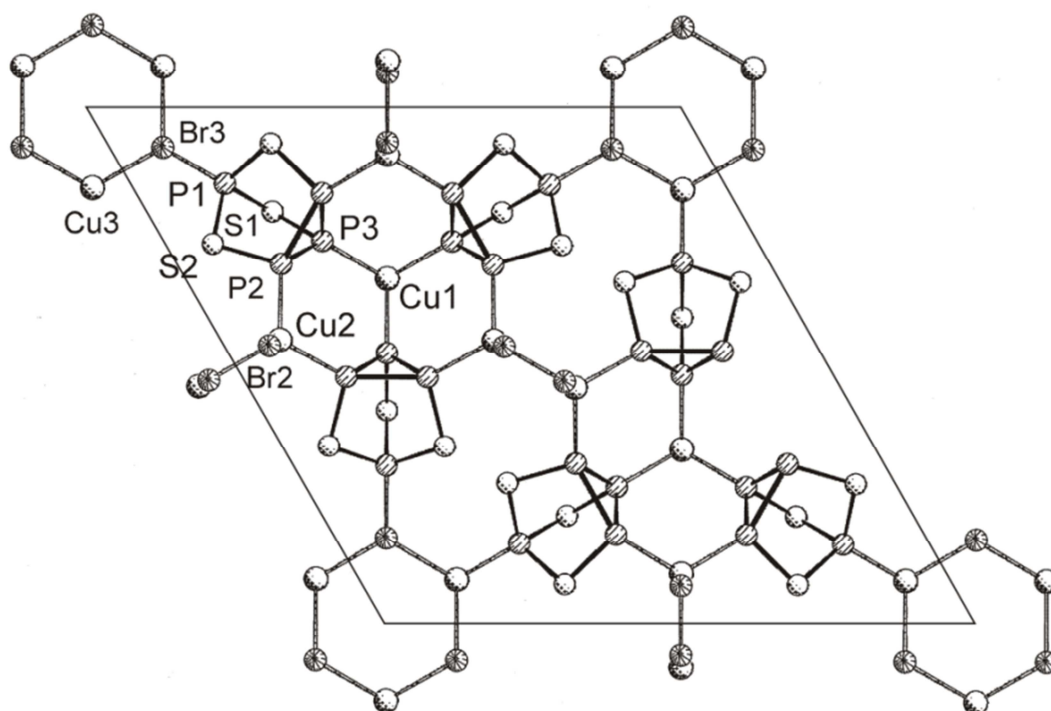


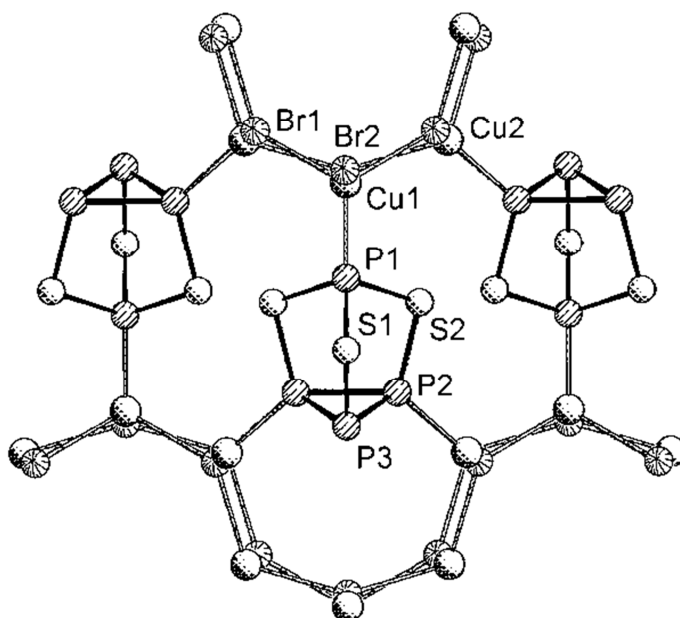
Abb. 8. Ausschnitt aus der 3D-Struktur von $(P_4S_3)_3(CuBr)_7$ (**1**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse. Br1 wird durch Cu1 verdeckt.

Tabelle 1. Ausgewählte Abstände (Å) in $(P_4S_3)_3(CuBr)_7$ (**1**).

S1-P1	2.102(2)	Cu1-Br1	2.398(2)
S1-P3	2.086(2)	Cu2-Br2	2.408(2)
S2-P1	2.101(2)	Cu3-Br3	2.429(2)
S2-P2	2.083(2)	Cu1-P3	2.292(2)
P2-P3	2.236(2)	Cu2-P2	2.228(2)
P2-P2a	2.304(2)	Cu3-P1	2.191(2)

3.1.2.2 Kristallstruktur von $(P_4S_3)(CuBr)_3$

$(P_4S_3)(CuBr)_3$ (**2**) kristallisiert in der Raumgruppe *Pnma*. Die Struktur besteht aus gewellten CuBr-Schichten, die durch P_4S_3 -Moleküle verknüpft werden, die als dreizählige Liganden fungieren. Zwei basale Phosphoratome (P2) eines P_4S_3 -Käfigs sind je an ein Kupferatom (Cu2) koordiniert, wodurch sich siebengliedrige Röhren ergeben, das dritte Phosphoratom bleibt nicht koordiniert. Das apicale Phosphoratom ist an ein Kupferatom der nächsten Röhre gebunden, so dass sich ein dreidimensionaler Aufbau der Struktur ergibt (Abb. 9).

**Abb. 9.** Ausschnitt aus der 3D-Struktur von $(P_4S_3)(CuBr)_3$ (**2**).

Die Verbindung ist isostrukturell zu $(P_4S_3)(CuI)_3$,^[42] besitzt aber ein für Kupferbromid neuartiges Gerüst (Abb. 10),^[61] das aus zwei verschiedenen hexagonalen Ringen besteht. Die Kupfer-Brom-Abstände (Tabelle 2) sind etwas länger als in **1** (Tabelle 1 und 2), liegen aber in einem für CuBr-Koordinationspolymere typischen Bereich.^[62-66]

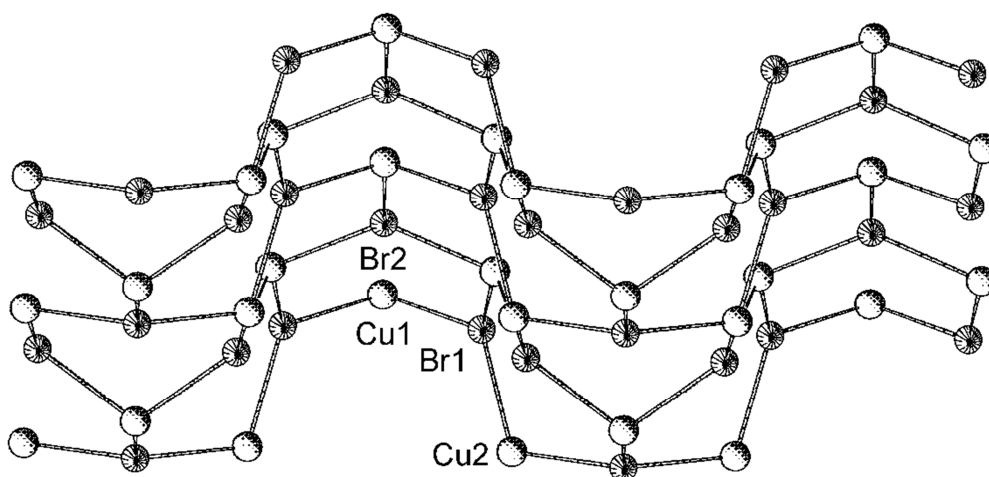


Abb. 10. Ausschnitt des $(CuBr)_n$ -Netzwerks in $(P_4S_3)(CuBr)_3$ (**2**).

Tabelle 2. Ausgewählte Abstände (Å) in $(P_4S_3)(CuBr)_3$ (**2**).

S1-P1	2.096(3)	Cu1-Br1	2.469(1)
S1-P3	2.098(3)	Cu1a-Br2	2.448(2)
S2-P1	2.096(2)	Cu2-Br2	2.476(2)
S2-P2	2.090(2)	Cu2a-Br1	2.468(2)
P2-P3	2.235(3)	Cu1-P1	2.211(3)
P2-P2a	2.246(2)	Cu2-P2	2.235(2)

3.1.2.3 Kristallstruktur von $(P_4S_3)(CuBr)$

$(P_4S_3)(CuBr)$ (**3**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Cmca*. Kennzeichnendes Strukturmotiv sind planare Cu_2Br_2 -Vierringe, die über je zwei P_4S_3 -Käfige über deren basale Phosphoratome (P1/P1a und P1/P1b) verknüpft werden (Abb. 11). Jeweils ein Phosphoratom der P_4S_3 -Basis sowie das apicale P-Atom bleiben nicht koordiniert. Es bilden sich eindimensionale Ketten, die entlang der kristallographischen *a*-Achse verlaufen. Verbindung **3** ist isostrukturell zu $(P_4S_3)(CuI)$,^[42] die

Bindungslängen von P_4S_3 sind im Vergleich zum freien Käfig nur leicht verlängert (Tabelle 3).

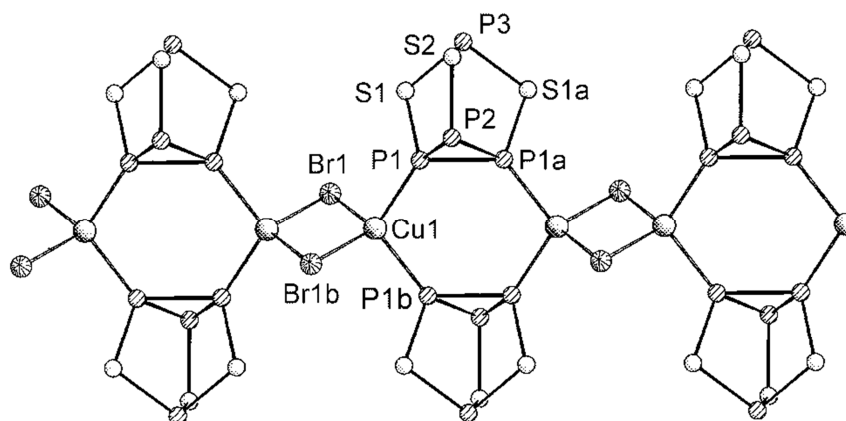


Abb. 11. Ausschnitt aus der 1D-Struktur von $(P_4S_3)(CuBr)$ (**3**).

Tabelle 3. Ausgewählte Abstände (Å) in $(P_4S_3)(CuBr)$ (**3**).

S1-P1	2.080(2)	Cu1-Br1	2.455(1)
S1-P3	2.109(2)	Cu1-P1	2.276(2)
S2-P2	2.101(2)	P1-P2	2.257(2)
S2-P3	2.103(2)	P1-P1a	2.208(2)
Cu1-Cu1a	2.829(2)		

3.1.3 ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie im System $P_4S_3/CuBr$

Im $P_4S_3/CuBr$ -System konnte nur das 3D-Polymer $(P_4S_3)_3(CuBr)_7$ (**1**) analysenrein dargestellt werden, von dem ein ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen wurde. Es enthält zwei Signalgruppen (Abb. 12), wobei das Signal bei $\delta = 100.5$ ppm dem apicalen Phosphoratom P1 des koordinierten P_4S_3 -Käfigs zugeordnet werden kann. Der Betrag der $^{63,65}Cu$ - ^{31}P -Kopplung wurde durch Simulation^[67] zu 1429 Hz bestimmt. Eine Auflösung der Anteile von ^{63}Cu und ^{65}Cu konnte anhand der Kopplungskonstante nicht erreicht werden.

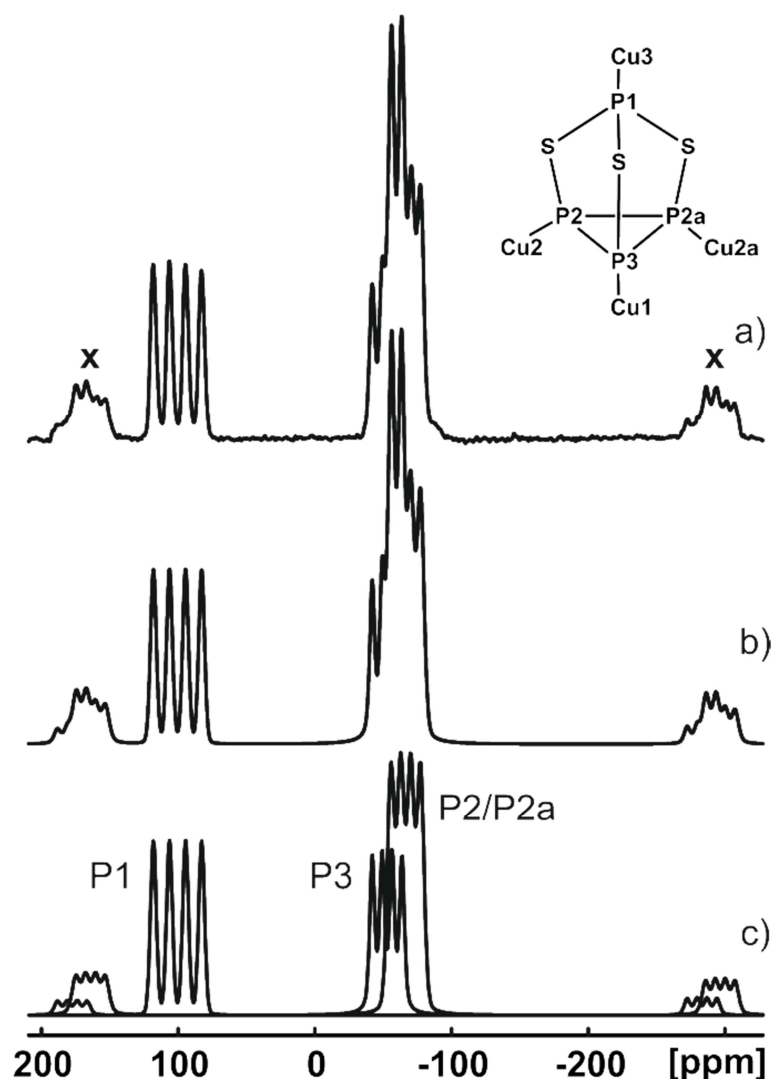


Abb. 12. ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von **1**. a) Experimentelles Spektrum; b) simuliertes Spektrum; c) simuliertes Spektrum der einzelnen Phosphoratome. Rotationsseitenbanden sind durch x markiert.

Die Signalgruppe bei $\delta = -66.4$ ppm konnte als eine Überlagerung zweier Multipletts bei $\delta = -52.8$ ppm ($J_{\text{P,Cu}} = 883$ Hz) und $\delta = -66.4$ ppm ($J_{\text{P,Cu}} = 879$ Hz) simuliert werden. Das Integralverhältnis von 1:2 stimmt mit dem kristallographischen Befund überein, dass die Atome P2 und P2a der P_3 -Basis magnetisch äquivalent sind. Die erhaltenen Ergebnisse spiegeln die Koordination der Phosphoratome des Käfigs an drei unterschiedliche Kupferbromid-Einheiten wider. Verbindung **1** ist nach $(P_4S_3)_3(\text{CuCl})_7$ erst das zweite Beispiel für dieses Koordinationsverhalten.

Da die Verbindung $(P_4S_3)(CuBr)_3$ (**2**) nicht rein erhalten werden konnte, wurde vom gemessenen ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum des Gemisches (Abb. 13a) das Spektrum von reinem **1** (Abb. 12) subtrahiert und anschließend die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten bestimmt (Abb. 13b).

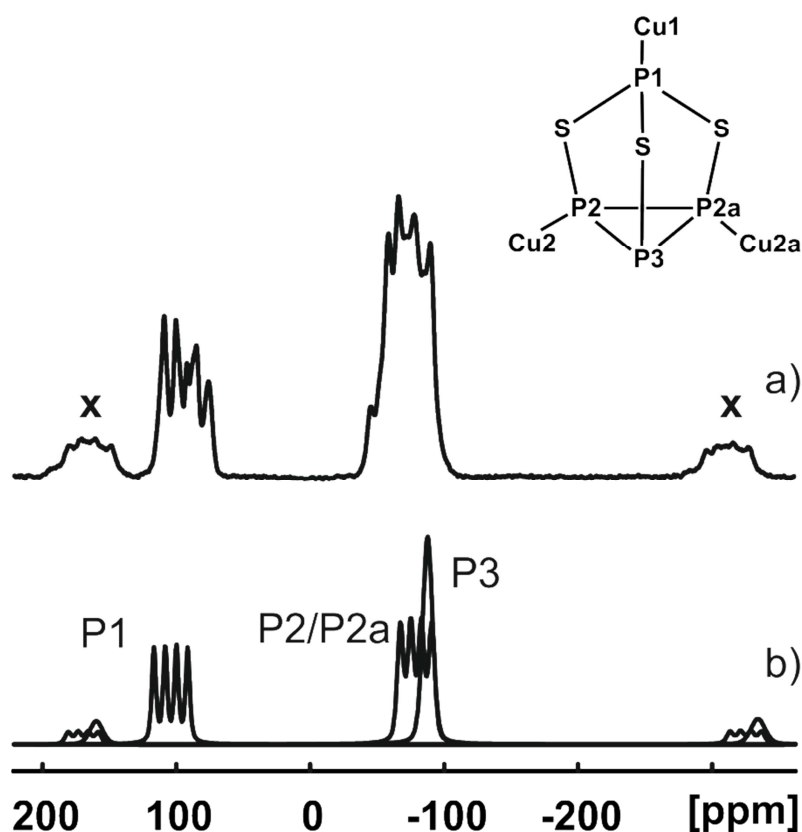


Abb. 13. Experimentelles ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum des Gemisches aus $(P_4S_3)_3(CuBr)_7$ (**1**) und $(P_4S_3)(CuBr)_3$ (**2**) (a) und simuliertes Spektrum von **2** (b) nach Subtraktion des simulierten Spektrums von **1**. Rotationsseitenbanden sind durch x markiert.

Das Subtraktionsspektrum enthält drei Signalgruppen, wobei das Multipllett bei $\delta = 104.1$ ppm ($J_{P,Cu} = 1021$ Hz) P1 zugeordnet werden kann. Die Signalgruppe mit Schwerpunkt bei $\delta = -80$ ppm besteht aus einem Multipllett bei $\delta = -79.1$ ppm ($J_{P,Cu} = 950$ Hz) der magnetisch äquivalenten Phosphoratome P2 und P2a und einem Singulett bei $\delta = -87.7$ ppm, das dem nicht koordinierten Atom P3 zugeordnet werden kann.

Bei weiterer Verringerung der Kupferbromid-Konzentration lässt sich laut Kristallstrukturanalyse die Verbindung $(P_4S_3)(CuBr)$ (**3**) als weitere Komponente im Gemisch

mit **1** und **2** nachweisen. Dies wird durch das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum bestärkt (Abb. 14). Es enthält zwei breite Signalgruppen, aber nur das Singulett bei $\delta = 114.7$ ppm kann dem Signal für das apicale, nicht koordinierte Phosphoratom P1 von **3** zugeordnet werden. Diese Zuordnung wird durch einen Vergleich mit dem ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum des isostrukturellen Polymers $(P_4S_3)(\text{CuI})$ bestätigt (Tabelle 4). Die breite Signalgruppe bei $\delta = -104$ ppm kann selbst bei Subtraktion der Teilspektren von **1** und **2** nicht aufgelöst werden.

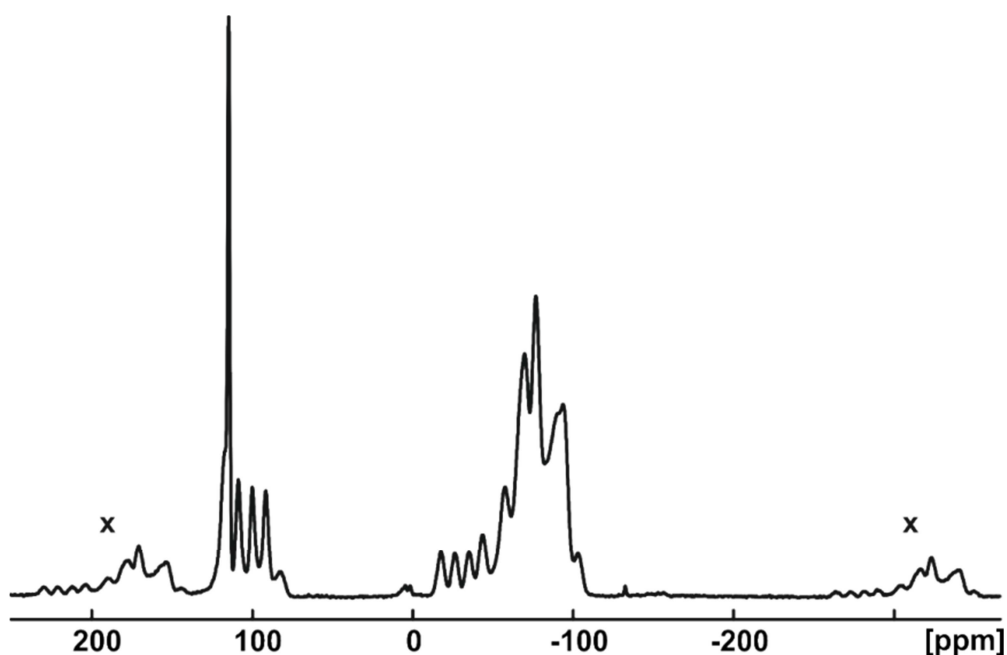


Abb. 14. Experimentelles ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum des Gemisches aus $(P_4S_3)_3(\text{CuBr})_7$ (**1**), $(P_4S_3)(\text{CuBr})_3$ (**2**) und $(P_4S_3)(\text{CuBr})$ (**3**). Rotationsseitenbanden sind durch x markiert.

Betrachtet man die chemischen Verschiebungen, die für die Polymere des Systems P_4S_3/CuX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) gefunden wurden (Tabelle 4) fällt auf, dass die Signale für **3** und $(P_4S_3)(\text{CuI})$, bei denen die apicalen Phosphoratome nicht koordiniert sind, im Vergleich zu P_4S_3 am weitesten zu tiefem Feld verschoben sind. Dieser Effekt wird durch *ab initio* Methoden in kondensierter Phase nachfolgend untersucht (Kapitel 3.2.4).

Tabelle 4. ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der bisher bekannten P_4S_3/CuX -Polymere und P_4S_3 . Chemische Verschiebungen δ (ppm) und ^{31}P - $^{63/65}\text{Cu}$ -Kopplungskonstanten J (Hz) in Klammern angegeben.

	P_{apical}	P_{basal}	Lit.
$\beta\text{-P}_4\text{S}_3$	81.8	-102.7	[54]
$(P_4S_3)_3(\text{CuBr})_7$ (1)	100.5 (1429)	-52.8 (883), -66.4 (879)	[42]
$(P_4S_3)_3(\text{CuCl})_7$	97.7 (1600)	-55.9 (935), -63.1 (923)	
$(P_4S_3)(\text{CuBr})_3$ (2)	104.1 (1021)	-79.1 (950), -87.7	[42]
$(P_4S_3)(\text{CuI})_3$	82.2 (1100)	-94.2 (698), -94.9	
$(P_4S_3)(\text{CuBr})$ (3)	114.7	a)	[42]
$(P_4S_3)(\text{CuI})$	113.8	-82.8 (900), -95.3	

a) Stark überlagertes Multiplett.

3.2 Koordinationspolymere aus $P_4\text{Se}_3$ und CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

3.2.1 Präparative Ergebnisse

3.2.1.1 Umsetzungen von $P_4\text{Se}_3$ mit Kupfer(I)-Halogeniden

Wie im P_4S_3/CuX -System werden Lösungen von $P_4\text{Se}_3$ in Dichlormethan mit einer Acetonitril-Lösung des entsprechenden Halogenids in einem molaren Verhältnis von 1:3 bis 1:4 überschichtet. Im Falle von CuCl kristallisieren nach drei Tagen gelbe, transparente Nadeln, die laut Kristallstrukturanalyse die Zusammensetzung $(P_4\text{Se}_3)(\text{CuCl})$ (**4**) haben. Des Weiteren findet man sehr feine gelbe Härchen, die laut Pulverdiffraktometrie die gleiche Zusammensetzung haben wie die dickeren Nadeln. Damit lässt sich die Gesamtausbeute an **4** zu 83 % bestimmen. Die Reinheit der Verbindung konnte elementaranalytisch bestätigt werden. Setzt man statt Kupfer(I)-chlorid CuBr ein und überschichtet die Lösungen vorsichtig, so scheiden sich nach etwa drei Tagen gelb-orange Plättchen in 82 % Ausbeute ab. Es wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gefunden, deren Summenformel zu $(P_4\text{Se}_3)_2(\text{CuBr})_3$ (**5**) bestimmt wurde. Die Verbindung ist laut ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum homogen zusammengesetzt.

Bei Verwendung von Kupfer(I)-iodid findet man nach drei bis vier Tagen ein Gemisch aus roten Leisten und orange-roten Plättchen, die laut Kristallstrukturanalyse die Zusammensetzung $(P_4Se_3)(CuI)$ (**6**) und $(P_4Se_3)_2(CuI)_3$ (**7**) haben. Auch durch Veränderung der Konzentrationen der Dichlormethan- bzw. Kupferhalogenid-Lösungen können die Verbindungen nicht selektiv dargestellt werden. Man beobachtet lediglich eine Verschiebung der Produktverteilung zu Gunsten von **7** durch Erniedrigung der Konzentration von CuI in Acetonitril.

3.2.1.2 Synthese mit dem Hilfsreagens $P_4Se_3 \cdot Cr(CO)_5$

Um P_4Se_3 in den oben beschriebenen Synthesen in höheren Konzentrationen einsetzen zu können, wurde der Käfig mit $Cr(CO)_5THF$ umgesetzt. Zur Bestimmung der gebildeten Produkte wurde ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen, in dem sechs Signalgruppen zu finden sind (Tabelle 5). Durch einen Vergleich des ^{31}P -NMR-Spektrums des Reaktionsprodukts mit den aufgenommenen Spektren des $P_4S_3/W(CO)_5$ -Systems^[43] konnten die Signale unterschiedlichen $P_4Se_3/Cr(CO)_5$ -Adduktverbindungen zugeordnet werden. So erhält man als Reaktionsprodukte der Umsetzung von P_4Se_3 mit $Cr(CO)_5THF$ das Monoaddukt $P_4Se_3 \cdot Cr(CO)_5$ und das Diaddukt $P_4Se_3 \cdot \{Cr(CO)_5\}_2$ neben freiem P_4Se_3 in einem ungefähren Verhältnis von 2:1:1.

Tabelle 5. ^{31}P -NMR-Spektren (C_6D_6) der $P_4Se_3/Cr(CO)_5$ -Addukte. Chemische Verschiebungen δ (ppm) und ^{31}P -Kopplungskonstanten J (Hz).

	P_{apical}	P_{basal}
α - P_4Se_3	30.1 ppm (q) $^2J_{P,P} = 72$ Hz	-114.5 ppm (d) $^2J_{P,P} = 72$ Hz
$P_4Se_3 \cdot Cr(CO)_5$	108.3 ppm (q) $^2J_{P,P} = 34$ Hz	-96.6 ppm (d) $^2J_{P,P} = 34$ Hz
$P_4Se_3 \cdot \{Cr(CO)_5\}_2$	62.5 ppm (dt) $^1J_{P,P} = 72$ Hz, $^2J_{P,P} = 52$ Hz	9.8 ppm (dt) $^1J_{P,P} = 221$ Hz, $^2J_{P,P} = 52$ Hz -125.8 ppm (dd) $^1J_{P,P} = 221$ Hz, $^2J_{P,P} = 72$ Hz

Umsetzungen von P_4Se_3 mit $W(CO)_5THF$ führten zu keinen definierten Adduktverbindungen. Im Gegensatz hierzu ließen sich bei der Verwendung von P_4S_3 die Addukte $P_4S_3 \cdot \{W(CO)_5\}_n$ ($n = 1, 2, 4$) kristallographisch nachweisen.^[43]

Um die Adduktverbindungen für weitere Umsetzungen verwenden zu können, wurde das Rohprodukt mit wenig Toluol extrahiert, wobei die Mono- und Diadduktverbindungen auf Grund der schlechten Löslichkeit von P_4Se_3 angereichert werden konnten. Nach Trocknen im Vakuum wurde die Reaktionsmischung der Addukte in Dichlormethan aufgenommen und mit einer CuI /Acetonitril-Lösung überschichtet. Nach vier Tagen konnten neben gelb-orangen Plättchen rote Prismen isoliert werden. Laut Kristallstrukturanalyse besitzen sie die Zusammensetzung $(P_4Se_3)(CuI) \cdot (P_4Se_3)$ (**8**) und $(P_4Se_3)(CuI)_3$ (**9**).

3.2.2 Strukturchemische Untersuchungen

3.2.2.1 Kristallstruktur von $(P_4Se_3)(CuCl)$

$(P_4Se_3)(CuCl)$ (**4**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Das zentrale Element der Struktur stellen leicht verdrehte Kupferchlorid-Bänder dar, die über jeweils zwei Phosphoratome der P_4Se_3 -Basis miteinander verknüpft sind (Abb. 15). Das dritte basale (P3), sowie das apicale Phosphoratom (P1) des Käfigs bleiben nicht koordiniert, so dass sich zweidimensionale Schichten ergeben. Der Torsionswinkel zwischen zwei aufeinander folgenden $CuI-ClI$ -Hanteln beträgt 11° . Die $Cu-Cl$ und $Cu-P$ -Bindungslängen liegen zwischen 2.276(1) und 2.324(1) Å (Tabelle 6). Die Abstände im P_4Se_3 -Käfig werden durch die Koordination im Vergleich zum freien Käfig nur wenig beeinflusst. Auffallend ist aber eine Verlängerung der Bindungen um etwa 0.02 Å zwischen den an Kupfer koordinierten Phosphoratomen P2 und P4 der P_3 -Basis zum freien Phosphoratom P3. Dagegen ist die Bindung zwischen den koordinierten Phosphoratomen P2 und P4 im Vergleich zum freien Käfig um 0.02 Å kürzer. Die Bindungen der Selenatome zum apicalen Phosphoratom P1 sind um etwa 0.01 Å länger als in nicht koordiniertem P_4Se_3 . Die Kupferatome sind tetraedrisch von jeweils

zwei Chlor- und zwei Phosphoratomen umgeben, die Bindungswinkel reichen von $104.7(1)$ bis $115.3(1)^\circ$. Das Strukturmotiv der Kupfer(I)-chlorid-Ketten ist unter anderem schon für $(\mu_2\text{-}2\text{-Ethylpyrazin-N-N}')(\text{CuCl})$ bekannt.^[68]

Tabelle 6. Ausgewählte Abstände (Å) in $(P_4Se_3)(CuCl)$ (**4**).

Se1-P1	2.251(3)	Cu1-Cl1	2.324(3)
Se1-P4	2.236(3)	Cu1-P2	2.276(3)
Se2-P1	2.253(2)	Cu1-P4	2.290(3)
Se2-P2	2.235(3)	P2-P3	2.236(3)
Se3-P1	2.267(3)	P2-P4	2.207(3)
Se3-P3	2.252(2)	P3-P4	2.251(3)

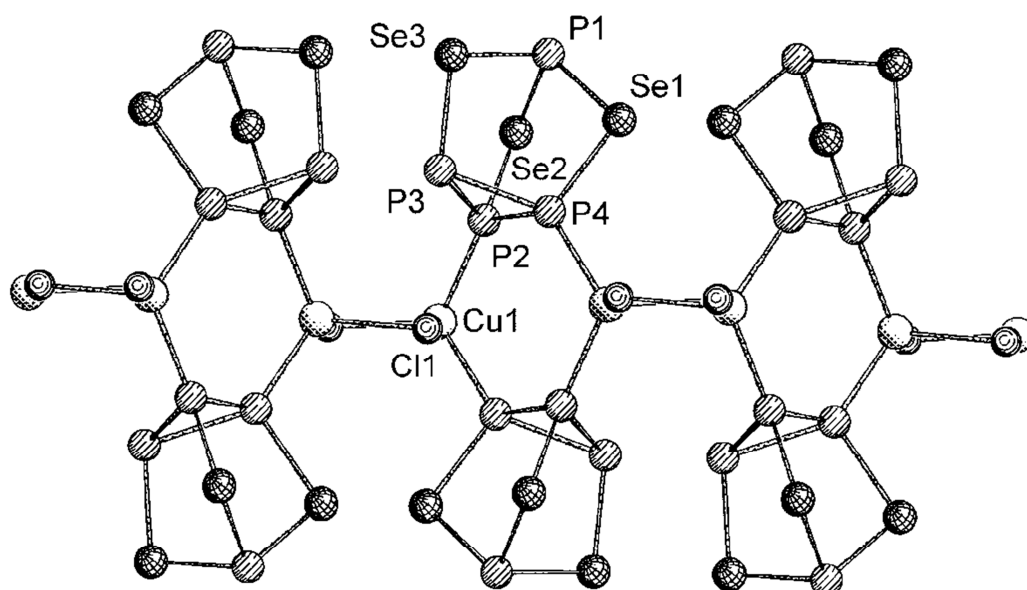


Abb. 15. Ausschnitt aus der 2D-Struktur von $(P_4Se_3)(CuCl)$ (**4**). Projektion entlang der kristallographischen c -Achse.

3.2.2.2 Kristallstruktur von $(P_4Se_3)_2(CuBr)_3$

Die Verbindung $(P_4Se_3)_2(CuBr)_3$ (**5**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$. Kennzeichnendes Element der Struktur sind $(CuBr)_n$ -Bänder, die über P_4Se_3 -Käfige verbrückt werden (Abb. 16). Jeweils zwei basale Phosphoratome, P2 und P4, sind an Cu2 koordiniert und verbrücken so um 17° verdrillte CuBr-Bänder. Je ein Phosphoratom der Käfigbasis bleibt unkoordiniert. Die Dreidimensionalität der Struktur rührt von der Koordination der apicalen Phosphoratome P1 an planare $(CuBr)_n$ -Ketten her. Die Struktur ist verwandt zu der von $(P_4S_3)_2(CuCl)_3$.^[42] Die Kupfer-Brom-Abstände reichen von 2.408(1) bis 2.448(1) Å und die Kupfer-Phosphor-Abstände von 2.261(1) bis 2.267(1) Å (Tabelle 7), wobei jedes Kupferatom tetraedrisch mit Bindungswinkeln von $103.6(1)$ bis $117.9(1)^\circ$ umgeben ist. Wie vorher beschrieben sind die P-P-Bindungen der P_3 -Basis zwischen den an Kupfer koordinierten Atomen zum freien Atom P3 um ca. 0.03 Å länger als in freiem P_4Se_3 . Die Bindungslängen zwischen P1 und den benachbarten Selenatomen von $(P_4Se_3)_2(CuBr)_3$ werden durch die Koordination an Kupfer im Vergleich zu freiem P_4Se_3 nur wenig verkürzt. Ähnliche Kupferbromid-Ketten wurden in Koordinationspolymeren des Typs $[Cu_2Br_2(tri)]_n$ gefunden.^[61]

Tabelle 7. Ausgewählte Abstände (Å) in $(P_4Se_3)_2(CuBr)_3$ (**5**).

Se1-P1	2.237(2)	Cu2-Br2	2.408(2)-2.448(2)
Se1-P4	2.227(2)	Cu1-P1	2.261(2)
Se2-P1	2.248(2)	Cu2-P4	2.300(2)
Se2-P2	2.240(2)	Cu2-P2	2.267(2)
Se3-P1	2.251(2)	P2-P3	2.243(2)
Se3-P3	2.244(2)	P2-P4	2.207(2)
Cu1-Br1	2.429(2)-2.445(2)	P3-P4	2.260(2)

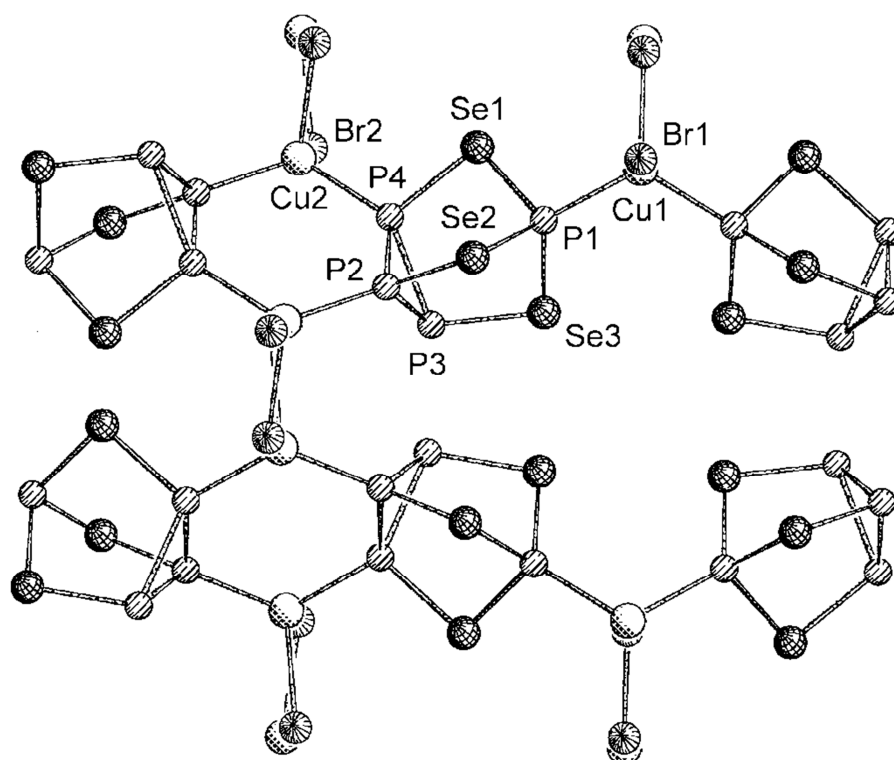


Abb. 16. Ausschnitt aus der 3D-Struktur von $(P_4Se_3)_2(CuBr)_3$ (**5**). Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse.

3.2.2.3 Kristallstruktur von $(P_4Se_3)(CuI)$

Die Verbindung $(P_4Se_3)(CuI)$ (**6**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmca$ und ist isostrukturell zu $(P_4S_3)(CuI)$.^[42] Je zwei P_4Se_3 -Käfige werden über je zwei basale Phosphoratome durch planare Cu_2I_2 -Vierringe verbrückt, so dass eindimensionale Stränge entstehen (Abb. 17). Das Atom P2 der P_3 -Basis sowie das apicale Phosphoratom P1 sind nicht an Kupfer koordiniert. Wie in den vorher beschriebenen Strukturen sind alle Kupferatome tetraedrisch umgeben. Die Cu1-I1-Bindungslänge beträgt 2.601(3) Å, der Abstand zwischen Cu1 und P3 liegt bei 2.304(5) Å (Tabelle 8). Die Bindungslängen und Winkel des koordinierten P_4Se_3 -Käfigs verhalten sich analog zu denen der vorher beschriebenen Verbindungen **4** und **5**.

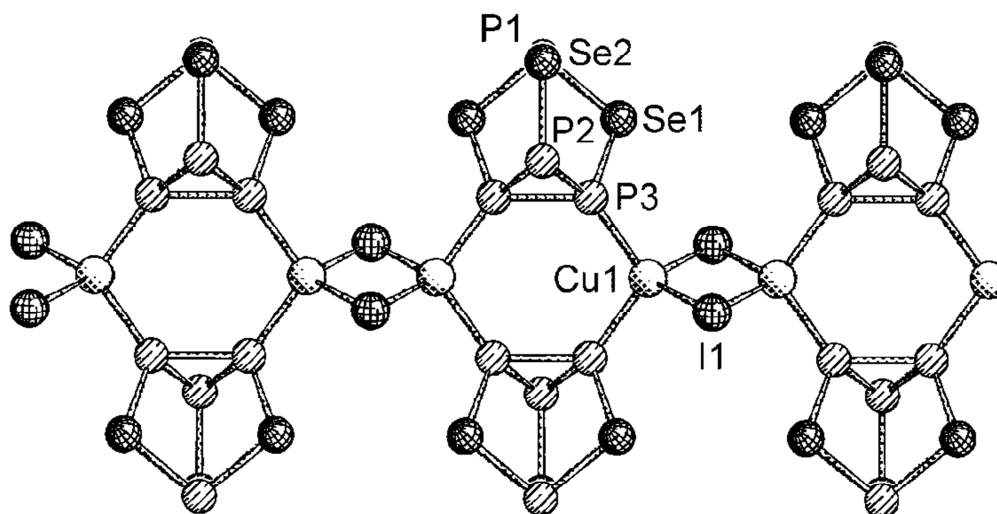


Abb. 17. Ausschnitt aus der 1D-Struktur von $(P_4Se_3)(CuI)$ (**6**). Der Strang verläuft parallel zur kristallographischen a -Achse.

Tabelle 8. Ausgewählte Abstände (Å) in $(P_4Se_3)(CuI)$ (**6**).

Se1-P1	2.253(5)	Cu1-I1	2.601(2)
Se1-P3	2.237(5)	Cu1-P3	2.304(5)
Se2-P1	2.248(7)	P2-P3	2.241(7)
Se2-P2	2.257(7)	P3-P3'	2.206(5)
Cu1-Cu1a	2.933(1)		

3.2.2.4 Kristallstruktur von $(P_4Se_3)_2(CuI)_3$

Die Verbindung $(P_4Se_3)_2(CuI)_3$ (**7**) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$. Eindimensionale $(CuI)_n$ -Ketten entlang der kristallographischen a -Achse verknüpfen paarweise P_4Se_3 -Käfige über die apicalen Phosphoratome P1. Auf der Rückseite der Käfige verknüpfen Cu_2I_2 -Vierringe jeweils zwei der drei basalen P-Atome, so dass als Resultat eine dreidimensionale Struktur entsteht (Abb. 18). Verbindung **7** enthält im P_4Se_3/CuX -System ein neues Verknüpfungsmuster zwischen den Käfigen und den Kupferhalogenid-Teilstrukturen. Die Bindungslängen und -winkel des P_4Se_3 -Käfigs verhalten sich in der Tendenz so wie in den vorher beschriebenen Verbindungen (Tabelle 9). Auffallend sind die relativ langen Bindungen zwischen den

koordinierten Phosphoratomen P2 und P3 zum einzig nicht koordinierten Phosphoratom P4, die um 0.03 Å länger sind als in freiem P_4Se_3 .

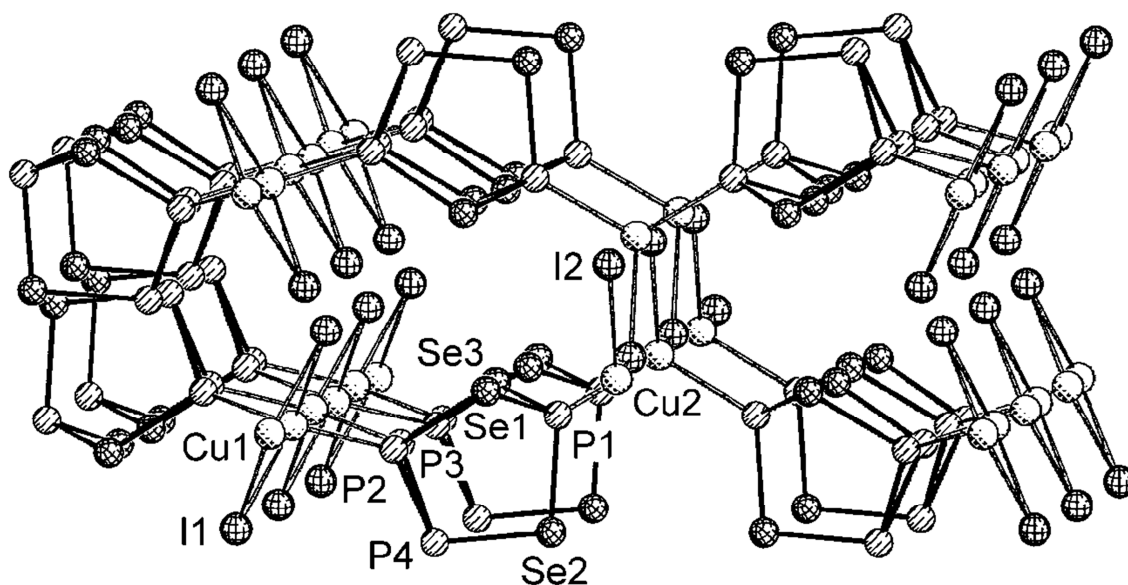


Abb. 18. Ausschnitt aus der Struktur von $3D-(P_4Se_3)_2(CuI)_3$ (7). Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse.

Tabelle 9. Ausgewählte Abstände (Å) in $(P_4Se_3)_2(CuI)_3$ (7).

Se1-P1	2.245(2)	Cu1-P2	2.287(2)
Se1-P3	2.238(2)	Cu1-P3	2.287(2)
Se2-P1	2.245(2)	Cu2-P1	2.263(2)
Se2-P4	2.253(2)	Cu1-Cu1a	3.115(2)
Se3-P1	2.237(2)	P2-P3	2.217(3)
Se3-P2	2.232(2)	P2-P4	2.255(3)
Cu1-I1	2.601(2)-2.622(2)	P3-P4	2.262(3)
Cu2-I2	2.589(2)-2.692(2)		

3.2.2.5 Kristallstruktur von $(P_4Se_3)(CuI) \cdot (P_4Se_3)$

Die Verbindung $(P_4Se_3)(CuI) \cdot (P_4Se_3)$ (**8**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Ebenso wie in der vorstehend beschriebenen Verbindung **6** (Abb. 17) verlaufen parallele Stränge aus P_4Se_3 und planaren Cu_2I_2 -Vierringen entlang der kristallographischen a -Achse (Abb. 19). Im Unterschied hierzu sind freie P_4Se_3 -Käfige zwischen diesen Strängen eingelagert. Der Abstand des Selenatoms Se6 des eingelagerten Käfigs zu Se2 des koordinierten P_4Se_3 -Käfigs beträgt 3.622(2) Å (Tabelle 10), der unter der Summe der van der Waals Radien von 3.84 Å liegt.^[69] Dies spricht für schwache $Se \cdots Se$ -Wechselwirkungen, die für die Einlagerung der P_4Se_3 -Moleküle verantwortlich sein dürften.

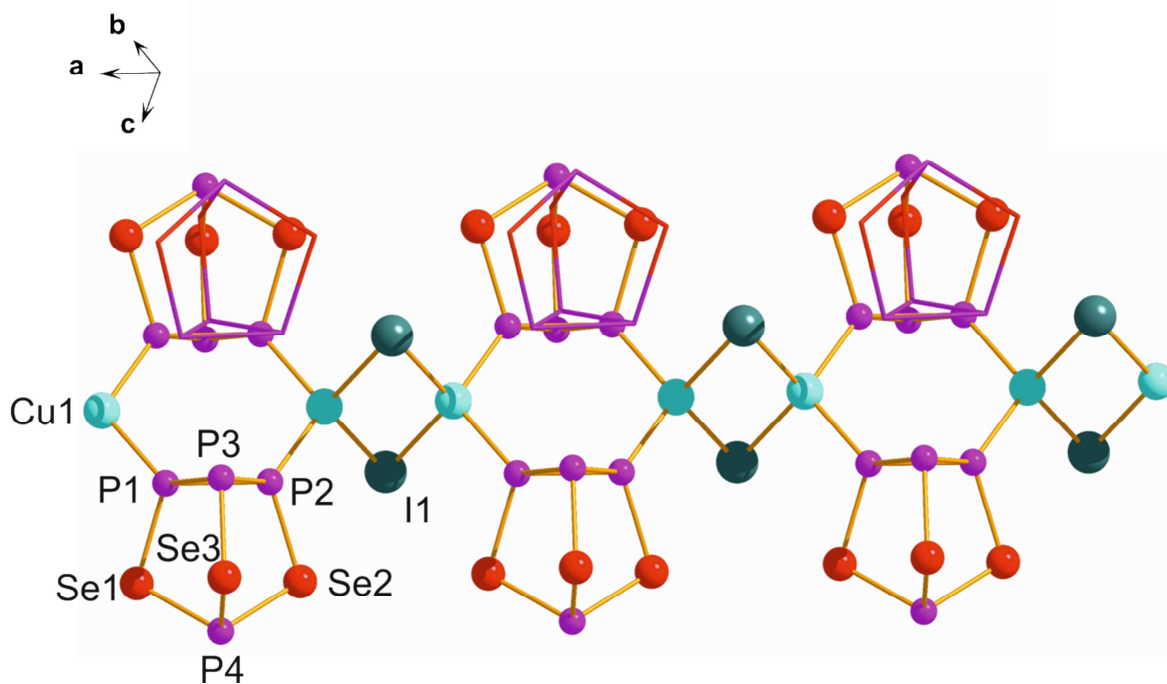
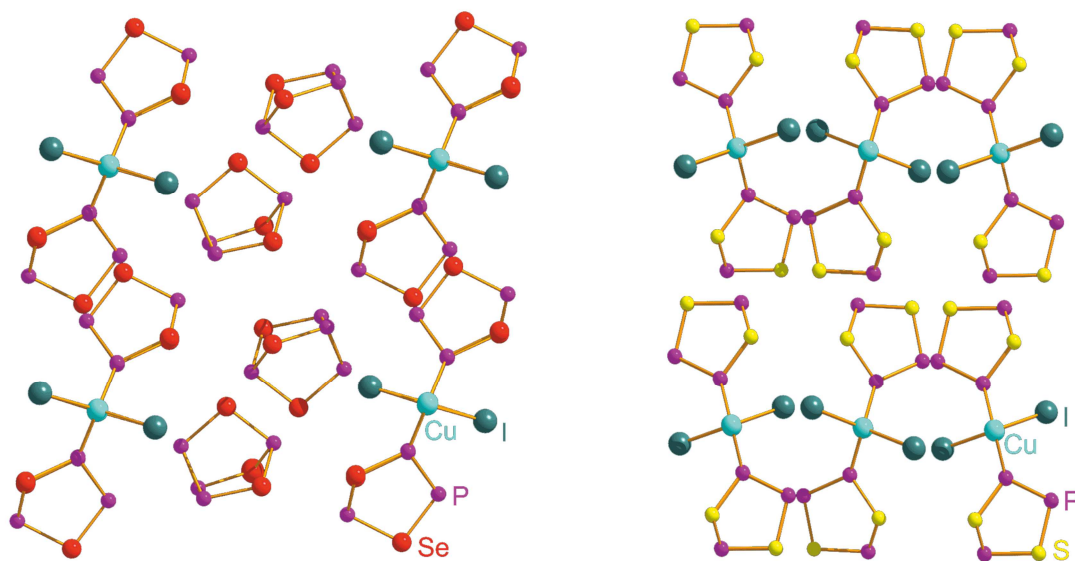


Abb. 19. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(P_4Se_3)(CuI) \cdot (P_4Se_3)$ (**8**).

Tabelle 10. Ausgewählte Abstände (Å) in $(P_4Se_3)(CuI) \cdot (P_4Se_3)$ (**8**).

Se1-P1	2.230(2)	Se6-P8	2.246(2)
Se1-P4	2.262(2)	Cu1-I1	2.617(2)-2.618(2)
Se2-P2	2.234(2)	Cu1-P1	2.290(2)
Se2-P4	2.264(2)	Cu1-P2	2.285(2)
Se3-P3	2.244(2)	P1-P3	2.233(3)
Se3-P4	2.265(2)	P1-P2	2.214(3)
Se4-P8	2.263(2)	P2-P3	2.231(3)
Se4-P5	2.235(2)	P5-P6	2.225(3)
Se5-P8	2.251(2)	P5-P7	2.219(3)
Se5-P6	2.240(2)	P6-P7	2.236(3)
Se6-P7	2.236(2)		

**Abb. 20.** Darstellung der Packungen von $(P_4Se_3)(CuI) \cdot (P_4Se_3)$ (**8**) (links) und $(P_4S_3)(CuI)$ (rechts) im Kristall. Blickrichtung jeweils entlang der kristallographischen a -Achse.

Die $(P_4Se_3)(CuI)$ -Stränge sind im Kristall entlang der a -Achse so gepackt, dass sich parallel verlaufende Schichten aus Strängen gleicher Ausrichtung und freien P_4Se_3 -Käfigen nebeneinander anordnen (Abb. 20). Die Zwischenräume zwischen den Stapeln aus Strängen betragen etwa 7 Å. Im Vergleich hierzu sind in der zu **8** Schwefel-

analogen Verbindung $(P_4S_3)(CuI)$ die Stränge in zwei unterschiedlichen Orientierungen gepackt, wobei der jeweils benachbarte Strang um 41° verdreht ist (Abb. 20).

Vergleicht man die Kristallstrukturen der gefundenen Verbindungen im P_4Se_3/CuX -System ($X = Cl, Br, I$), so fallen sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede zu den Schwefel-analogen Strukturen auf. In beiden Systemen wiederholen sich zum Teil die Kupfer(I)-Halogenid-Teilstrukturen, wobei als verknüpfende Elemente häufig planare Cu_2X_2 -Vierringe ($X = Br, I$) dienen, die je zwei P_4Q_3 -Käfige ($Q = S, Se$) verknüpfen und als Resultat eindimensionale Stränge bilden. In Verbindung **7** werden diese Stränge durch planare Bänder aus Kupfer(I)-iodid verbunden, die sich an die apicalen Phosphoratome der Käfige addieren, so dass sich die Struktur dreidimensional aufbaut. Diese Bänder findet man in fast allen Kombinationen aus P_4S_3 bzw. P_4Se_3 und Kupfer(I)-Halogenid wieder, wobei an den apicalen Phosphoratomen der Käfige planare Bänder addiert sind und die basalen Phosphoratome durch leicht verdrehte Bänder verknüpft werden. Nur für die Paare P_4S_3 und CuX ($X = Br, I$) wurde dieses Strukturmotiv nicht gefunden. Hier taucht dagegen als weitere Kupfer(I)-Halogenid-Teilstruktur eine gewellte Schicht aus kondensierten Cu_3X_3 -Sechsringen auf, die über P_4S_3 -Käfige verbrückt werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in den meisten Beispielen jeweils nur eine Sorte der CuX -Teilstrukturen vorhanden ist. Bislang konnten erst drei Verbindungen in diesem System dargestellt werden, in denen zwei (Verbindung **7**) bzw. drei CuX -Motive gleichzeitig (in den Verbindungen $(P_4S_3)_3(CuX)_7$; $X = Cl, Br$) in die Kristallstrukturen eingebaut sind.

3.2.3 ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie im System P_4Se_3/CuX ($X = Cl, Br, I$)

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(P_4Se_3)(CuCl)$ (**4**) ist in Abb. 21 gezeigt. Es enthält zwei Signalgruppen mit Schwerpunkten bei $\delta = 57$ ppm und bei etwa $\delta = -60$ ppm. Um eine Zuordnung der Phosphorsignale des koordinierten P_4Se_3 -Käfigs treffen zu können, wurden die aufgenommenen Spektren mit denen von freiem P_4Se_3 verglichen (Tabelle 11). So kann das Singulett bei $\delta = 72.0$ ppm dem in **4** nicht koordinierten

Phosphoratom P1 zugeordnet werden. Ein weiteres Multiplett mit geringer Intensität bei $\delta = 54.8$ ppm resultiert aus einer Verunreinigung, was auf das Vorhandensein eines weiteren Koordinationspolymers mit 3D-Netzwerk hindeutet, das allerdings kristallographisch nicht nachgewiesen werden konnte.

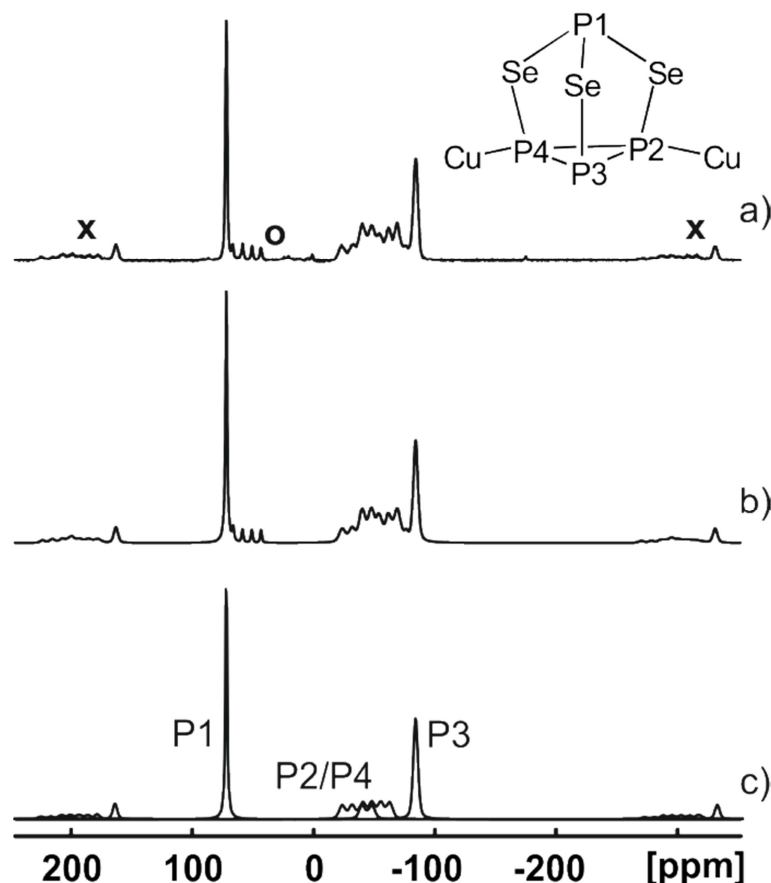


Abb. 21. ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuCl})$ (4). a) Experimentelles Spektrum; b) simuliertes Spektrum; c) simuliertes Spektrum der einzelnen Phosphoratome. Rotationsseitenbanden sind durch x, Verunreinigungen durch o markiert.

Die sehr breite Signalgruppe bei $\delta = -60$ ppm konnte durch Simulation als Überlagerung zweier Multipletts und eines Singulets bei $\delta = -84.2$ ppm bestimmt werden. Letzteres kann dem nicht koordinierten Atom P3 der P_3 -Basis zugeordnet werden. Die beiden Mehrlinienspektren bei $\delta = -35.8$ ppm ($J_{\text{P,Cu}} = 986$ Hz) und $\delta = -51.7$ ppm ($J_{\text{P,Cu}} = 896$ Hz) resultieren aus den Kopplungen der im festen Zustand magnetisch offensichtlich nicht äquivalenten Phosphoratome P2 und P4 mit den $^{63/65}\text{Cu}$ -Atomen. ^{31}P - ^{77}Se -Kopplungen lassen sich bei dieser und den folgenden

Verbindungen nicht beobachten, wofür die geringe natürliche Häufigkeit von ^{77}Se (7,63 %) und die Linienbreite der Resonanzsignale verantwortlich sein dürften.

Zur Überprüfung der Phasenreinheit der Verbindung $(P_4Se_3)_2(CuBr)_3$ (**5**) wurde ein ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen (Abb. 22), das zwei Signalgruppen enthält. Das Multiplett bei $\delta = 59.0$ ppm ($J_{P,Cu} = 900$ Hz) kann dem apicalen Phosphoratom P1 zugeordnet werden, das Signal bei $\delta = -60$ ppm wurde simuliert.^[67]

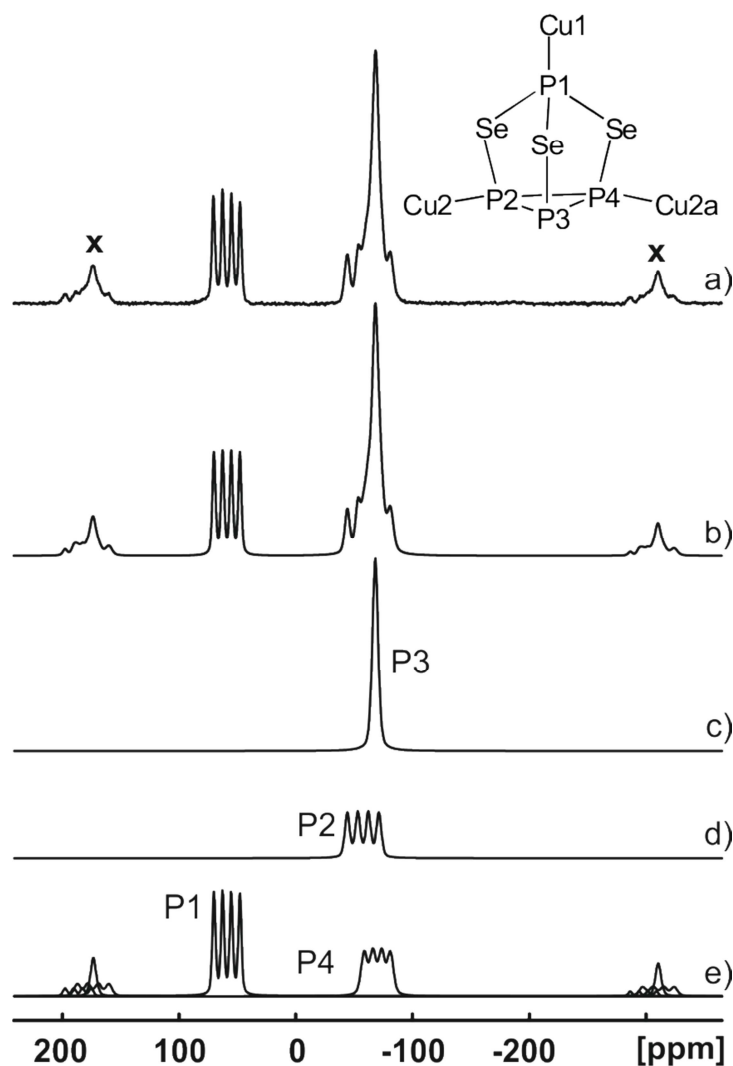


Abb. 22. ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(P_4Se_3)_2(CuBr)_3$ (**5**). a) Experimentelles Spektrum; b) simuliertes Spektrum; c-e) simulierte Spektren der einzelnen Phosphoratome. Rotationsseitenbanden sind durch x markiert.

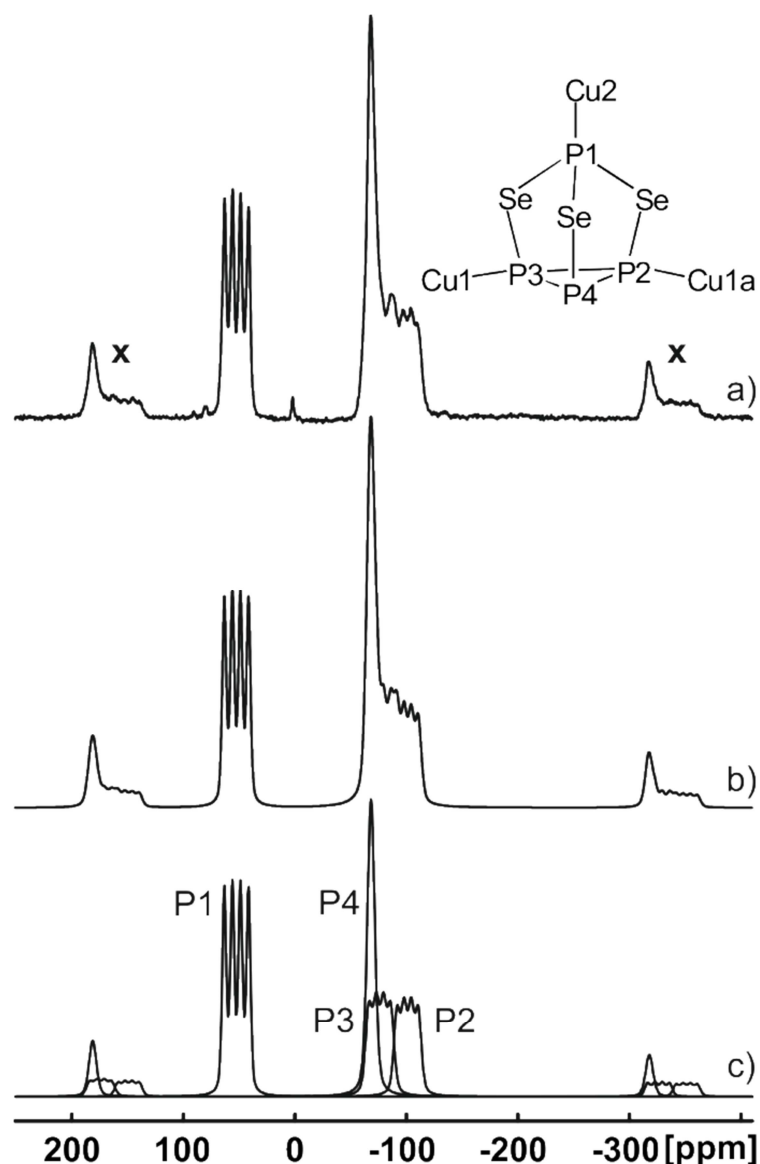


Abb. 23. ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $(\text{P}_4\text{Se}_3)_2(\text{CuI})_3$ (**7**). a) Experimentelles Spektrum; b) simuliertes Spektrum; c) simuliertes Spektrum der einzelnen Phosphoratome. Rotationsseitenbanden sind durch x markiert.

Es besteht aus einer Überlagerung eines Singulett bei $\delta = -68.1$ ppm für das nicht koordinierte Atom P3 und zweier Vierlinienspektren ($\delta = -57.7$ ppm, $J_{\text{P,Cu}} = 1094$ Hz, bzw. $\delta = -69.8$ ppm, $J_{\text{P,Cu}} = 910$ Hz). Diese werden den magnetisch nicht äquivalenten Atomen P2 und P4 zugeordnet.

Im System $\text{P}_4\text{Se}_3/\text{CuI}$ wurden nach Überschichtungsexperimenten durch Röntgenstrukturanalyse die Verbindungen **6** und **7** nachgewiesen. Bei dem Versuch, eine gewisse

Selektivität der Reaktion zu erreichen, stellte sich die Beurteilung der Reinheit der Produkte als schwierig heraus, da sich die kristallinen Substanzen optisch nur sehr wenig unterscheiden. Deshalb wurde von einer typischen Probe ein ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen. Wählt man eine relativ geringe Konzentration an CuI in Acetonitril, erhält man **7** als nahezu reine Verbindung (Abb. 23). In dessen ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum lassen sich die beiden Signalgruppen für das apicale und die basalen Phosphoratome gut unterscheiden. Durch Simulation konnten die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der P-Atome des $P_4\text{Se}_3$ -Käfigs bestimmt werden. Das Multiplett bei $\delta = 52.5$ ppm resultiert aus dem an Kupfer koordinierten Phosphoratom P1 mit einer Kopplungskonstante von $J_{\text{P,Cu}} = 880$ Hz. Die restlichen beiden Vierlinienspektren ergeben sich aus einer Koordination von P2 bzw. P3 an Kupfer und besitzen eine chemische Verschiebung von $\delta = -76.1$ ppm ($J_{\text{P,Cu}} = 800$ Hz) und $\delta = -101.1$ ppm ($J_{\text{P,Cu}} = 780$ Hz). Ein weiteres Singulett bei $\delta = -68.3$ ppm entspricht dem nicht koordinierten Phosphoratom P4 der P_3 -Basis.

Tabelle 11. ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der $P_4\text{Se}_3/\text{CuX}$ -Polymere **4**, **5** und **7** im Vergleich zu den bisher bekannten $P_4\text{S}_3/\text{CuX}$ -Polymeren. Chemische Verschiebungen δ (ppm) und ^{31}P - $^{63/65}\text{Cu}$ -Kopplungskonstanten J (Hz) in Klammern.

	P_{apical}	P_{basal}	Lit.
$\alpha\text{-P}_4\text{Se}_3$	81.2, 77.2	-67.0	[70]
$(P_4\text{Se}_3)(\text{CuCl})$ (4)	72.0	-35.8 (986), -51.7 (896), -84.2	
$(P_4\text{Se}_3)_2(\text{CuBr})_3$ (5)	59.0 (900)	-57.7 (1094), -68.1, -69.8 (910)	
$(P_4\text{Se}_3)_2(\text{CuI})_3$ (7)	52.5 (880)	-68.3, -76.1 (800), -101.1 (780)	
$\beta\text{-P}_4\text{S}_3$	81.8	-102.7	[54]
$(P_4\text{S}_3)_3(\text{CuBr})_7$ (1)	100.5 (1429)	-52.8 (883), -66.4 (879)	
$(P_4\text{S}_3)_3(\text{CuCl})_7$	97.7 (1600)	-55.9 (935), -63.1 (923)	[42]
$(P_4\text{S}_3)(\text{CuBr})_3$ (2)	104.1 (1021)	-79.1 (950), -87.7	
$(P_4\text{S}_3)(\text{CuI})_3$	82.2 (1100)	-94.2 (698), -94.9	[42]
$(P_4\text{S}_3)(\text{CuBr})$ (3)	114.7	a)	
$(P_4\text{S}_3)(\text{CuI})$	113.8	-82.8 (900), -95.3	[42]

a) Stark überlagertes Multiplett.

Pfützner et al. untersuchten vor kurzem die chemischen Verschiebungen und ^{31}P - $^{63,65}Cu$ -Kopplungen ähnlicher Phosphor-Chalkogenid/Kupfer(I)-iodid-Verbindungen.^[60] Es handelte sich hierbei um Koordinationspolymere aus P_4Q_4 - ($Q = S, Se$) bzw. P_8Se_3 -Käfigen mit verbrückenden CuI -Einheiten. Beim Vergleich der chemischen Verschiebungen der dargestellten Verbindungen wurde gefunden, dass durch die Koordination von $Cu(I)$ an Phosphor das Resonanzsignal im Vergleich zu dem der Phosphoratome des freien Käfigmoleküls um ca. 50 ppm zu hohem Feld verschoben ist. Dagegen werden die Signale der nicht-koordinierten Phosphoratome nur wenig beeinflusst. Die Begründung dafür wurde auf eine Kupfer-Phosphor-Rückbindung und den Sachverhalt zurückgeführt, „that Cu^+ complexation causes electronic perturbations that are predominantly local and mostly confined to the directly-bonded P-atoms.“^[60]

Dieser Effekt kann bei den hier untersuchten Verbindungen nur zum Teil beobachtet werden. So folgen nur die chemischen Verschiebungen der apicalen Phosphoratome der Verbindungen **4**, **5** und **7** diesem Trend, die Phosphorsignale für die basalen Atome sind im Vergleich zu freiem P_4Se_3 eher entschirmt. Bei den verwandten P_4S_3 /Kupfer(I)-Halogenid-Verbindungen^[42] dagegen findet man für alle Phosphorsignale der koordinierten P_4S_3 -Käfige generell einen Tieffeldshift, wobei selbst die Resonanzen der nicht-koordinierten apicalen Phosphoratome um ca. 30 ppm verschoben sind. Die Kupfer-Phosphorbindungslängen geben keinen Hinweis auf das unterschiedliche Verhalten der chemischen Verschiebungen der P_4Se_3 - bzw. P_4S_3 - CuX -Polymere in den ^{31}P -MAS-NMR-Spektren, da sie nur sehr wenig voneinander abweichen. Allerdings konnten in *ab initio* Rechnungen Anomalien der chemischen Verschiebungen über die Elektronenverteilung in einzelnen Koordinationspolymeren festgestellt werden (Kapitel 3.3).

3.3 Theoretische und Raman-spektroskopische Untersuchungen ausgewählter Koordinationspolymere

Um die Größe der Wechselwirkungen zwischen Käfigmolekülen und Lewis-sauren Metallkomplexen näher bestimmen zu können, wurden bereits Raman-spektroskopische Untersuchungen an Hand der Adduktverbindungen $As_4S_4 \cdot HgX_2$ ($X = Br, I$)^[71, 72] und $(As_4S_3)(CuCl)_n$ ($n = 1, 2$)^[73] durchgeführt. Allerdings wurden Schlussfolgerungen nur durch einen Vergleich der Ramanspektren der dargestellten Verbindungen mit den Spektren der freien Käfigmoleküle erhalten. Um eine Zuordnung der Schwingungen treffen zu können sind theoretische Berechnungen nötig, wie sie für das Koordinationsverhalten von P_4S_3 bezüglich Lewissäuren bislang auf Basis von Gasphasenrechnungen durchgeführt wurden.^[49, 74]

Wie von Hocking beschrieben, spielt allerdings der Einfluss von kondensierter Phase auf die Aussagekraft von Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) eine sehr große Rolle. Er folgerte dies, indem er die Länge von Metall-Ligand-Bindungen von Koordinationskomplexen aus Berechnungen in der Gasphase mit denen aus kondensierter Phase verglich.^[75] Da es sich bei den in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen um ein- bis dreidimensionale periodische Festkörperstrukturen handelt, wurde das Programmpaket CRYSTAL06^[76] verwendet, um den Einfluss von Packungseffekten und intermolekularen Kräften zu untersuchen. Das Programm ermöglicht, DFT-Rechenmethoden auf periodische Strukturen anzuwenden, wie es vor kurzem für die Berechnung von Schwingungsfrequenzen von pyritartig aufgebauten Verbindungen angewandt wurde.^[77] Die Verwendung des Hybridfunktionals B3LYP zur Berechnung von Schwingungsspektren stellte sich als sehr geeignet für weniger dicht gepackte Strukturen wie Quarz oder Silikate heraus und lieferte genauere Werte als LDA und PBE.^[78]

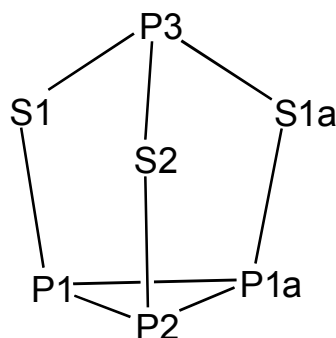
Die Eignung des Programmcodes CRYSTAL06 für das P_4Q_3/CuX -Systems ($Q = S, Se$; $X = Cl, Br, I$) wurde zunächst an β - P_4S_3 überprüft. Zuerst wurden die Basissätze für Phosphor und Schwefel anhand von Konvergenzkriterien verfeinert und

anschließend die Geometrie der Verbindungen optimiert. Die berechneten Phosphor-Phosphor- bzw. Phosphor-Schwefel-Bindungslängen in P_4S_3 liegen dabei relativ nah an den experimentell bestimmten Werten (Tabelle 12).^[79]

Tabelle 12. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Bindungslängen von P_4S_3 in kondensierter Phase.

Zuordnung ^{a)}	d_{exp} [Å] ^[79]	d_{calc} [Å]
P3-S1	2.089(1)	2.0764
P3-S2	2.104(1)	2.1002
P1-S1	2.078(1)	2.0761
P2-S2	2.082(1)	2.0764
P1-P1a	2.233(1)	2.1676
P1-P2	2.219(1)	2.1771

^{a)} Siehe Schema 1.



Schema 1. Nummerierung der Atome in P_4S_3 .

Nach der Geometrieoptimierung wurden die Schwingungsmoden berechnet und sowohl mit experimentell gemessenen Werten, als auch mit Ergebnissen aus Rechnungen in der Gasphase verglichen. Jensen et al. berechnete Schwingungsmoden von P_4S_3 unter Verwendung von Hartree-Fock (HF) und der Moller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2),^[80] die jedoch relativ weit von den experimentell ermittelten Werten abwichen. Bessere Resultate erhielt er unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie und des Austauschkorrelationsfunktionalen bei Benutzung von Standard 6-31G*-Basissätzen (Tabelle 13).^[80]

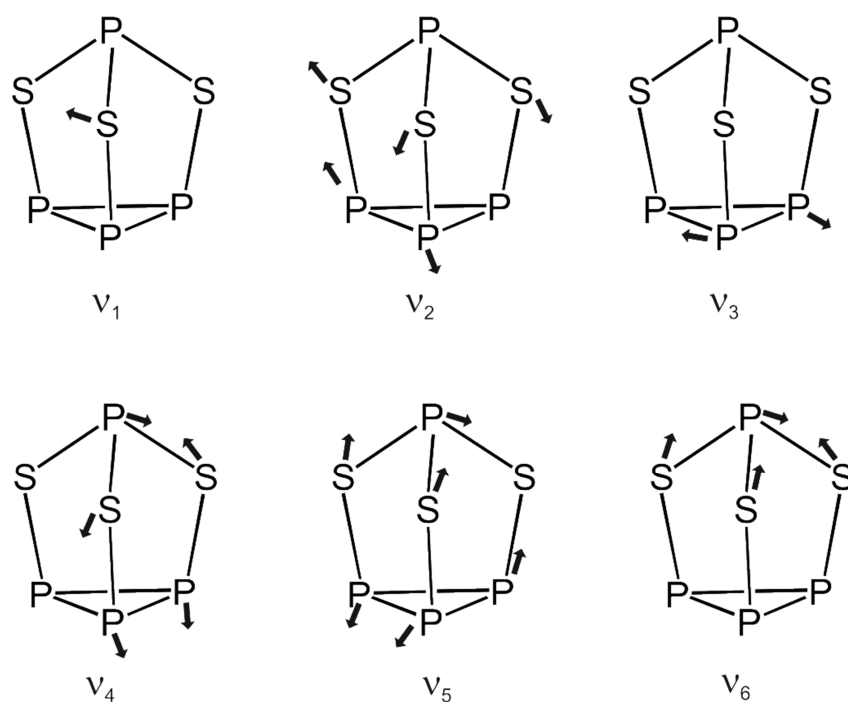


Abb. 24. Schematische Darstellung der Schwingungsvektoren der berechneten Ramanmoden von P_4S_3 (Tabelle 13).

Tabelle 13. Vergleich der berechneten Ramanverschiebungen (cm^{-1}) von P_4S_3 aus Gasphase und kondensierter Phase (CRYSTAL06) mit experimentellen Werten.^[43]

HF	Jensen et al. ^[80]		Exp. Raman Versch.	DFT/B3LYP ^{a)}	Zuordnung ^{b)}
	MP2	DFT/B3LYP			
252	241	228	219	211	P-S-P wag, v_1
332	307	296	283	270	P-S-P bend, v_2
407	350	339	339	335	P-P stretch, v_3
514	451	411	417	413	P-S-P stretch (a), v_4
485	423	400	438	422	P-S-P stretch (s), v_5
570	494	467	483	481	S-P stretch, v_6

^{a)} Kondensierte Phase, eigene Ergebnisse.

^{b)} Zuordnung der Schwingungen in Abb. 24.

Durch die Anwendung des Programmpakets CRYSTAL06 konnte eine bessere Übereinstimmung zwischen den berechneten Ramanverschiebungen und den experimentellen Werten früherer Arbeiten erzielt werden. Durch die Visualisierung der Schwingungsfrequenzen mit Hilfe des Programms Jmol^[81] war eine eindeutige Zuordnung der

Moden möglich und erlaubte so Berechnungen an ausgewählten dargestellten Koordinationspolymeren. Zunächst wurde das System P_4S_3/CuI betrachtet. Dazu wurden die Ramanspektren von $(P_4S_3)(CuI)$ und P_4S_3 aufgenommen (Abb. 25 und 26) und die Schwingungsmoden berechnet, um eine Zuordnung der Molekülschwingungen treffen zu können.

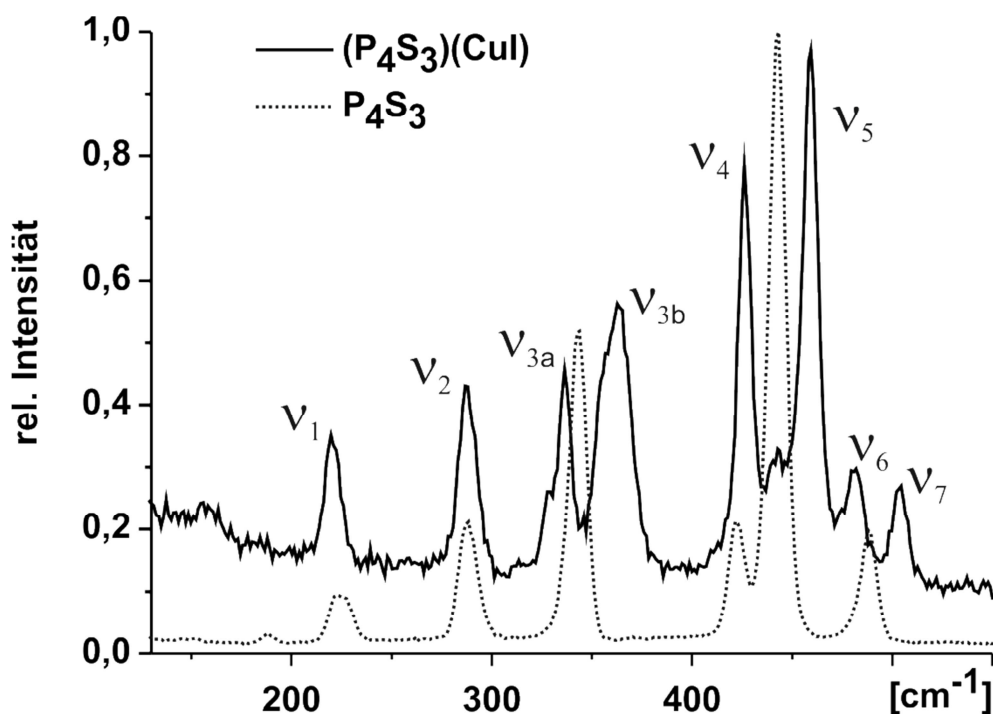


Abb. 25. Ramanspektren von P_4S_3 und $(P_4S_3)(CuI)$.

Die berechneten Ramanverschiebungen von $(P_4S_3)(CuI)$ stimmen mit den experimentellen Werten sehr gut überein (Tabelle 14). Vergleicht man die Ramanspektren von P_4S_3 und $(P_4S_3)(CuI)$ fällt auf, dass ν_1 und ν_2 nur wenig verschoben sind. Das lässt sich auf die Tatsache zurückführen, dass die P_3 -Basis von P_4S_3 in diesen Schwingungen nur wenig beteiligt ist. Die anderen Verschiebungen werden jedoch durch die Koordination an Kupfer beeinflusst. Die P-P-Streckschwingung von P_4S_3 bei 339 cm⁻¹ (ν_3) spaltet bei $(P_4S_3)(CuI)$ in zwei Moden auf, weil sich die Symmetrie der P_3 -Basis durch die Kupferkoordination im Vergleich zu der in freiem P_4S_3 erniedrigt. Die symmetrische P-P-Streckschwingung liegt bei 331 cm⁻¹ (ν_{3a}), bei der antisymmetrischen P-P-Streckschwingung kommt es zu einer Rotverschiebung (ν_{3b} , 354 cm⁻¹). Das bedeutet,

dass das nicht-koordinierte Phosphoratom leichter schwingen kann als das koordinierte basale Phosphoratom. Diesen Effekt bestätigt eine leichte Verlängerung dieser Bindungen in der Kristallstruktur von $(P_4S_3)(CuI)$ um $0.044(1) \text{ \AA}$. Die Kupferkoordination beeinflusst auch die Moden, in denen die Schwefelbrücken eingebunden sind.

In P_4S_3 wird die symmetrische P-S-P-Streckschwingung (ν_4) bei 417 cm^{-1} , die antisymmetrische P-S-P-Streckschwingung (ν_5) bei 438 cm^{-1} beobachtet (Tabelle 14). In $(P_4S_3)(CuI)$ sind zwei Phosphoratom an Kupfer koordiniert, die die P-S-P-Streckschwingungen beeinflussen, das freie Phosphoratom ist an der Schwingung kaum beteiligt. Die symmetrische P-S-P-Streckschwingung liegt bei 421 cm^{-1} (ν_4), die antisymmetrische Schwingung bei 454 cm^{-1} (ν_5). Die S- P_{apical} -Schwingung wird durch die Koordination der P_4S_3 -Basis nur wenig beeinflusst (ν_6).

Tab. 14. Experimentelle und berechnete Ramanverschiebungen (cm^{-1}) von $(P_4S_3)(CuI)$ und $(P_4S_3)(CuI)_3$ im Vergleich mit P_4S_3 .

Freq. No.	$(P_4S_3)(CuI)$		$(P_4S_3)(CuI)_3$		P_4S_3 (exp.)
	ber.	exp.	ber.	exp.	
ν_1	209	215	215	215	219
ν_2	278	282	259	274	283
ν_{3a}	328	331	310	294	339
ν_{3b}	346	354	344	352	-
ν_4	419	421	433	438	417
ν_5	450	454	448	462	438
ν_6	476	477	493	498	483
ν_7	496	499			-

In der Verbindung $3D-(P_4S_3)(CuI)_3$ ist zusätzlich das apicale Phosphoratom des P_4S_3 -Käfigs koordiniert, ebenso wie zwei basale Phosphoratom, das dritte P-Atom der P_3 -Basis bleibt frei. Das Ramanspektrum ist in Abbildung 26 gezeigt. Auch bei diesem Koordinationspolymer wurden die Ramanverschiebungen berechnet, um eine Zuordnung der Schwingungsmoden treffen zu können (Tabelle 14). Es fällt auf, dass sich die Schwingungsfrequenzen ν_1 bis ν_6 von denen in $(P_4S_3)(CuI)$ nur relativ wenig unter-

scheiden. Die Schwingung bei 185 cm^{-1} kann der $\nu(P_{\text{apical}}\text{-Cu})$ -Schwingungsmode zugeordnet werden, die in den Spektren von P_4S_3 bzw. $(P_4S_3)(\text{CuI})$ nicht auftritt. Für die zusätzlichen Schwingungen bei 355 und 370 cm^{-1} kann keine hinreichend genaue Zuordnung gegeben werden, da sich die berechneten Ramanverschiebungen der Symmetrien B_{1g} und B_{2g} nur sehr wenig unterscheiden. Die Schwingungen ν_4 bis ν_6 , an deren Schwingungsmoden das koordinierte apicale Phosphoratom des P_4S_3 -Käfigs beteiligt ist, sind bis zu 20 cm^{-1} rotverschoben.

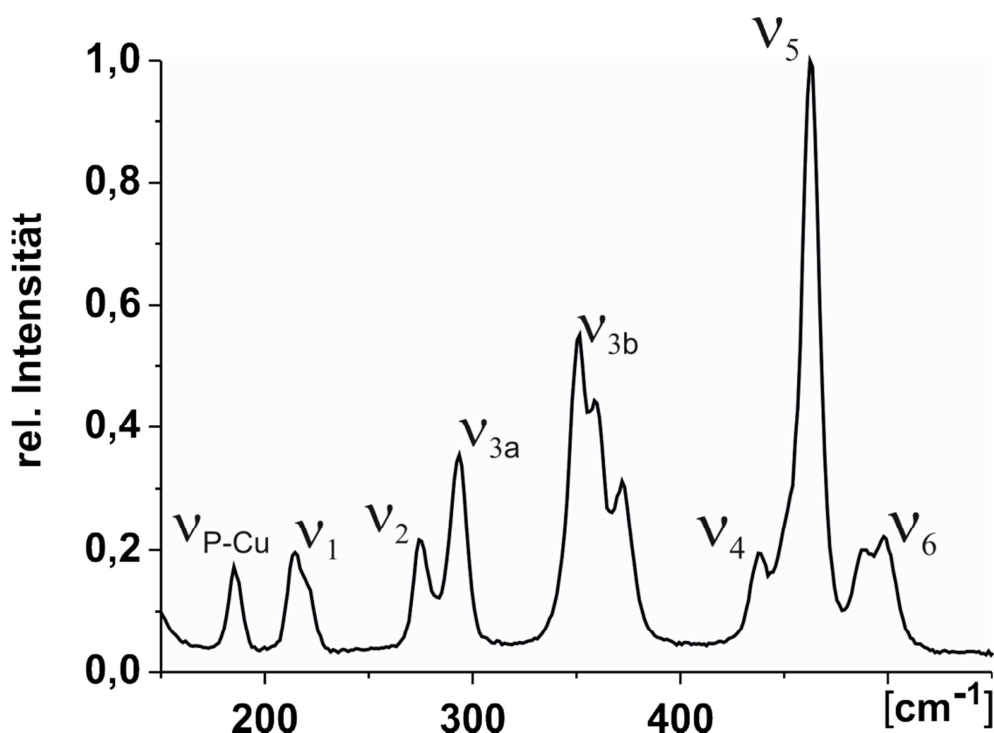
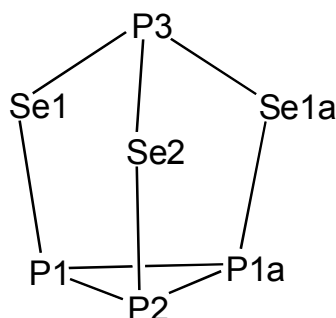


Abb. 26. Ramanspektrum von $(P_4S_3)(\text{CuI})_3$.

Um den Einfluss des schwereren Selen in den Schwingungsspektren der $P_4\text{Se}_3$ -Kupfer(I)-Halogenidpolymere untersuchen zu können, wurden Ramanspektren von ausgewählten Verbindungen in diesem System gemessen und die Schwingungsmoden mit Hilfe von CRYSTAL06 berechnet. Anfangs wurden die Basissätze für Selen optimiert und anhand der Geometrie von $P_4\text{Se}_3$ überprüft. Die berechneten Bindungslängen sind im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten^[82] geringfügig kürzer, lediglich die P-P-Bindungen der P_3 -Basis weichen um 2 % von den experimentell bestimmten Bindungslängen ab (Tabelle 15).

**Schema 2.** Nummerierung der Atome in P_4Se_3 .**Tabelle 15.** Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Bindungslängen von P_4Se_3 unter Zuordnung der Atome nach Schema 2.

Zuordnung	$d_{exp} [\text{\AA}]^{[82]}$	$d_{calc} [\text{\AA}]$
P3-Se1	2.250(1)	2.2345
P3-Se2	2.238(1)	2.2191
P1-Se1	2.228(1)	2.2398
P2-Se2	2.245(1)	2.2407
P1-P1a	2.243(1)	2.1738
P1-P2	2.230(1)	2.1608

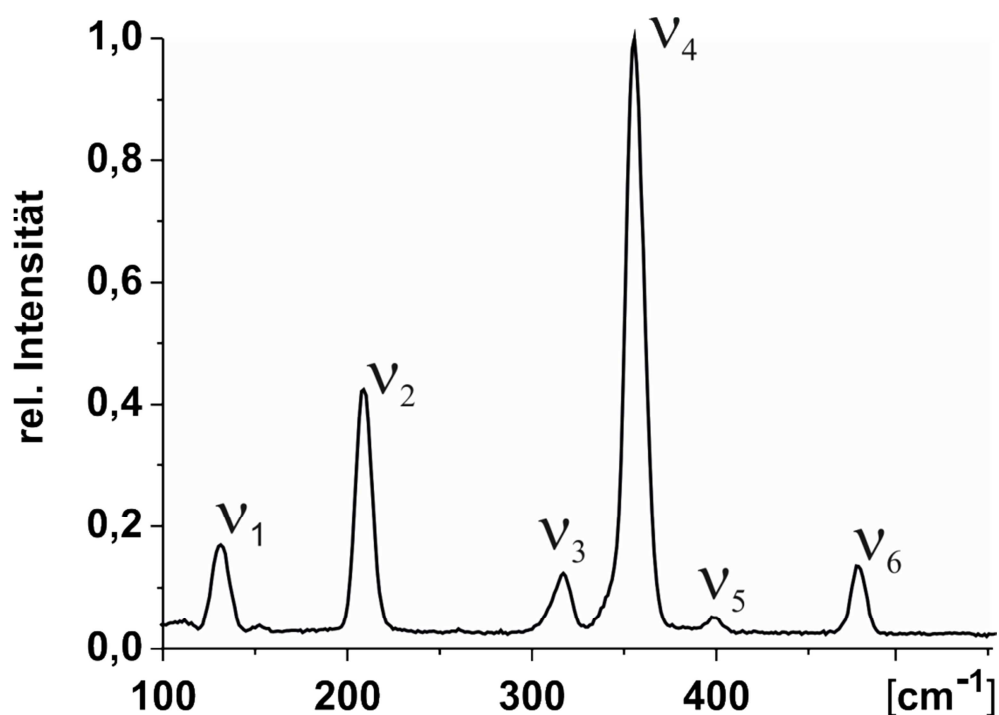
Anhand der geometrieoptimierten Struktur von P_4Se_3 wurden die Ramanverschiebungen berechnet und mit den experimentell ermittelten Verschiebungen (Abb. 27) verglichen. P_4Se_3 ist isomorph zu seinem Schwefelanalogen und so ist auch die Zahl der Schwingungsmoden zu denen von P_4S_3 gleich. Man beobachtet eine generelle Blauverschiebung der aktiven Ramanschwingungen, für die unter anderem intermolekulare Selen-Selen-Wechselwirkungen beitragen. Durch die Anwendung des Programmpakets CRYSTAL06 kann im Vergleich zu früheren Arbeiten^[83] eine bessere Übereinstimmung zwischen den Ramanschwingungen aus experimentellen Werten und theoretischen Berechnungen ohne die Einführung eines Korrekturfaktors erreicht werden. Allerdings sind die Wellenzahlen, bei denen insbesondere die Atome der P_3 -Basis an den Schwingungen beteiligt sind, mit einem in Relation größeren Fehler behaftet als die anderen berechneten Schwingungen. Dennoch erlauben die Ergebnisse der CRYSTAL06-Rechnungen eine gute Zuordnung der Raman-aktiven Schwingungen für P_4Se_3 (Tabelle 16).

Tabelle 16. Vergleich der berechneten Ramanverschiebungen (cm^{-1}) von $P_4\text{Se}_3$ aus Gasphase und kondensierter Phase (CRYSTAL06) mit experimentellen Werten.

Ystenes et al. ^[83] SQM-Methode ^{b)}	Exp. Raman Versch.	DFT/B3LYP ^{a)}	Zuordnung
168	131	161	P-Se-P wag, ν_1
269	209	187	P-Se-P bend, ν_2
404	317	256	P-P stretch, ν_3
442	355	351	P-Se-P stretch (s), ν_4
484	397	380	P-Se-P stretch (a), ν_5
561	477	468	Se-P stretch, ν_6

^{a)} Kondensierte Phase, eigene Ergebnisse.

^{b)} Scaled quantum mechanical calculations.

**Abb. 27.** Ramanspektrum von $P_4\text{Se}_3$.

Vergleicht man die Ramanspektren von $P_4\text{Se}_3$ und $(P_4\text{Se}_3)(\text{CuCl})$ (Abb. 28), so fällt auf, dass es im Bereich von 330 bis 420 cm^{-1} zu einer Zunahme der Zahl der Raman-aktiven Schwingungen im Koordinationspolymer kommt. Die Zuordnung der Raman-Verschiebungen gestaltet sich hier schwierig, da die Moden relativ nah beieinander liegen.

Die Schwingung bei ν_1 kann jedoch der P-Se-P-Schwingung zugeordnet werden und ist im Vergleich zu P_4Se_3 um 27 cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen verschoben (Tabelle 17). Die Schwingungsmode bei 226 cm^{-1} (ν_2) ist der P-Se-P-Gerüstschwingung zugehörig, bei der die an Kupfer koordinierte P_3 -Basis beteiligt ist, die in freiem P_4Se_3 bei 209 cm^{-1} zu finden ist. Die Schulter bei 211 cm^{-1} kann nicht zweifelsfrei zugeordnet werden und resultiert wahrscheinlich aus einer Symmetriereduzierung durch Koordination des P_4Se_3 -Käfigs. Die Schwingungsmode bei 503 cm^{-1} (ν_6) resultiert aus der P-Se-Streckschwingung und ist im Vergleich zur Schwingung in freiem P_4Se_3 um 26 cm^{-1} nach Rot verschoben.

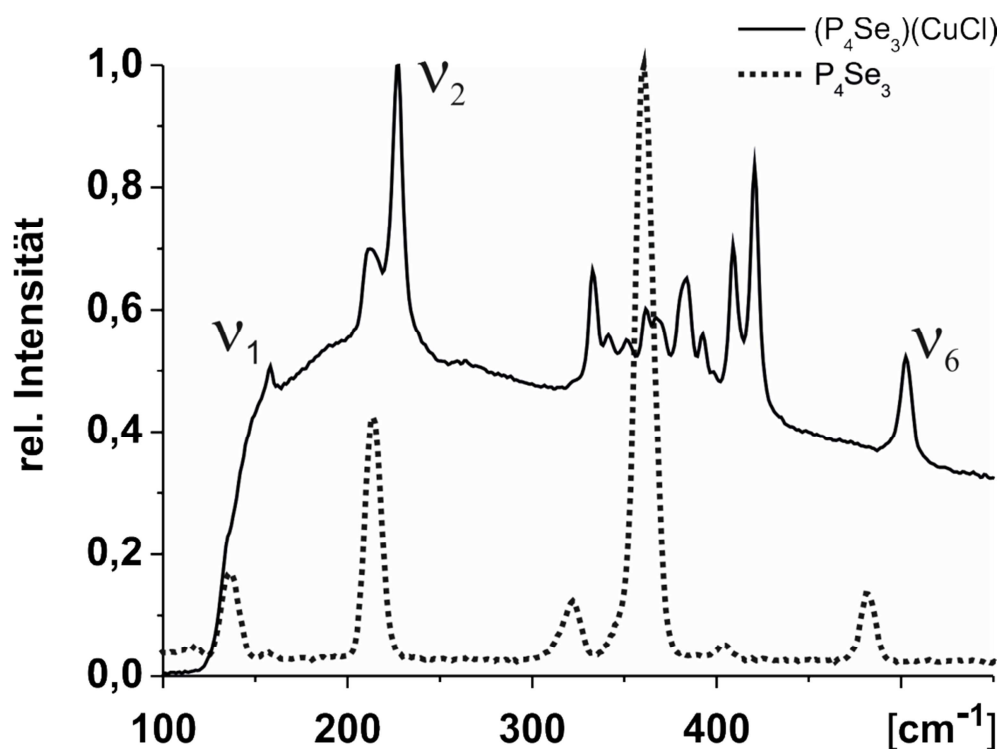
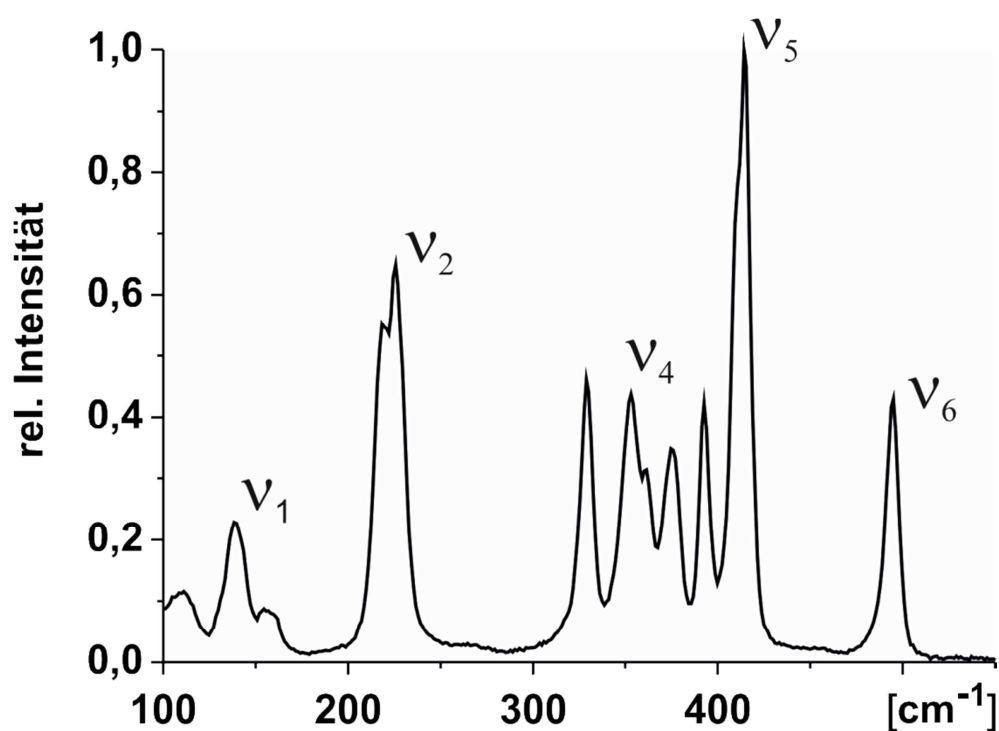


Abb. 28. Ramanspektren von P_4Se_3 und $(P_4Se_3)(CuCl)$ (4).

Tabelle 17. Experimentelle und berechnete Ramanverschiebungen (cm^{-1}) von **4** und **7** im Vergleich zu P_4Se_3 .

Freq. No.	$(P_4Se_3)(CuCl)$		$(P_4Se_3)_2(CuI)_3$		P_4Se_3
	ber.	exp.	ber.	exp.	
ν_1	148	158	145	157	131
ν_2	195	226	216	226	209
ν_3	-	-	-	-	317
ν_4	-	-	350	353	355
ν_5	-	-	406	414	397
ν_6	476	503	492	495	477

**Abb. 29.** Ramanspektren von $(P_4Se_3)_2(CuI)_3$ (**7**).

Das Ramanspektrum von **7** (Abb. 29) ist ähnlich zu dem von **4**. Die Mode ν_1 der P-Se-P-Schwingung ist im Vergleich zu **4** nur wenig verschoben, ebenso verhält es sich mit der P-Se-P-Gerüstschwingung (ν_2) (Tabelle 17). Die Ramanverschiebungen im Bereich zwischen 330 bis 420 cm^{-1} lassen sich wie bei **4** schwer zuordnen, da sie sich energetisch nur wenig voneinander unterscheiden. Jedoch kann die Ramanmode bei

353 cm^{-1} als symmetrische P-Se-P-Streckschwingung bestimmt werden (ν_4). Sie wird durch die Koordination von P_4Se_3 an Kupfer nicht beeinflusst, wohingegen die antisymmetrische P-Se-P-Streckschwingung um 18 cm^{-1} nach Rot verschoben ist (ν_5). Die Kupferkoordination hat ebenfalls einen relativ großen Einfluss auf die $P_{\text{apical}}\text{-Se}$ -Streckschwingung (ν_6), da diese um 17 cm^{-1} bei höheren Wellenzahlen zu finden ist als bei P_4Se_3 , liegt aber 8 cm^{-1} niedriger als die Schwingung in Verbindung **4**, bei der das apicale Phosphoratom nicht koordiniert ist. Phosphor-Kupfer-Schwingungen konnten in den Ramanspektren von **4** und **7** (Abb. 28 und 29) nicht zugeordnet werden, da in diesem Bereich die P-Se-P-Gerüstschwingung (ν_1) von P_4Se_3 liegt.

Der Einfluss der Koordination von basalen P-Atomen an Kupfer auf das apicale Phosphoratom des P_4Q_3 -Käfigs ($Q = S, Se$) ist auch in den ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der P_4Q_3/CuX -Koordinationspolymere ($Q = S, Se$; $X = Cl, Br, I$) zu beobachten. So sind die Resonanzsignale der Phosphoratome der koordinierten P_4Q_3 -Käfige ($Q = S, Se$), besonders der freien apicalen P-Atome, teilweise ungewöhnlich stark zu tiefem Feld verschoben, obwohl man dies nicht erwarten würde (Tabelle 11). Um diesen Trend erklären zu können wurde versucht, die chemischen Verschiebungen mit den Elektronenverteilungen aus den DFT-Rechnungen in fester Phase zu korrelieren. Dazu wurden die s-Elektronen der Valenzschalen der betreffenden Phosphoratome miteinander verglichen, da diese an der chemischen Verschiebung der P-Atome einen wesentlichen Anteil haben. Es wurden für die Berechnungen jeweils die gleichen Basissätze verwendet, da die Mulliken-Populationsanalyse sehr stark von diesen abhängig ist.^[84]

Tabelle 18. Experimentelle chemische Verschiebungen δ (ppm) und Besetzung des Phosphor-3s-Orbitals des apicalen Phosphoratoms durch Mulliken-Populationsanalyse in ausgewählten Verbindungen.

	δ (ppm)	Valenz-3s-Orbital
P_4S_3	81.4	1.888
$(P_4S_3)(CuI)_3$	82.2	1.788
$(P_4S_3)_2(CuCl)_3$	100.9	1.697
$(P_4S_3)(CuI)$	113.8	1.172
α - P_4Se_3	81.2, 77.2	1.540
$(P_4Se_3)(CuCl)$ (4)	72.0	1.617
$(P_4Se_3)_2(CuI)_3$ (7)	52.5	1.604
$(P_4Se_3)(CuI)$ (6)	91.3	1.180

Wie in Tabelle 18 aufgezeigt, ist die Besetzung des Valenz-s-Orbitals für das nicht koordinierte apicale Phosphoratom in $(P_4S_3)(CuI)$ relativ niedrig. Das lässt sich gut mit einer Entschirmung dieses Atoms im Vergleich zu freiem P_4S_3 erklären, so dass die chemische Verschiebung für dieses Atom im Vergleich zu freiem P_4S_3 am weitesten in tiefem Feld zu finden ist. Die Gründe hierfür sind allerdings unklar. Allerdings findet man den gleichen Trend bei $(P_4Se_3)(CuI)$ (**6**), denn auch hier ist die Elektronenbesetzung des 3s Orbitals des apicalen Phosphoratoms im Vergleich zu P_4Se_3 , **4** und **7** am niedrigsten besetzt. Gleichzeitig ist das Signal des apicalen Phosphoratoms des koordinierten Käfigs am weitesten zu tiefem Feld verschoben. Generell findet man den Trend, dass bei den P_4S_3/CuX -Polymeren die Besetzung des P_{apical} -Valenz-s-Orbitals vom freien Käfig aus abnimmt und entsprechend die Entschirmung zunimmt. Bei den P_4Se_3/CuX -Verbindungen beobachtet man die entgegengesetzte Tendenz, wobei es zu einer Abschirmung des apicalen P-Atoms kommt. Darauf dürfte die unterschiedliche Elektronegativität von Schwefel und Selen Einfluss haben.

3.4 Phasenumwandlungen ausgewählter Koordinationspolymere

Bereits in der Diplomarbeit wurden Hinweise darauf gefunden, dass sich $(P_4S_3)(CuI)$ und $(P_4S_3)(CuI)_3$ durch thermische Umsetzungen zu anderen, bislang unbekannten Phasen umlagern.^[59] Diese Fragestellung wurde deswegen untersucht, da ähnliche Festkörperphasen wie $(P_4S_4)(CuI)_3$ meist durch Schmelzen der Ausgangsverbindungen erhalten werden,^[56, 58, 85] während die in unseren Arbeiten dargestellten Koordinationspolymere in Lösung dargestellt werden. Somit sollten sich kinetisch kontrollierte Verbindungen eventuell thermisch zu definierten neuen Phasen umlagern lassen.

Dazu wurden DTA-Diagramme von 1D- $(P_4S_3)(CuI)$ und 3D- $(P_4S_3)(CuI)_3$ aufgenommen. Für das 1D-Polymer wurde ein endothermer Peak bei 208 °C gefunden, wobei ausgeschlossen werden konnte, dass es sich hierbei um den Schmelzpunkt der Verbindung handelt, da keine Reversibilität festgestellt wurde (Abb. 30). Im DTA-Diagramm des 3D-Polymers fanden sich dagegen zwei Peaks zwischen 25 und 800 °C. Zusätzlich zu einem nicht reversiblen Peak bei 297 °C trat ein endothermer Peak bei 374 °C auf, der in beiden untersuchten Aufheiz- und Abkühlzyklen wieder auftauchte (Abb. 31).

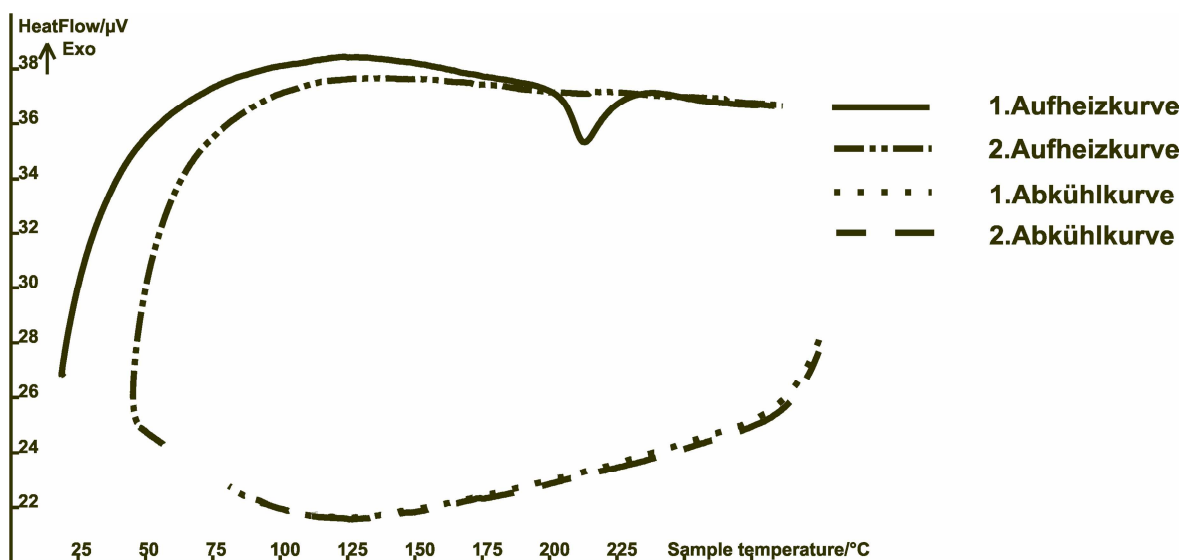


Abb. 30. DTA-Diagramm von 1D- $(P_4S_3)(CuI)$. Gezeigt ist die Untersuchung des Temperaturbereichs von 25-300 °C (Aufheizgeschwindigkeit 10 °C/min).^[59]

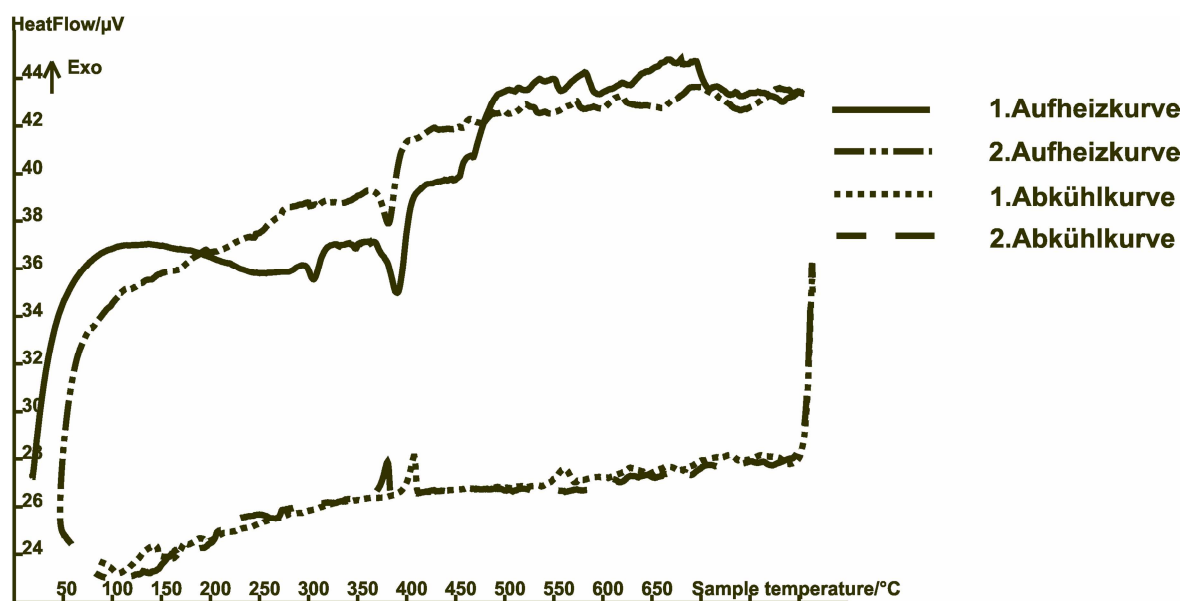


Abb. 31. DTA-Diagramm von $3D-(P_4S_3)(CuI)_3$. Gezeigt ist das thermische Verhalten der Verbindung im Temperaturbereich von 25-800 °C (Aufheizgeschwindigkeit 10 °C/min).^[59]

Es wurde angenommen, dass es sich bei dem ersten Peak um eine Umlagerung des 3D-Polymers zu einer noch unbekannten Verbindung handelte, die bei der Temperatur des zweiten, reversiblen Peaks schmilzt. Weitergehende Untersuchungen wurden jedoch noch nicht durchgeführt.

3.4.1 Phasenumwandlungen von $(P_4S_3)(CuI)$ und $(P_4S_3)(CuI)_3$

Es wurden etwa 200 mg $(P_4S_3)(CuI)$ in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen und bei 205 °C drei Tage lang getempert. Anschließend wurde die Ampulle langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und die Probe begutachtet, wobei sich braun-orange Plättchen und kleine farblose Nadeln in der Probe befanden. Zur weiteren Aufklärung der Zusammensetzung des Gemisches wurde es ^{31}P -MAS-NMR-spektroskopisch und röntgenographisch untersucht. Durch Kristallstrukturanalyse wurden die Plättchen als $(P_4S_3)(CuI)_3$ ^[42] und die farblosen Nadeln als β - P_4S_3 bestimmt. Diesen Befund bestätigt das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum des Gemisches (Abb. 32), in dem zwei Signalgruppen bei $\delta = 81$ ppm und bei $\delta = -100$ ppm zu finden sind. Laut Simulation besteht das Spektrum aus einer Überlagerung der Teilspektren von freiem P_4S_3 und von $(P_4S_3)(CuI)_3$, wobei das Verhältnis 2:1 beträgt. Da keine Hinweise auf die Bildung

anderer Verbindungen durch die thermische Umsetzung gefunden werden konnten, kann man davon ausgehen, dass die Reaktion stöchiometrisch erfolgt, was formal durch Gleichung 1 ausgedrückt werden kann.

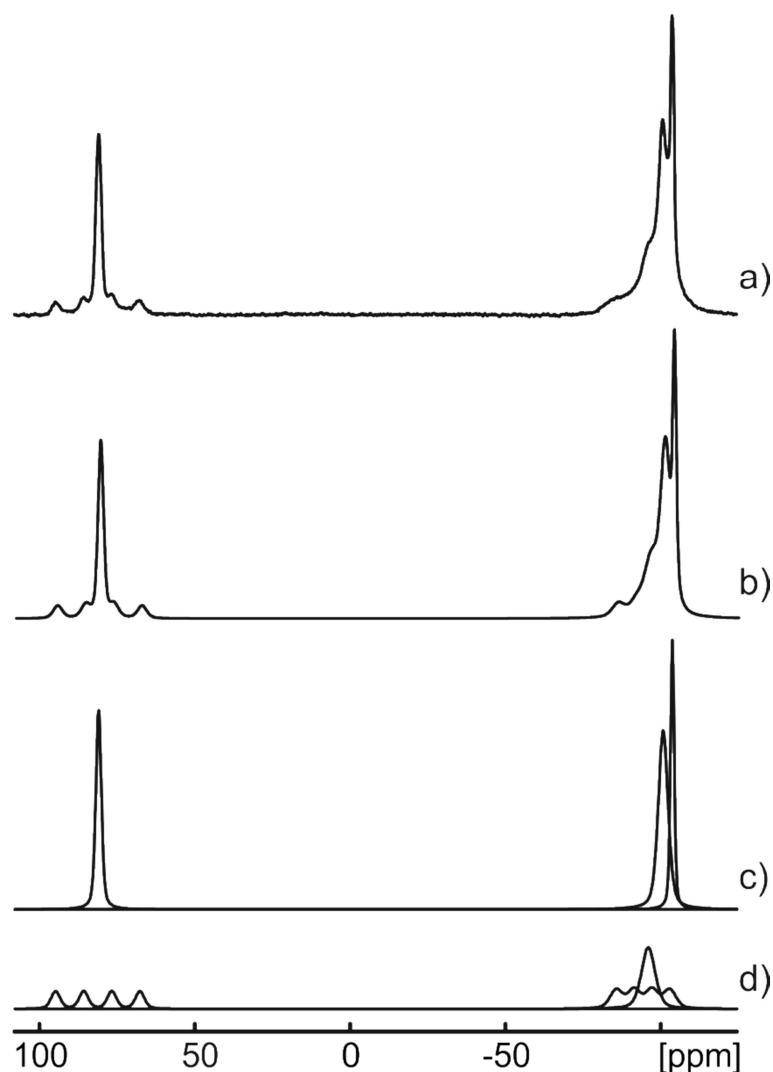
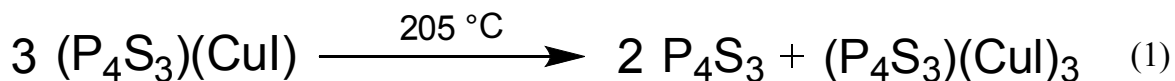


Abb. 32. ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum der getemperten Verbindung $(P_4S_3)(CuI)$. a) Experimentelles Spektrum; b) Summe der überlagerten Simulationsspektren; c) simuliertes Spektrum von P_4S_3 d) simuliertes Spektrum von $(P_4S_3)(CuI)_3$.

Anschließend wurde das thermische Verhalten des 3D-Polymers $(P_4S_3)(CuI)_3$ untersucht. Dazu wurden ca. 250 mg der reinen Verbindung in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen und 11 d bei 371 °C getempert. Danach wurde die Ampulle langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und die Probe mikroskopisch begutachtet, wobei sich schwarz-glänzende Kristalle neben gelben Plättchen fanden. Durch Bestimmung der Zelldaten und einem Abgleich mit Literaturwerten wurde die Zusammensetzung der schwarz-glänzenden Blöcke zu Cu_6PS_5I bestimmt (Abb. 33), die durch ^{31}P -NMR-MAS-Spektroskopie gestützt wurde. Diese Verbindung des Argyrodit-Typs hat ionenleitende Eigenschaften, da die Kupferpositionen im Kristallgitter nur teilweise besetzt sind und diese so durch das Gitter wandern können. Unter anderem gelang Pfitzner et al. bereits die Darstellung und Untersuchung von Verbindungen des allgemeinen Typs Cu_6PQ_5X ($Q = S, Se$; $X = Cl, Br, I$).^[86]

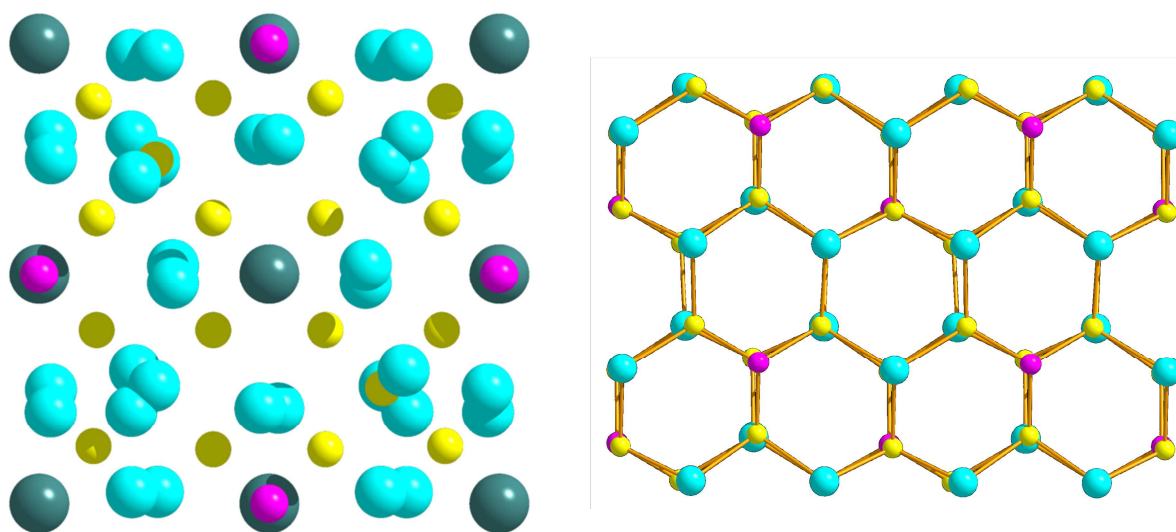


Abb. 33. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Cu_6PS_5I (links) und Cu_3PS_4 (rechts). Blickrichtung jeweils entlang der kristallographischen c -Achse. (Kupfer türkis, Phosphor violett, Schwefel gelb und Iod blau)

Daneben fanden sich gelbe Kristalle der Zusammensetzung Cu_3PS_4 , die ebenfalls bereits in der Arbeitsgruppe um Pfitzner dargestellt wurde.^[87] Es handelt sich hierbei um Tetrathiosphationen, die durch tetraedrisch umgebene Kupferkationen koordiniert sind (Abb. 33). Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum enthält die typischen Resonanzen für

die beiden Festkörperphasen (Abb. 34). In Cu_6PS_5I sind zwei magnetisch nicht äquivalente Phosphoratome zu finden, die beide an Kupferatome koordiniert sind, was in zwei Multipletts bei $\delta = 145.4$ ppm ($^1J_{P,Cu} = 1212$ Hz) und bei $\delta = 118.2$ ppm ($^1J_{P,Cu} = 1217$ Hz) resultiert. Das Singulett bei $\delta = 84.1$ ppm kann der Koordinationsverbindung Cu_3PS_4 zugeordnet werden, da hier die Phosphoratome ausschließlich von Schwefelatomen umgeben sind. Das Integralverhältnis der beiden Verbindungen Cu_6PS_5I und Cu_3PS_4 beträgt 3:1.

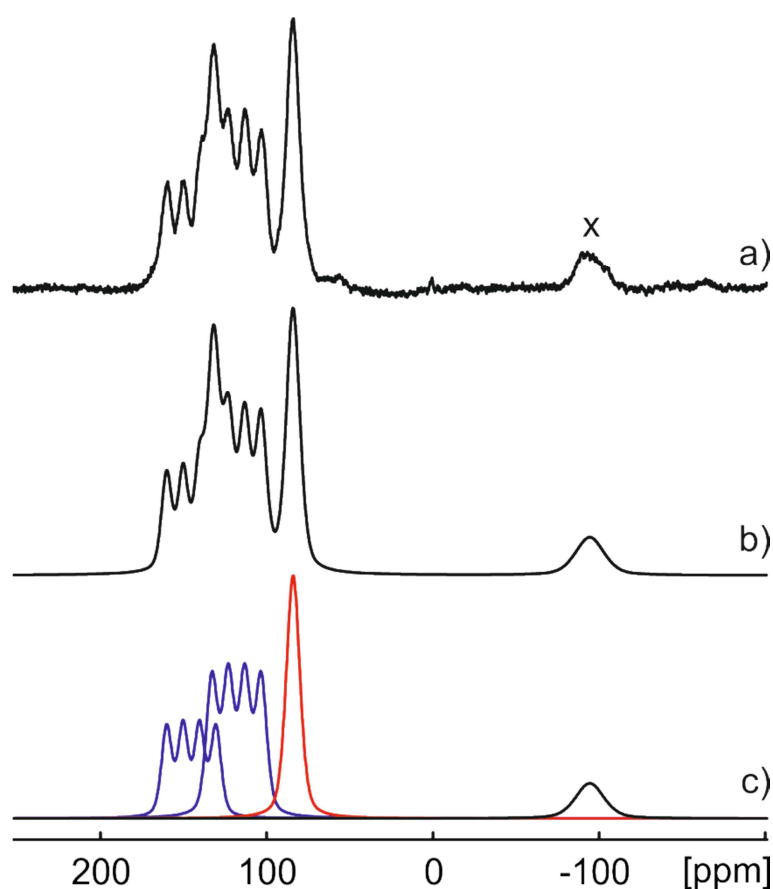


Abb. 34. ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum der getemperten Verbindung $(P_4S_3)(CuI)_3$. a) Experimentelles Spektrum; b) Summe der überlagerten Simulationsspektren; c) simulierte Teilspektren von Cu_6PS_5I (blau) und Cu_3PS_4 (rot). Rotationsseitenbande ist durch x markiert.

3.4.1 Phasenumwandlungen von $(P_4Se_3)(CuCl)$ und $(P_4Se_3)_2(CuBr)_3$

Zur Untersuchung des thermischen Verhaltens von Verbindungen des P_4Se_3/CuX -Systems wurden exemplarisch die rein darstellbaren Koordinationspolymere $(P_4Se_3)(CuCl)$ und $(P_4Se_3)_2(CuBr)_3$ ausgewählt. Zunächst wurden TG-Spektren aufgenommen, in denen die Bildung von Phosphortrihalogeniden unter Zersetzung des P_4Se_3 -Käfigs nachgewiesen werden konnte. Um einen geeigneten Temperaturbereich für Umlagerungsreaktionen zu ermitteln, wurden Differentialthermoanalysen durchgeführt.

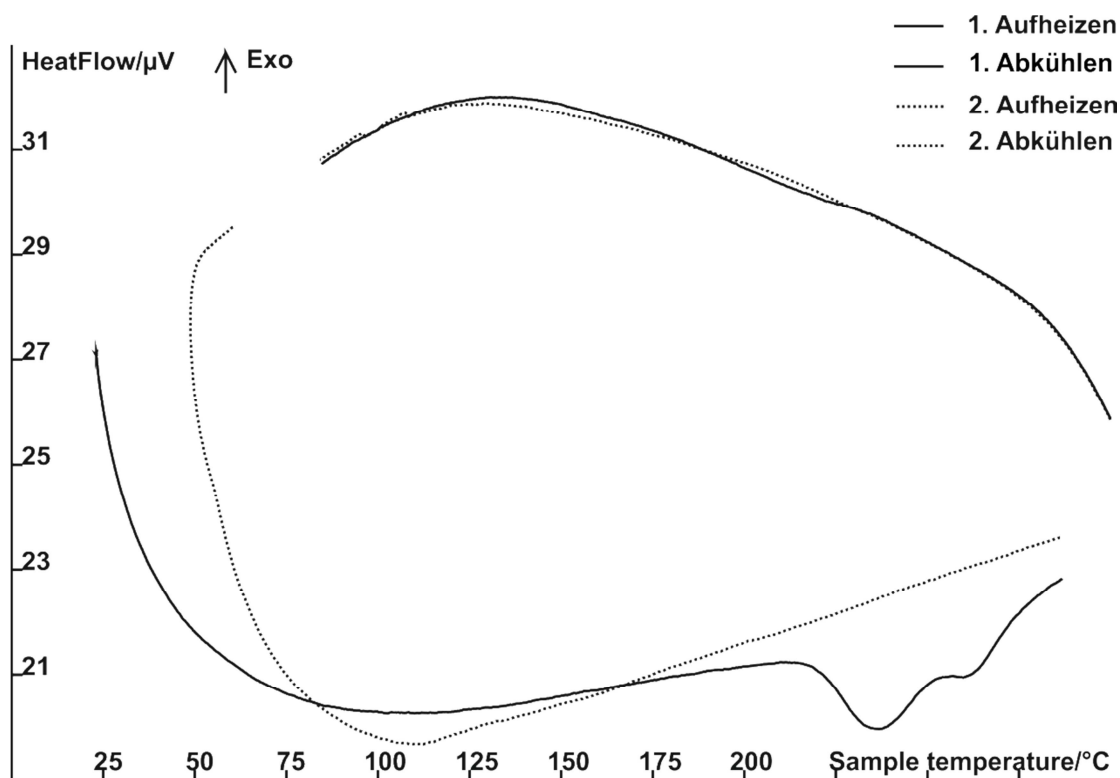


Abb. 35. DTA-Diagramm von $(P_4Se_3)(CuCl)$ (**4**). Gezeigt ist der untersuchte Temperaturbereich von 25-300 °C (Aufheizgeschwindigkeit 10 °C/min).

Das DTA-Diagramm von $(P_4Se_3)(CuCl)$ (**4**) ist in Abbildung 35 gezeigt, in dem zwei nicht-reversible endotherme Peaks bei 221 °C und 255 °C zu finden sind. Darauf aufbauend wurden etwa 150 mg von reinem **4** in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen und bei 230 °C drei Tage lang getempert. Anschließend wurde die Ampulle langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und die Probe mikroskopisch untersucht.

Es wurden rot-braune Leisten gefunden, die laut Röntgenstrukturanalyse die Zusammensetzung $(P_4Se_3)_2(CuCl)_3$ (**10**) haben. Die Verbindung ist isostrukturell zu $(P_4S_3)_2(CuCl)_3$,^[42] ist jedoch für das P_4Se_3/CuX -System neu. Die intakten P_4Se_3 -Käfige überbrücken über je zwei basale Phosphoratome leicht verdrehte $(CuCl)_n$ -Bänder, während planare $(CuCl)_n$ -Bänder die Käfige über die apicalen P-Atome verknüpfen (Abb. 36, Tabelle 19).

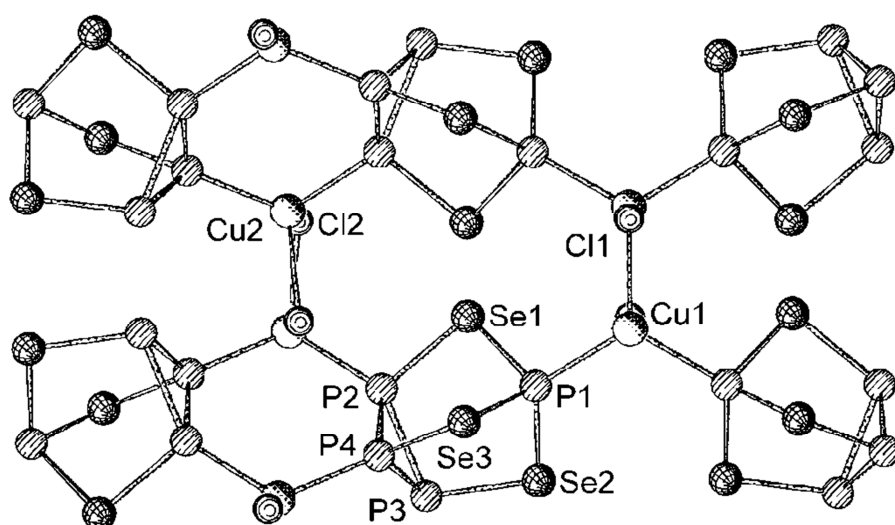


Abb. 36. Ausschnitt aus der 3D-Kristallstruktur von $(P_4Se_3)_2(CuCl)_3$ (**10**). Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse.

Tabelle 19. Ausgewählte Abstände (Å) in $(P_4Se_3)_2(CuCl)_3$ (**10**).

Se1-P1	2.233(2)	Cu2-Cl2	2.285(2)-2.336(2)
Se1-P2	2.225(1)	Cu1-P1	2.270(2)
Se2-P1	2.250(2)	Cu2-P4	2.277(2)
Se2-P3	2.244(1)	P2-P3	2.255(2)
Se3-P1	2.242(2)	P2-P4	2.203(2)
Se3-P4	2.235(2)	P3-P4	2.236(2)
Cu1-Cl1	2.324(2)-2.303(2)		

Von der thermisch umgesetzten Probe wurde ein ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum aufgenommen, um sie auf ihre Homogenität zu überprüfen (Abb. 37). In diesem konnte durch Simulation als einzige phosphorhaltige Verbindung $(P_4Se_3)_2(CuCl)_3$ nachgewiesen werden. Es sind zwei Signalgruppen zu beobachten, wobei das Multiplett bei

$\delta = 55.3$ ppm ($^1J_{P,Cu} = 945$ Hz) dem koordinierten apicalen Phosphoratom (P1) des P_4Se_3 -Käfigs zugeordnet werden kann. Die beiden basalen, magnetisch nicht äquivalenten Phosphoratome P2 und P4 treten bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -56.0$ ppm ($^1J_{P,Cu} = 1081$ Hz) und $\delta = -74.4$ ppm ($^1J_{P,Cu} = 751$ Hz) auf. Das Singulett bei $\delta = -68.3$ ppm resultiert aus dem Signal des nicht koordinierten basalen P-Atoms P3.

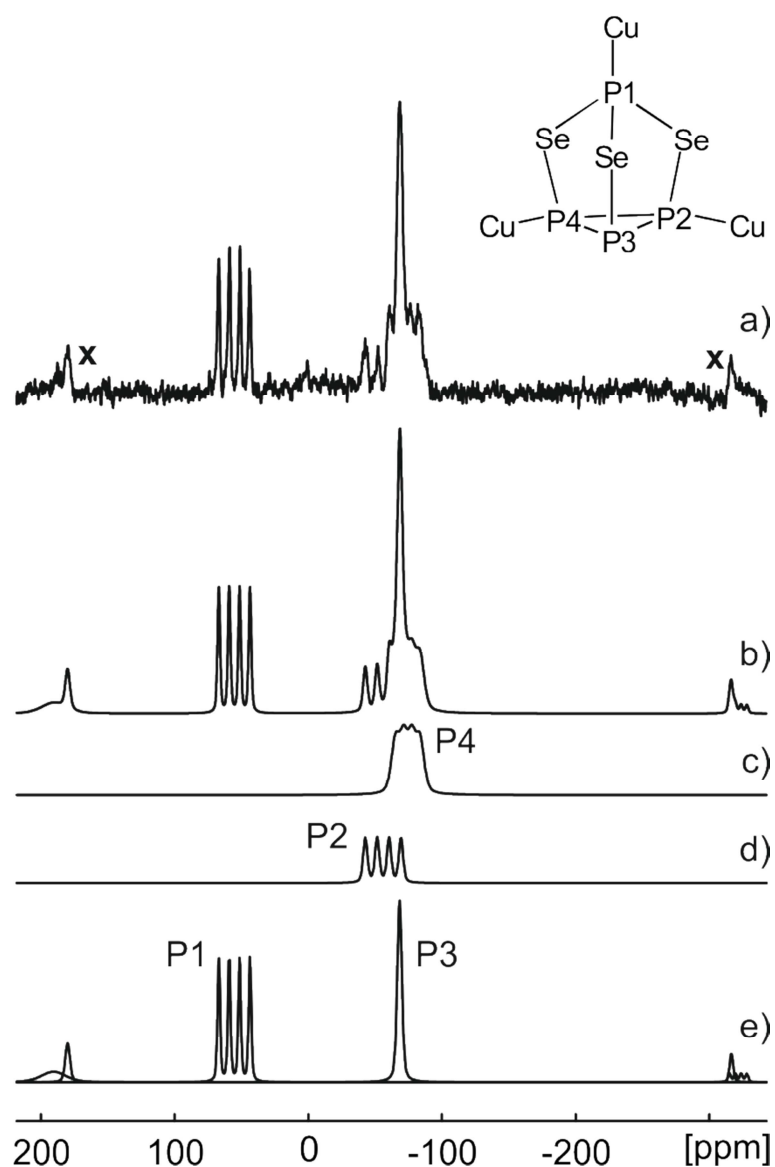


Abb. 37. ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum der getemperten Verbindung $(P_4Se_3)(CuCl)$ (4). a) Experimentelles Spektrum; b) simuliertes Spektrum von $(P_4Se_3)_2(CuCl)_3$ (10); c-e) simulierte Spektren der einzelnen Phosphoratome von 10. Rotationsseitenbanden sind durch x markiert.

Das DTA-Diagramm von $(P_4Se_3)_2(CuBr)_3$ (**5**) im untersuchten Temperaturbereich von 25-300 °C war wenig aussagekräftig, da in diesem Bereich keine endothermen oder exothermen Vorgänge stattfinden. Das Verhalten der Probe bei höheren Temperaturen konnte gerätebedingt nicht weiter untersucht werden, da durch TG-Aufnahmen festgestellt wurde, dass bei etwa 300 °C die Bildung von PBr_3 beginnt. Daher wurde eine reine Probe von **5** knapp über dieser Temperatur bei 320 °C drei Tage lang getempert. Nach dem langsamen Abkühlen der Probe fanden sich ausschließlich metallisch glänzende, dunkle Blöcke in der Probe, die jedoch röntgenamorph waren.

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum (Abb. 38) zeigt ein Singulett bei $\delta = 124.2$ ppm und ein Multiplett bei etwa 87 ppm mit einer Kopplungskonstante $^1J_{P,Cu} \approx 1000$ Hz. Da die Auflösung des Spektrums relativ schlecht ist und die Signale teilweise stark überlagert sind, können keine näheren Aussagen über die Festkörperstruktur getroffen werden. In Anbetracht der Ähnlichkeit des Musters des ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums mit dem der getemperten Verbindung $(P_4S_3)(CuI)_3$ und des metallischen Glanzes der Substanz könnte es sich um ähnliche Verbindungen handeln. Tempern bei höheren Temperaturen könnte hierbei gegebenenfalls helfen definierte Produkte zu synthetisieren.

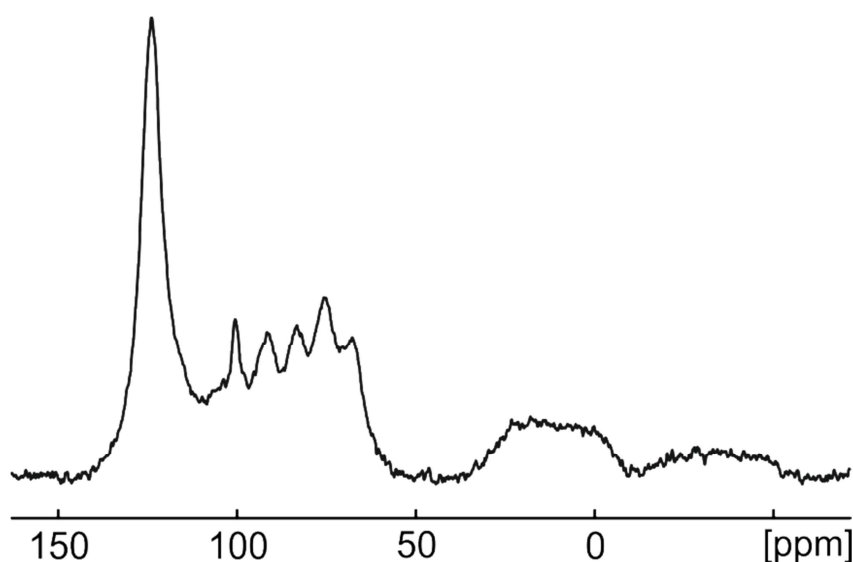


Abb. 38. ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum der getemperten Verbindung $(P_4Se_3)_2(CuBr)_3$ (**5**).

4 Untersuchungen zum Aufbau von Metall-organischen Gerüstverbindungen mit Stickstoff- und Phosphor-Liganden

Bei den vorangehend beschriebenen Verbindungen handelt es sich um rein anorganische Koordinationspolymere, wobei Verbindungen mit ein- bis dreidimensionalen Strukturen dargestellt werden konnten. Wie in der Einleitung dargelegt, werden in Metall-organischen Gerüstverbindungen *in situ* gebildete Cluster durch organische Linker verbunden, so dass in Folge dreidimensionale Netzwerke entstehen. Daher ist interessant, ob es durch die Einbindung von N- bzw. P-funktionellen organischen Liganden in das P_4Q_3/CuX -System ($Q = S, Se$; $X = Cl, Br, I$) möglich sein würde, solche MOFs aufzubauen. Es sind bereits polymere Netzwerke aus Kupfer(I)-Halogeniden und organischen Stickstoffbasen wie Diazin, Triazin und Bipyridin als Linker dargestellt worden, die hinsichtlich ihrer Lumineszenz und ihres thermischen Verhaltens untersucht wurden.^[35, 88, 89] Da die Kupferhalogenid-Teilstrukturen dieser Polymere ähnlich zu denen der dargestellten rein anorganischen Polymere aus P_4Q_3 und CuX ($Q = S, Se$; $X = Cl, Br, I$) sind, stellte sich die Frage, ob man so Hybridpolymere aus Kupfer(I)-Halogeniden, anorganischen Käfigmolekülen und organischen Stickstoff- bzw. Phosphorlinkern aufbauen kann.

4.1 Koordinationspolymere bestehend aus den Bausteinen P_4S_3 , CuX ($X = Cl, Br$) und Diazin

Die Überschichtung einer Lösung von P_4S_3 und Diazin in Dichlormethan mit einer Lösung aus $CuCl$ in Acetonitril führt nach drei Tagen zur Abscheidung gelber flacher Prismen, bei denen es sich laut Kristallstrukturanalyse um ein Hybridpolymer der Zusammensetzung $(P_4S_3)_2(C_4H_4N_2)(CuCl)_4$ (**11**) handelt. Daneben fanden sich rote Prismen, die als P_4S_3 -freies Koordinationspolymer $(C_4H_4N_2)(CuCl)^{[90]}$ identifiziert

wurden. Neben der Farbe unterscheiden sich die beiden Verbindungen in ihrer Photolumineszenz. Bei einer Anregungswellenlänge von 254 nm trat eine orange-rote Emission bei $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CuCl})$ auf, die bei **11** nicht zu beobachten war.

Verbindung **11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Kennzeichnendes Strukturelement sind um 12° verdrehte Ketten einer abwechselnden Folge aus Kupfer- und Chloratomen (Abb. 39), die durch P_4S_3 -Käfige und Diazin-Moleküle verknüpft sind. Diese Ketten werden durch je zwei basale Phosphoratome (P1 und P4) verbrückt, wobei ein Band mit der Abfolge $\text{P}_4\text{S}_3-(\text{CuCl})_n-\text{P}_4\text{S}_3$ entsteht. Ein Phosphoratom der P_3 -Basis (P3) bleibt nicht-koordiniert.

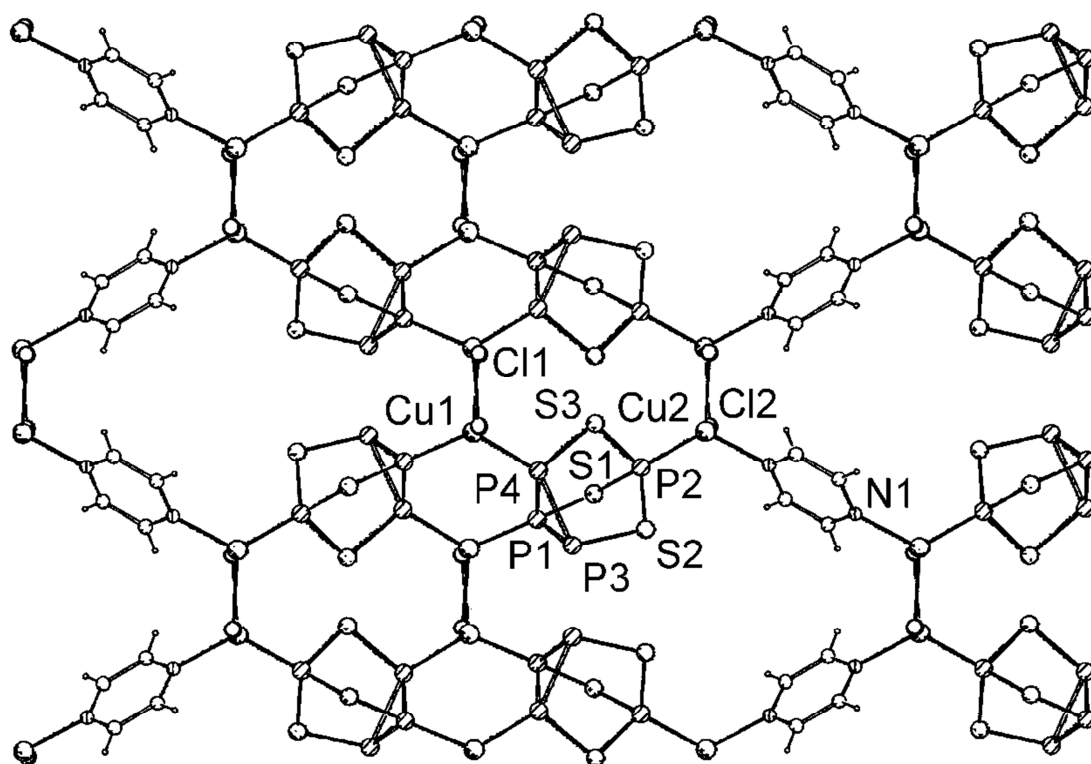


Abb. 39. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{P}_4\text{S}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CuCl})_4$ (**11**). Eingelagerte Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt, von den fehlgeordneten Diazin-Molekülen ist nur jeweils eines gezeigt. Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse.

An die apicalen P-Atome der Käfige (P2) addieren wiederum um 8° verdrehte $(\text{CuCl})_n$ -Ketten, die über beide Stickstoffatome der Diazinmoleküle zu einem 3D-Netzwerk verknüpft werden. Betrachtet man die Verteilung der organischen bzw. anorganischen Bausteine im 3D-Netzwerk, so stellt man fest, dass sich Schichten bilden, die abwechselnd aus P_4S_3 und Diazin bestehen (Abb. 40).

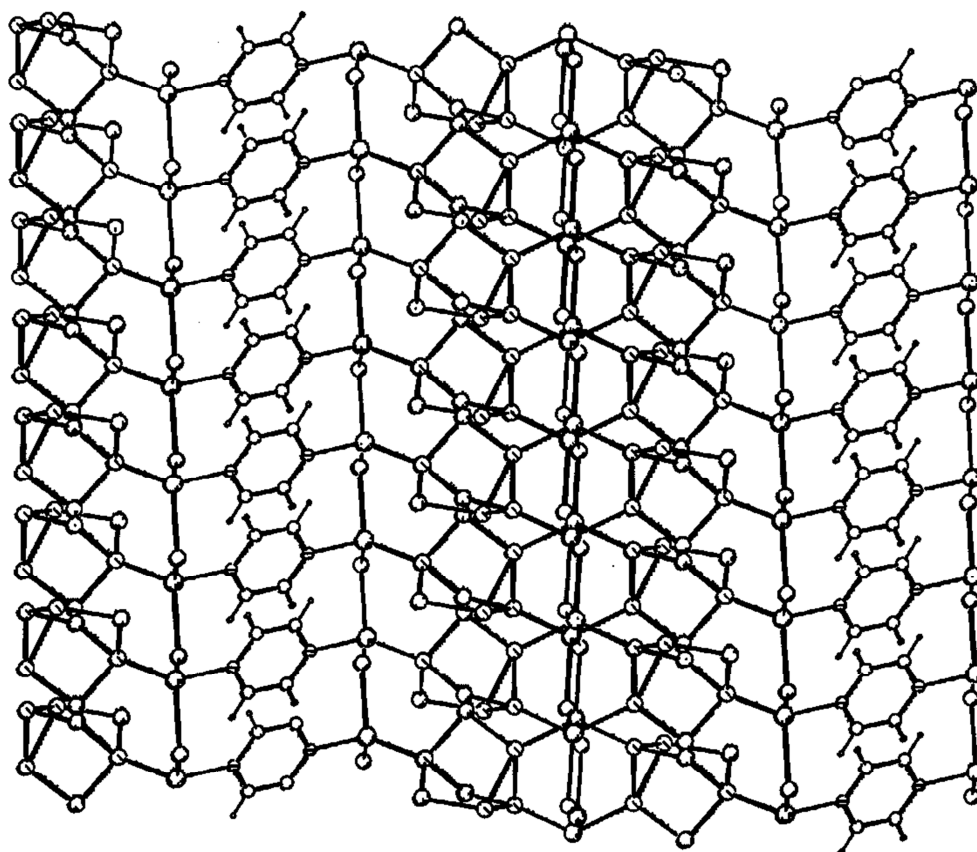


Abb. 40. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{P}_4\text{S}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CuCl})_4$ (**11**). Projektion auf die kristallographische ac -Ebene.

Die koordinierten Diazin-Liganden sind in der Kristallstruktur fehlgeordnet, wobei zwei leicht verdrehte Orientierungen um die N-N-Achse des Moleküls vorliegen. Im Vergleich zu freiem P_4S_3 ändern sich die Abstände im Käfig kaum. Man beobachtet lediglich eine leichte Verlängerung der P-P-Bindungen der P_3 -Basis (Tabelle 20). Verbindung **11** kann formal als gemischtes Polymer aus $(\text{P}_4\text{S}_3)_2(\text{CuCl})_3^{[42]}$ und $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CuCl})^{[90]}$ betrachtet werden. Im Unterschied zum rein anorganischen Polymer entsteht in **11** zwischen je zwei koordinierten P_4S_3 -Käfigen und zwei Diazin-

Einheiten ein Hohlraum mit einem Durchmesser von etwa 7 Å, der durch Dichlormethan-Moleküle besetzt ist.

Tabelle 20. Ausgewählte Abstände (Å) in $(\text{P}_4\text{S}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CuCl})_4$ (**11**).

S1-P1	2.092(2)	Cu2-P2	2.177(2)
S1-P2	2.108(2)	Cu2-N1	2.053(3)
S2-P3	2.101(2)	P1-P3	2.250(2)
S3-P4	2.082(2)	P1-P4	2.217(2)
S3-P2	2.096(2)	P3-P4	2.267(2)
Cu1-Cl1	2.287(2)-2.335(2)	N1-C1	1.323(8)
Cu2-Cl2	2.324(2)-2.335(2)	N1-C2	1.330(8)
Cu1-P1	2.267(2)	N1-C3	1.317(2)
Cu1-P4	2.300(2)	N1-C4	1.310(2)

Die Reinheit von **11** bezüglich weiterer phosphorhaltiger Verbindungen wurde mittels ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie bestimmt. Im aufgenommenen Spektrum sind zwei Signalgruppen enthalten, wobei das Multiplett bei $\delta = 92.2$ ppm ($^1J_{\text{P,Cu}} = 1102$ Hz) dem apicalen koordinierten Phosphoratom P2 zugeordnet werden kann (Abb. 41). Die Signale für die beiden basalen, an Kupfer gebundenen Atome P1 und P4 sind bei $\delta = -72.5$ ppm ($^1J_{\text{P,Cu}} = 1190$ Hz) und $\delta = -83.4$ ppm ($^1J_{\text{P,Cu}} = 894$ Hz) zu finden. Das Singulett bei $\delta = -97.1$ ppm resultiert aus dem freien Atom P3 der P_3 -Basis.

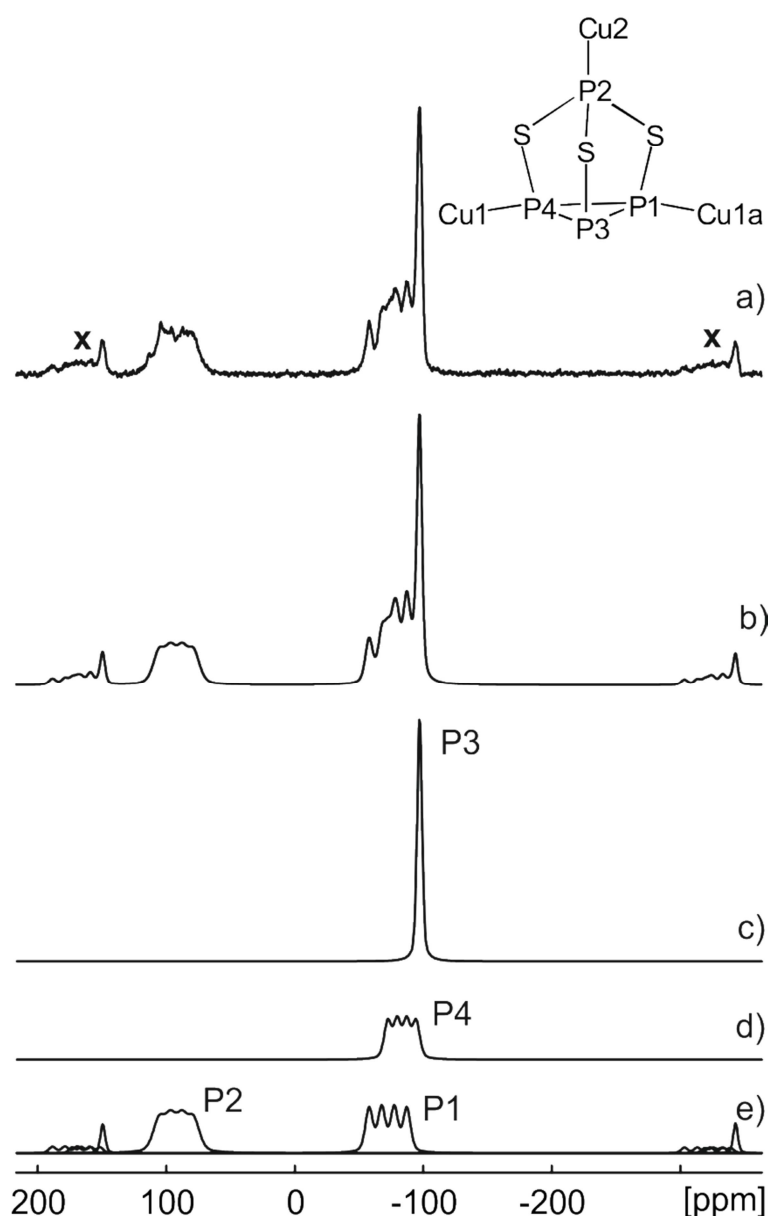


Abb. 41. ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum der Verbindung $(P_4S_3)_2(C_4H_4N_2)(CuCl)_4$ (**11**). a) Experimentelles Spektrum; b) simuliertes Spektrum; c-e) simulierte Spektren der einzelnen Phosphoratome von **11**. Rotationsseitenbanden sind durch x markiert.

Setzt man eine Lösung von CuBr anstatt CuCl in CH_3CN ein und überschichtet damit in Dichlormethan gelöstes P_4S_3 und Diazin, erhält man kein Hybridpolymer, sondern die bereits bekannten Verbindungen $(P_4S_3)_3(CuBr)_7$ ^[91] und $(C_4H_4N_2)(CuBr)$.^[66] Daher wurde das Lösungsmittel verändert und eine CuBr/ CH_3CN -Lösung mit einer $P_4S_3/C_4H_4N_2$ -Toluol-Lösung überschichtet. Nach vier Tagen scheidet sich ein Produktgemisch aus gelben Stäbchen bestehend aus $(P_4S_3)_2(CuBr)_2$ (**12**), roten Prismen

aus $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CuBr})^{[66]}$ und gelb-orangen Prismen aus $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CuBr})_3$ (**13**) ab, deren Zusammensetzungen durch Einkristallstrukturanalyse nachgewiesen werden konnten. Neben ihrer Farbe unterscheiden sich die Produkte durch die unterschiedliche Photolumineszenz. So emittiert nach Anregung durch UV-Licht der Wellenlänge 254 nm nur $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CuBr})$, **12** und **13** jedoch nicht im sichtbaren Wellenlängenbereich.

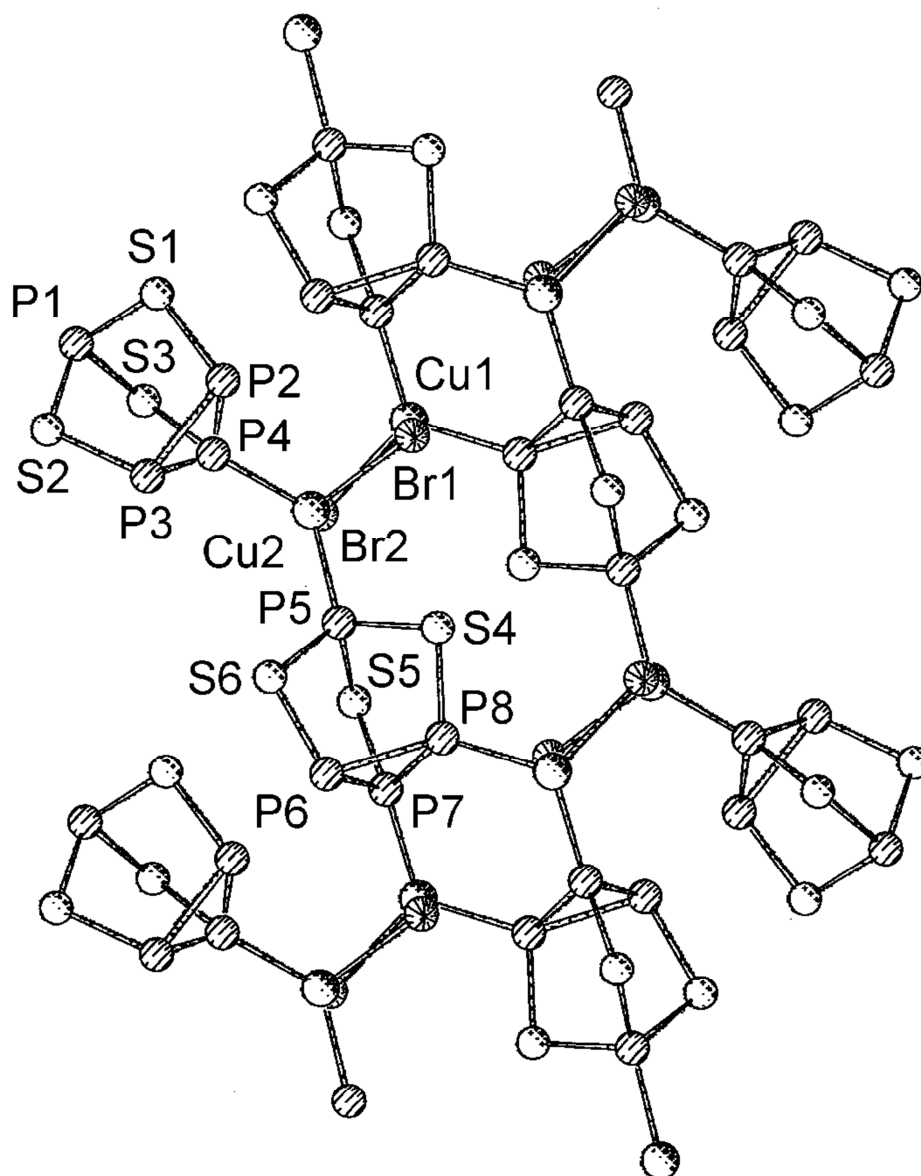


Abb. 42. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $2\text{D}-(\text{P}_4\text{S}_3)_2(\text{CuBr})_2$ (**12**). Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse.

Verbindung **12** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Kennzeichnendes Strukturmotiv der Verbindung sind $(\text{CuBr})_n$ -Ketten, die durch jeweils zwei basale P-Atome P6 und P7 von je zwei P_4S_3 -Käfigen verknüpft sind. Über das apicale Phosphoratom P5 koordinieren diese Käfige an weitere $(\text{CuBr})_n$ -Ketten, die um etwa 13° verdreht sind. Ein weiterer Käfig ist lediglich über ein Phosphoratom (P4) der P_3 -Basis an Kupfer koordiniert und begrenzt somit die Fortsetzung der Struktur in die dritte Dimension (Abb. 42). Die Bindungslängen der P_4S_3 -Käfige ändern sich durch die Kupferkoordination kaum (Tabelle 21). Obwohl die Kupfer(I)-bromid-Teilstruktur verwandt ist mit der in **5**, erweitert **12** die im System $\text{P}_4\text{S}_3/\text{CuBr}$ gefundenen strukturellen Möglichkeiten (Kapitel 3.1).

Tabelle 21. Ausgewählte Abstände (Å) in $(\text{P}_4\text{S}_3)_2(\text{CuBr})_2$ (**13**).

S1-P1	2.109(2)	P2-P3	2.257(2)
S1-P2	2.093(2)	P2-P4	2.229(2)
S2-P1	2.110(2)	P3-P4	2.233(2)
S2-P3	2.097(2)	P6-P7	2.215(2)
S3-P1	2.111(2)	P6-P8	2.266(2)
S4-P5	2.092(2)	P7-P8	2.253(2)
S4-P6	2.084(2)	Cu1-Br1	2.417(1)
S5-P5	2.110(2)	Cu1-Br2	2.461(1)
S5-P7	2.098(2)	Cu2-Br1	2.465(1)
S6-P5	2.098(2)	Cu2-Br2	2.428(1)
S6-P8	2.096(2)		

Die Verbindung $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CuBr})_3$ (**13**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Kennzeichnendes Strukturmotiv sind zwölfgliedrige CuBr-Ringe, die stufenartig über Cu_2Br_2 -Vierringe verknüpft sind (Abb. 43). Jeder Ring wird transannular von einem P_4S_3 -Käfig durch zwei basale Phosphoratome (P2 und P3) überspannt, das apicale Phosphoratom dieses P_4S_3 -Moleküls (P1) ist an den Ring der nächsten Treppe gebunden. Ein zweiter Käfig wirkt als Linker in Gegenrichtung. Zwei Diazinmoleküle je Ring verbrücken die Stufen zusätzlich über die Stickstoffatome N2 (Abb. 43). Der gebildete Körper schließt einen Hohlraum von ca. 270 Å^3 ein.

Die gebildeten zweidimensionalen Schichten werden durch exo-ständige Diazinmoleküle über N1 miteinander verknüpft, so dass sich ein dreidimensionaler Aufbau der Struktur ergibt (Abb. 44). Die zwölfgliedrigen Ringe sind beinahe planar, wobei der Torsionswinkel Cu2-Br2/Cu3-Br3 nicht mehr als 16° beträgt. Zwischen den parallel verlaufenden Diazinmolekülen, die die Treppen verbinden, beträgt der Abstand etwa 9 \AA , die benachbarten P_4S_3 -Moleküle sind jeweils ca. 5 \AA voneinander entfernt. Es entstehen Hohlräume mit einem Querschnitt von etwa 13 \AA , die sich entlang der kristallographischen b -Achse durch das gesamte Netzwerk ziehen, die durch Toluol-Moleküle besetzt sind.

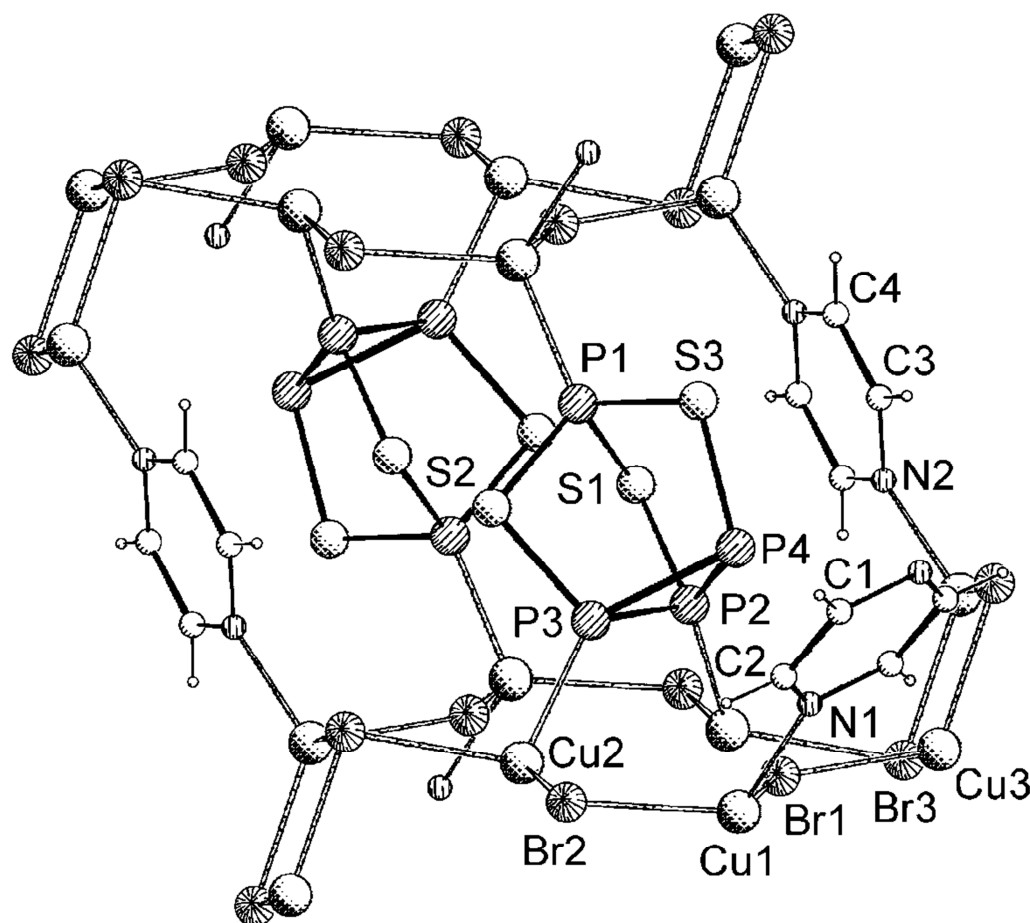


Abb. 43. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $3\text{D-(P}_4\text{S}_3\text{)}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CuBr})_3 \cdot 0.5 \text{ C}_7\text{H}_8$ (**13**). Dargestellt sind zwei durch P_4S_3 und Diazin verknüpfte zwölfgliedrige Cu_6Br_6 -Ringe.

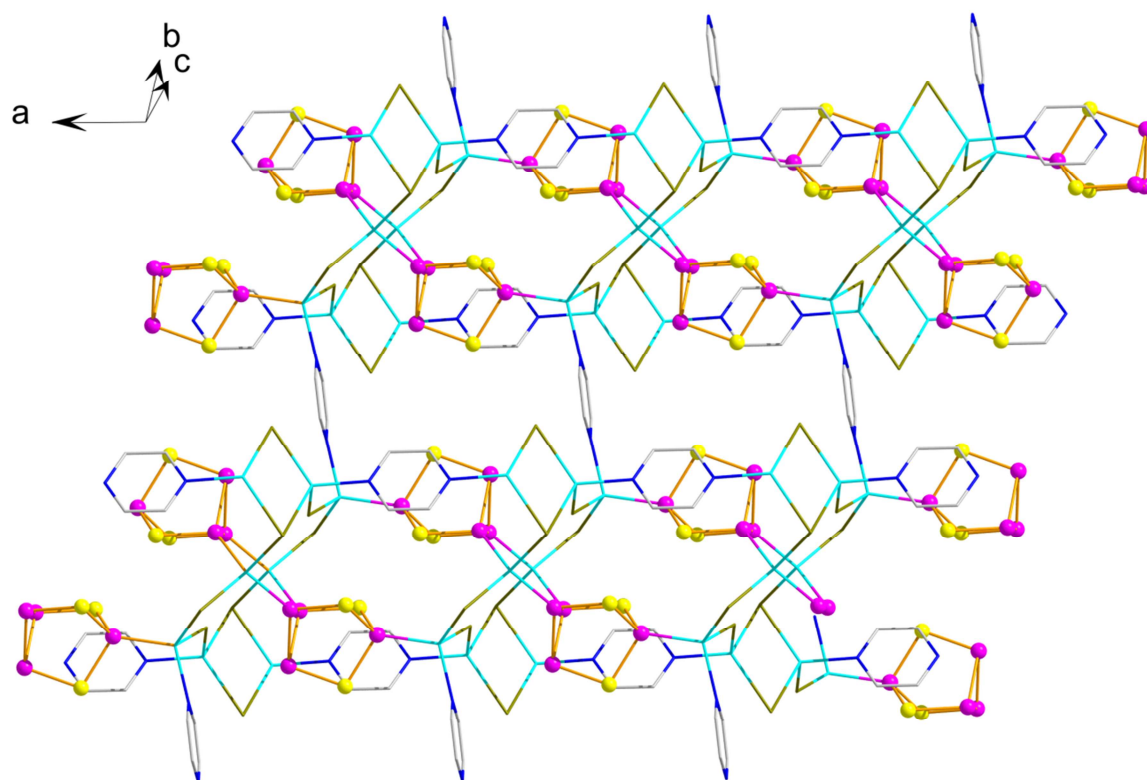


Abb. 44. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $3D-(P_4S_3)(C_4H_4N_2)(CuBr)_3 \cdot 0.5 C_7H_8$ (**13**).

Tabelle 22. Ausgewählte Abstände (Å) in $(P_4S_3)(C_4H_4N_2)(CuBr)_3 \cdot 0.5 C_7H_8$ (**13**).

S1-P1	2.101(2)	Cu2-P2	2.308(2)
S1-P2	2.088(2)	Cu2-P3	2.293(2)
S2-P3	2.088(2)	Cu1-N1	2.048(3)
S3-P1	2.109(2)	Cu3-N2	2.005(4)
S3-P4	2.107(2)	P2-P4	2.271(2)
Cu1-Br1	2.460(1)	P2-P3	2.219(2)
Cu1-Br2	2.425(1)	P3-P4	2.263(2)
Cu2-Br2	2.423(1)	N1-C1	1.339(5)
Cu2-Br3	2.478(1)	N1-C2	1.335(6)
Cu3-Br3	2.453(1)-2.508(1)	N2-C3	1.342(5)
Cu1-P1	2.191(2)	N2-C4	1.345(6)

Die Bindungslängen und -winkel der koordinierten P_4S_3 -Käfige weisen in **13** nur geringe Abweichungen im Vergleich zum nicht-koordinierten Käfig auf (Tabelle 22). Die Kupfer(I)-bromid-Teilstruktur der kondensierten zwölfgliedrigen Ringe ist unseres Wissens bislang noch nicht bekannt.

4.2 Komplexe und Netzwerke mit multifunktionellen

Phosphinliganden

Im vorhergehenden Kapitel konnte erstmals gezeigt werden, dass sowohl P_4S_3 -Moleküle als auch Stickstoffbasen gleichzeitig als Linker in Koordinationspolymeren zu verwenden sind. Dabei bilden sich neue Netzwerke aus, die im Fall von $(P_4S_3)(C_4H_4N_2)(CuBr)_3 \cdot 0.5 C_7H_8$ (**13**) den Kriterien von MOFs entsprechen. Die Lücken enthalten Lösungsmittelmoleküle, was in den dargestellten rein anorganischen Polymeren nicht der Fall ist, da in diesen die Kupfer(I)-Halogenid-Teilstrukturen so durch die Käfigmoleküle verknüpft sind, dass in Folge keine Hohlräume entstehen können. Durch den Einsatz von Diazin in den Diffusionsexperimenten kommt es zusätzlich zu einer Konkurrenzreaktion zwischen Käfigmolekülen und Stickstofflinkern und den verwendeten Kupfer(I)-Halogeniden. So wurden neben nur Diazin enthaltenden CuX-Polymeren zusätzlich ausschließlich P_4S_3 /CuX-beinhaltende Verbindungen nachgewiesen.

Bei den Verbindungen **11** und **13**, bei denen ein gleichzeitiger Einbau von P_4S_3 und Diazin gelang, bilden sich nur relativ kleine Hohlräume, da der Moleküldurchmesser der Stickstoffbase relativ klein und ähnlich zu dem von P_4S_3 ist. Deshalb wurde versucht, durch Verwendung von Linkern mit größerem sterischen Anspruch die anorganischen Teilgerüste noch weiter aufzubrechen. Dazu wurde der zweizählige Ligand 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) verwendet, der durch die relativ großvolumigen Phenylreste ein dichtes Packen des anorganischen Teilgerüsts erschweren dürfte. Andererseits eignet sich dppe durch die gut zugänglichen Phosphoratome und der flexiblen Ethanbrücke ausgezeichnet als Linker in Koordinationsnetzwerken.^[92, 93]

Zunächst wurde das Reaktionsprinzip an Hand tertiärer Phosphine untersucht. Die Verwendung von Triphenylphosphin wurde in der Vergangenheit erfolgreich zum Aufbau von AgX-Clustern eingesetzt.^[94] Eigene Versuche mit Kupfer(I)-Halogeniden und Triphenylphosphin führten jedoch zu nicht näher charakterisierbaren Niederschlägen. Daher wurde auf das System der Alkylphosphine ausgewichen, deren Ligandeneigenschaften durch den Austausch der Alkylgruppen gut veränderbar sind. Außerdem wurde ein erster Test mit dem Chelatliganden dppe durchgeführt.

4.2.1 Umsetzungen von P_4S_3 , tertiären Phosphinen und CuX (X = Cl, Br, I)

Zu Beginn wurde Triethylphosphin verwendet, das zusammen mit P_4S_3 in Toluol gelöst und mit einer Kupfer(I)-chlorid/Acetonitril-Lösung überschichtet wurde. Anders als bei den bisher durchgeführten Diffusionsreaktionen änderte sich zwar die Farbe der Lösung an der Grenzschicht, aber auch nach mehreren Tagen bildeten sich keine Kristalle bzw. Niederschläge. Durch ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung konnte anhand der chemischen Verschiebungen eine Koordination von P_4S_3 an Kupfer nachgewiesen werden. Auch das Phosphorsignal für Triethylphosphin war zu tiefem Feld verschoben, was ebenso auf eine Koordination an Kupfer hindeutete.

Da die Reaktion laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie selektiv verläuft, wurde diese mit größeren Eduktmengen und unter modifizierten Bedingungen wiederholt, um geeignete Kristalle für röntgenographische Strukturuntersuchungen zu erhalten. Dazu wurden CuX (X = Cl, Br, I) und Triethylphosphin im molaren Verhältnis von 1:2.5 in Acetonitril gelöst und zu einer Lösung von P_4S_3 in Toluol zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die anfangs farblose Lösung orange-gelb verfärbte. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der sehr gut lösliche Rückstand aus 3 mL Toluol bei -20 °C umkristallisiert, wobei für alle verwendeten Kupfer(I)-Halogenide für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten wurden.

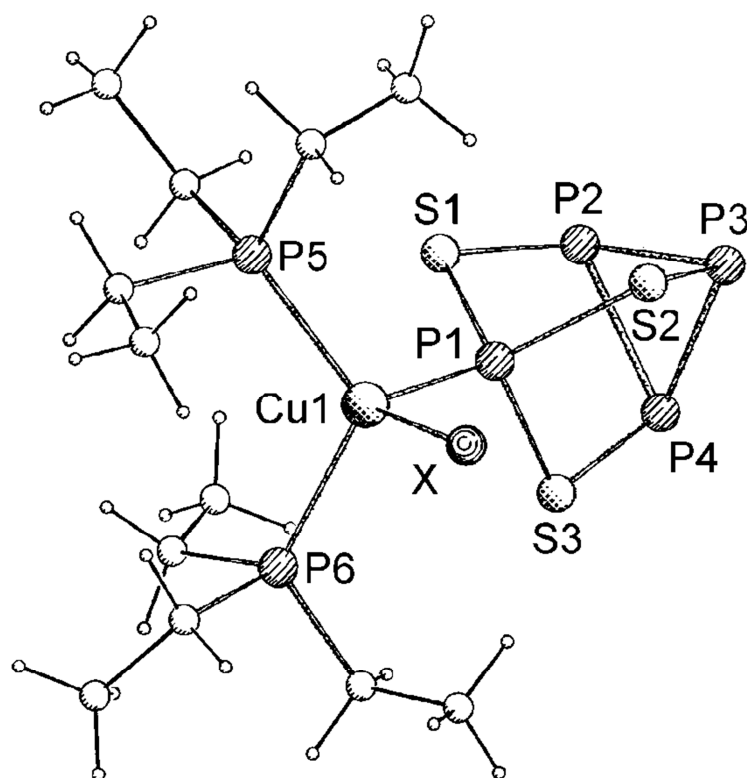


Abb. 45. Molekülstruktur von $[(P_4S_3)(CuX)(P\{C_2H_5\}_3)_2]$ ($X = Cl$: **14**, Br : **15**, I : **16**)

Verbindung **14** kristallisiert in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Es handelt sich um ein Monoaddukt von P_4S_3 , wobei der Käfig über das apicale Phosphoratom an Kupfer koordiniert. Die tetraedrische Umgebung des Metallatoms wird durch ein Chloratom und zwei Phosphoratom der Triethylphosphin-Gruppen vervollständigt (Abb. 45). Der Käfig bleibt durch die Koordination an Kupfer in seiner Geometrie erhalten, jedoch verlängern sich die Bindungen zwischen den basalen Phosphoratomen um etwa 0.2 \AA im Vergleich zu freiem P_4S_3 (Tabelle 23). In der Kristallstruktur von **14** sind die Ethylgruppen fehlgeordnet, wobei zwei unterschiedliche Besetzungen mit einer Verteilung von 70 % zu 30 % vorliegen. Neben Verbindung **14** konnten auf dem gleichen Syntheseweg die isostrukturellen Verbindungen $[(P_4S_3)(CuBr)(P\{C_2H_5\}_3)_2]$ (**15**) und $[(P_4S_3)(CuI)(P\{C_2H_5\}_3)_2]$ (**16**) dargestellt werden. Auch bei **15** und **16** existieren fehlgeordnete Ethylgruppen, jedoch sind im Unterschied zu **14** lediglich die C_2H_5 -Gruppen nur eines Phosphinliganden mit einer Verteilung von etwa 50 % in beiden Verbindungen unterschiedlich besetzt. Vergleicht man

die Bindungslängen in **14**, **15** und **16** stellt man fest, dass diese sich kaum voneinander unterscheiden. Insbesondere die Bindungen zwischen Kupfer und dem apicalen Phosphoratom (P1) des Käfigs sind nahezu gleich. Das gleiche gilt für die Schwefel-Phosphorbindungen.

Tabelle 23. Ausgewählte Abstände (Å) in $[(P_4S_3)(CuCl)\{P(C_2H_5)_3\}_2]$ (**14**), $[(P_4S_3)(CuBr)\{P(C_2H_5)_3\}_2]$ (**15**) und $[(P_4S_3)(CuI)\{P(C_2H_5)_3\}_2]$ (**16**).

	14	15	16
S1-P1	2.096(2)	2.097(2)	2.102(2)
S1-P2	2.103(2)	2.099(2)	2.102(2)
S2-P1	2.095(2)	2.101(2)	2.104(2)
S2-P3	2.103(2)	2.097(2)	2.103(2)
S3-P1	2.103(2)	2.102(2)	2.106(2)
S3-P4	2.103(2)	2.096(2)	2.105(2)
Cu1-X1	2.331(2)	2.479(1)	2.641(1)
Cu1-P1	2.266(2)	2.267(2)	2.260(2)
Cu1-P5	2.276(2)	2.267(2)	2.266(2)
Cu1-P6	2.275(2)	2.273(2)	2.272(2)
P2-P4	2.238(2)	2.240(2)	2.245(2)
P2-P3	2.236(2)	2.248(2)	2.248(2)
P3-P4	2.249(2)	2.241(2)	2.246(2)

Damit kann gezeigt werden, dass der Einfluss des Halogens zumindest in diesem Komplextyp auf die restlichen Bindungsparameter vernachlässigt werden kann. Weiterhin wurden Diisopropylmethylphosphin und Tricyclohexylphosphin als Edukte eingesetzt, um eventuelle Einflüsse der Phosphinliganden auf die chemischen Verschiebungen bzw. strukturellen Parameter untersuchen zu können. Die entsprechenden Umsetzungen erfolgten analog zu den vorher beschriebenen und verliefen laut ^{31}P -NMR-Spektroskopie selektiv, wobei durch einen Vergleich der aufgenommenen Spektren mit denen der Verbindungen **14-16** auf die Bildung der Monoaddukte $[(P_4S_3)(CuCl)\{P(CH_3)(C_2H_7)_2\}_2]$ (**17**) und $[(P_4S_3)(CuI)\{P(C_6H_{11})_3\}_2]$ (**18**) geschlossen werden kann (Tabelle 24). Allerdings wurden bislang noch keine geeigneten Kristalle für Röntgenstrukturanalysen erhalten.

Tabelle 24. ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen **14-18** und P_4S_3 in C_6D_6 . Chemische Verschiebungen δ (ppm) und Kopplungskonstanten $^2J_{\text{P,P}}$ (Hz).

	P_{apical}	P_{basal}	PR_3
P_4S_3	65.0 (71)	-126.0 (71)	
$[(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2]$ (14)	85.6 (62)	-115.9 (62)	-11.0
$[(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuBr})\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2]$ (15)	89.2 (61)	-115.0 (61)	-11.9
$[(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2]$ (16)	89.3 (62)	-115.9 (62)	-14.6
$[(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})\{\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_7)_2\}_2]$ (17)	96.6 (57)	-109.8 (57)	-1.1
$[(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}_2]$ (18)	94.1 (57)	-111.8 (57)	12.6

Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der Phosphoratome in den aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektren, ist eindeutig die Kupferkoordination und eine damit verbundene Entschirmung insbesondere des apicalen P-Atoms des Käfigs festzustellen (Tabelle 24). Tauscht man das an Kupfer koordinierte Halogen aus, wie in den Verbindungen **14-16**, hat dies keinen nennenswerten Einfluss auf die chemischen Verschiebungen der Phosphoratome. Im Gegensatz dazu führt der Austausch des Alkylphosphins zu einer stärkeren Entschirmung der P-Atome in koordiniertem P_4S_3 . Eine Kopplung zwischen den Phosphoratomen der Trialkylphosphine und P_4S_3 über Kupfer konnte lediglich über eine Signalverbreiterung der entsprechenden Signale beobachtet werden, was am Quadrupol-Charakter der ^{63}Cu - und ^{65}Cu -Kerne liegen dürfte.

4.2.2 Versuche zum Aufbau von Koordinationspolymeren aus $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})(\text{PEt}_3)$

In den Komplexen **14-16** sind die basalen P-Atome frei für den Angriff neuer Lewisäuren, während die apicale Position des P_4S_3 -Käfigs blockiert ist. Exemplarisch wurde die Reaktion von **16** mit Kupfer(I)-iodid untersucht.

Dazu wurde $[(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2]$ (**16**) in Toluol gelöst und mit einer Lösung von Kupfer(I)-iodid in Acetonitril überschichtet. Nach etwa fünf Tagen scheiden sich orange Prismen und farblose Blöcke ab. Diese lassen sich durch Röntgenstrukturanalysen geeigneter Kristalle als dreidimensionales Polymer $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_3^{[42]}$ und als

Cuban $[(\text{CuI})_4\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_4]^{[95]}$ identifizieren (Abb. 46). Somit könnte es durch die Überschichtung zu einer Verdrängungsreaktion von P_4S_3 durch Acetonitril gekommen sein und nachfolgender Abspaltung vom Kupferzentrum. In weiterer Folge der Diffusionsreaktion wird somit der freie Käfig umgesetzt.

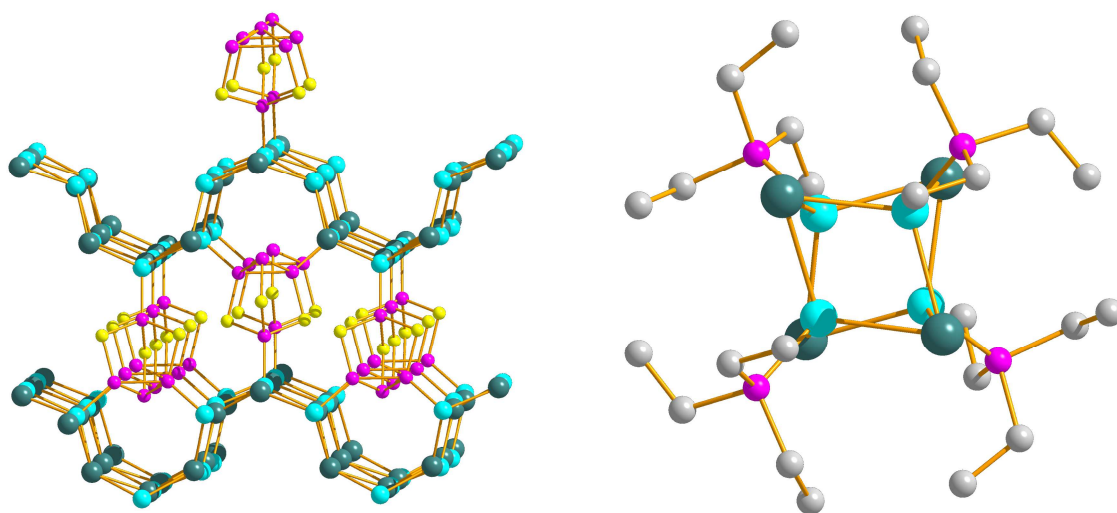


Abb. 46. Ausschnitt aus der dreidimensionalen Struktur von $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_3$ (links) und der Molekülstruktur des Cubans $[(\text{CuI})_4\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_4]^{[95]}$ (rechts). Farbzuordnung: Cu türkis, Schwefel gelb, P violett, C grau, Iod grün.

Um aufklären zu können, ob das an P_4S_3 addierte Kupfer(I)-iodid oder das eingesetzte Kupferhalogenid an der Reaktion teilnimmt, wurde **16** in Toluol gelöst und mit einer Lösung von CuCl in Acetonitril im molaren Verhältnis von 1:1 überschichtet. Es bildeten sich nach drei Tagen gelbe Nadeln, bei denen es sich laut Kristallstrukturanalyse um $3\text{D}-(\text{P}_4\text{S}_3)_3(\text{CuCl})_7^{[42]}$ handelt. Weitere kristalline Produkte wurden nicht gefunden.

4.2.3 Koordinationspolymere mit dem dppe-Baustein

4.2.3.1 Umsetzungen von P_4S_3 und dppe mit Kupfer(I)-chlorid

Bei der Überschichtung einer Lösung von P_4S_3 und dppe in Toluol mit CuCl in Acetonitril scheiden sich unter anderem farblose Stäbchen ab. Laut Röntgenstrukturanalyse wurde die Zusammensetzung zu $(dppe)(CH_3CN)(CuCl)$ (**19**) bestimmt. Verbindung **19** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Kennzeichnendes Strukturelement sind aus zwei planaren Cu_2Cl_2 -Vierringen und zwei dppe-Molekülen aufgebaute Cluster, die durch eine weitere dppe-Einheit zu einem Band verknüpft werden (Abb. 47). An je ein Kupferatom je Vierring koordiniert Acetonitril als Ligand, so dass eine mehrdimensionale Ausweitung des Netzwerks verhindert wird.

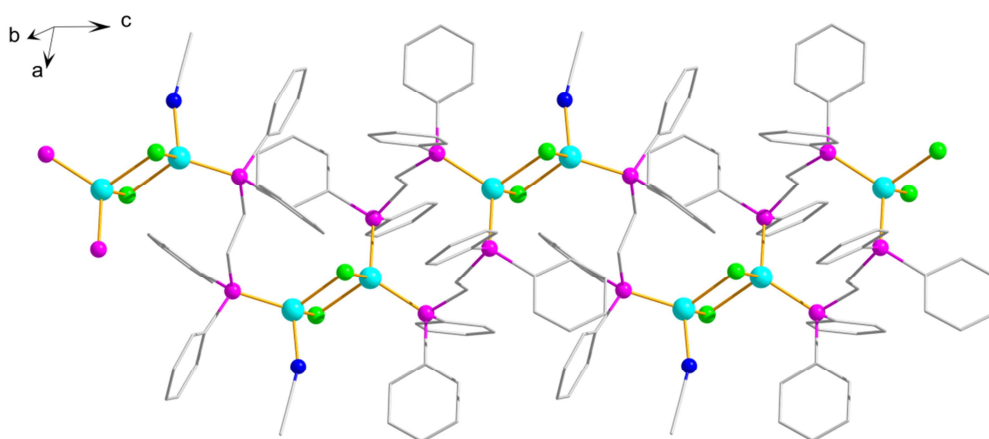


Abb. 47. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 1D- $(dppe)(CH_3CN)(CuCl)$ (**19**). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Farbzuzuordnung: Cu türkis, Cl grün, P violett, N blau, C grau.

Tabelle 25. Ausgewählte Abstände (Å) in $(dppe)(CH_3CN)(CuCl)$ (**19**).

Cu1-Cl1	2.419(1)	Cu2-Cl1	2.385(1)
Cu1-Cl2	2.400(1)	Cu2-Cl2	2.370(1)
Cu1-P2	2.254(1)	Cu2-P1	2.212(1)
Cu1-P3	2.256(1)	Cu2-N1	2.047(3)
Cu1-Cu2	3.149(1)		

4.2.3.2 Synthese und Charakterisierung von 2D-(P₄S₃)(dppe)(CuX) (X = Br, I)

Die Überschichtung der Lösung von P₄S₃ und dppe in Dichlormethan mit einer CuBr/Acetonitril-Lösung führt nach etwa fünf Tagen zu gelben Prismen, deren Zusammensetzung laut Röntgenstrukturanalyse zu (P₄S₃)(dppe)(CuBr)₂ (**20**) bestimmt wurde. Daneben kristallisieren hellgelbe feine Nadeln, bei denen es sich um das dreidimensionale Koordinationspolymer (P₄S₃)₃(CuBr)₇ (**1**) handelt.

Verbindung **20** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Kennzeichnendes Strukturelement sind eindimensionale Stränge aus abwechselnd planaren Cu₂Br₂-Vierringen und dppe-Liganden (Abb. 48). An die Cu₂Br₂-Einheiten sind je zwei P₄S₃-Käfige in trans-Stellung koordiniert, die ihrerseits benachbarte Stränge zu einem 2D-Netzwerk verknüpfen (Abb. 49). Die entsprechenden Kupferbromidringe sind an den Käfig über dessen apicales Phosphoratom P3 an Cu1 und über das basale P-Atom P4 an Cu2 adidiert. Die Bindungslängen der P₄S₃-Käfige werden durch Koordination nur wenig verändert (Tabelle 26).

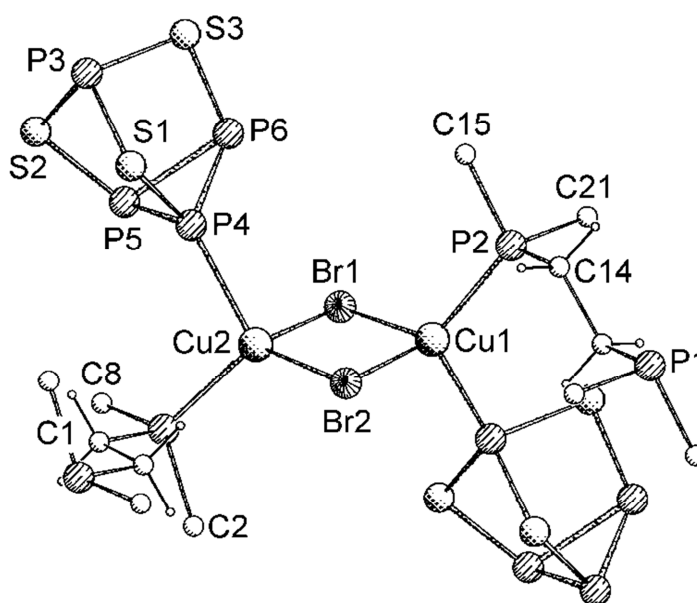


Abb. 48. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 2D-(P₄S₃)(dppe)(CuX)₂ (X = Br, **20** und I, **21**).

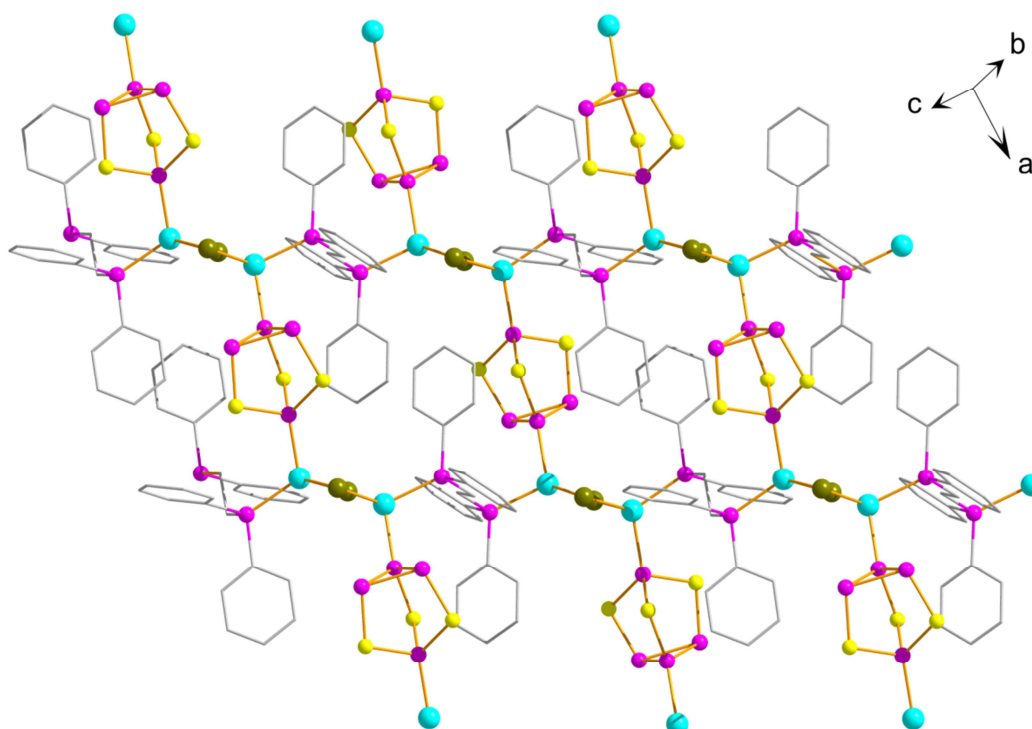


Abb. 49. Ausschnitt aus der zweidimensionalen Kristallstruktur von $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{dppe})(\text{CuX})_2$ ($\text{X} = \text{Br}$, **20** und I , **21**). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Farbzuzuordnung: Cu türkis, Schwefel gelb, P violett, C grau, Halogen grün.

Überschichtet man eine Lösung von P_4S_3 und dppe in Dichlormethan mit CuI in Acetonitril, erhält man laut Kristallstrukturanalyse neben $1\text{D}-(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})^{[42]}$ die Verbindung $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{dppe})(\text{CuI})_2$ (**21**). Verbindung **21** ist isostrukturell zu der von **20**. Auch hier fungieren die P_4S_3 -Käfige als Linker, die die eindimensionalen Stränge aus Kupfer(I)-iodid/dppe-Einheiten verbinden, wobei die Verknüpfung zu zweidimensionalen Schichten führt.

Tabelle 26. Ausgewählte Abstände (Å) in $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{dppe})(\text{CuBr})_2$ (**20**) und $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{dppe})(\text{CuI})_2$ (**21**).

	20	21
S1-P3	2.104(1)	2.104(2)
S1-P4	2.101(1)	2.097(2)
S2-P3	2.099(2)	2.098(2)
S2-P5	2.097(1)	2.091(2)
S3-P3	2.089(1)	2.087(2)
S3-P6	2.094(1)	2.092(2)
Cu1-X1	2.484(1)	2.648(2)
Cu2-X2	2.455(1)	2.638(2)
Cu1-X2	2.500(1)	2.638(1)
Cu2-X1	2.489(1)	2.607(1)
Cu1-P2	2.262(1)	2.264(2)
Cu1-P3	2.279(1)	2.281(2)
Cu2-P1	2.244(1)	2.252(2)
Cu2-P4	2.373(1)	2.354(2)
Cu1-Cu2	3.115(1)	3.131(2)
P4-P5	2.242(2)	2.243(2)
P4-P6	2.239(1)	2.238(2)
P5-P6	2.226(2)	2.229(2)

4.2.3.3 Synthese und Charakterisierung von $1\text{D}-(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{dppe})(\text{CuI})$

Die Überschichtung der Lösung von P_4S_3 und dppe in Toluol (und nicht in CH_2Cl_2 wie bei **21**) mit einem dreifachen molaren Überschuss von Kupfer(I)-iodid in Acetonitril führt nach etwa fünf Tagen zur Abscheidung von hellgelben Plättchen der Zusammensetzung $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{dppe})(\text{CuI})$ (**22**). Verbindung **22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1c$. Kennzeichnendes Strukturelement sind planare Cu_2I_2 -Vierringe, die über die beiden Phosphoratome des dppe-Liganden trans-ständig verbrückt werden und damit eindimensionale Stränge bilden (Abb. 50). Die apicalen Phosphoratome der P_4S_3 -Käfige sind ebenfalls trans-ständig an Kupfer koordiniert, die somit tetraedrisch umgeben sind. Die Phosphoratome der P_3 -Basis von P_4S_3 bleiben frei. Die

Bindungslängen des P_4S_3 -Käfigs verändern sich durch die Koordination an Kupfer nahezu nicht. Der Kupfer-Kupfer-Abstand beträgt 2.875(1) Å (Tabelle 27) und liegt zwischen den gefundenen Abständen in $(P_4S_3)(CuBr)$ und $(P_4S_3)(CuI)$.^[42, 91]

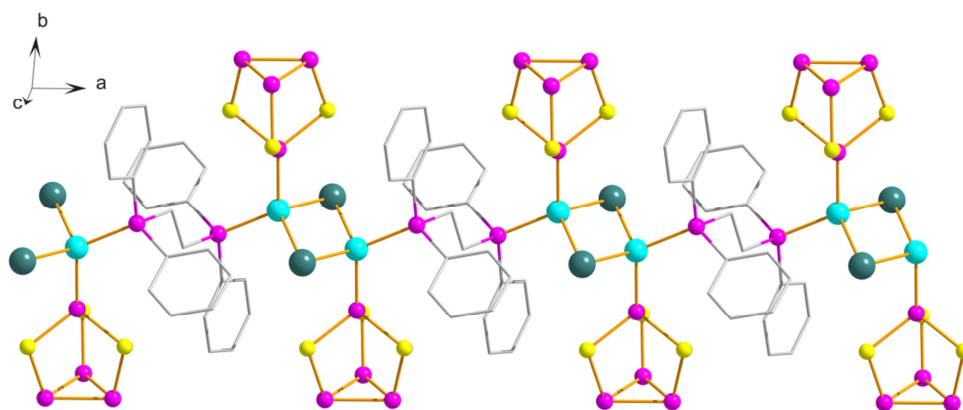


Abb. 50. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 1D- $(P_4S_3)(dppe)(CuI)$ (**22**). Die Wasserstoffatome sind wegen der besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Farbzuoordnung: Cu türkis, Schwefel gelb, P violett, C grau, Halogen grün.

Tabelle 27. Ausgewählte Abstände (Å) in $(P_4S_3)(dppe)(CuI)$ (**22**).

S1-P1	2.089(1)	Cu1-P1	2.271(1)
S1-P2	2.098(1)	Cu1-P5	2.262(1)
S2-P1	2.090(1)	Cu1-Cu1a	2.875(1)
S2-P3	2.090(2)	P2-P4	2.249(2)
S3-P1	2.098(1)	P2-P3	2.242(2)
S3-P4	2.102(1)	P3-P4	2.236(2)
Cu1-I1	2.637(1)-2.664(1)		

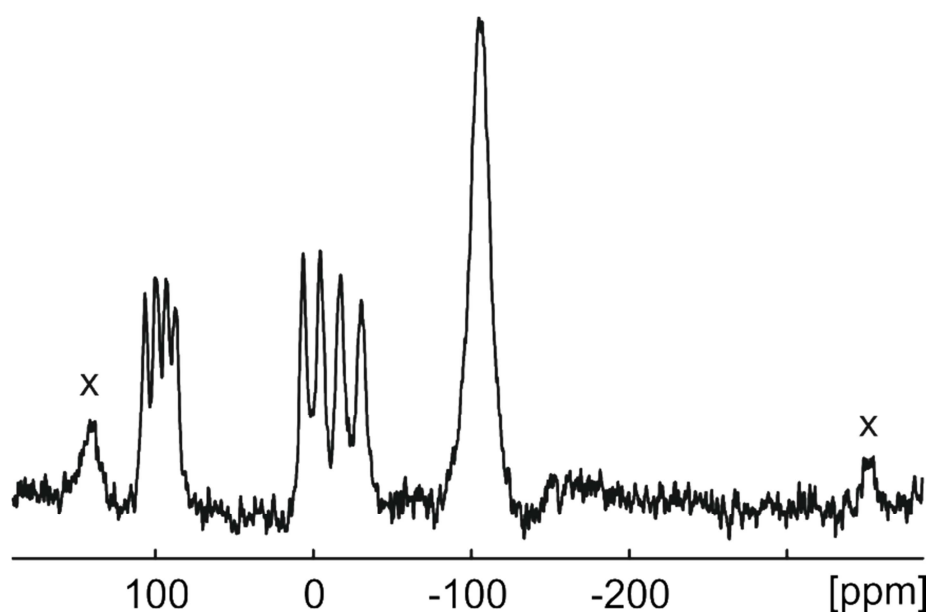


Abb. 51. ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum der Verbindung $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{dppe})(\text{CuI})$ (**22**). Rotationsseitenbanden sind durch x markiert.

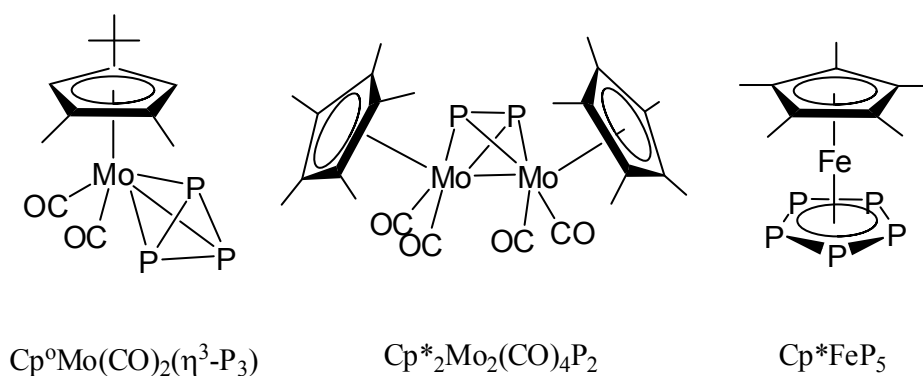
Laut ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie konnte **22** rein dargestellt werden (Abb. 51). Man findet drei Signalgruppen, wobei das Multipllett bei $\delta = 96.7 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{P,Cu}} = 778 \text{ Hz}$) dem an Kupfer koordinierten apicalen Phosphoratom des P_4S_3 -Käfigs zugeordnet werden kann. Ein weiteres Multipllett bei $\delta = -11.4 \text{ ppm}$ ($^1J_{\text{P,Cu}} = 1473 \text{ Hz}$) resultiert aus dem Signal der verbrückenden P-Atome von dppe. Das Singulett bei $\delta = -105.5 \text{ ppm}$ gehört zu den freien Phosphoratomen der P_3 -Basis in P_4S_3 . Das Integralverhältnis zwischen $\text{P}_{\text{apical}}:\text{P}_{\text{dppe}}:\text{P}_{\text{basal}}$ beträgt 1:2:3 und spiegelt die Bindungssituation in **22** wider.

Wie in den Verbindungen **19-22** gezeigt, eignet sich dppe, um anorganisch aufgebaute Cluster zu verlinken. Dieser Aufbau verbindet diese Substanzklasse mit den in der Einleitung näher erläuterten Metall-organischen Fragmenten. Denn auch MOFs sind derartig aufgebaut, dass sogenannte SBUs durch organische Brückenliganden verbunden werden. Sind die Linker linear, so lassen sich Hohlräume in die Netzwerke einbauen. Für solche Zielsetzungen eignet sich der dppe-Ligand nur zum Teil. Dieser lässt sich besser dazu verwenden, aromatische Systeme in Netzwerke einzuführen und diese bezüglich ihrer optischen Eigenschaften zu verändern. Dies wurde bei den

dargestellten Polymeren bislang nicht untersucht. Die für MOFs typische dreidimensionale Ausbreitung der Netzwerke konnte unter Verwendung dieses Systems bislang nicht dargestellt werden, allerdings wurden durch Kristallstrukturanalyse Hinweise auf die Bildung eines 3D-Polymers im System $\text{P}_4\text{S}_3/\text{dppe}/\text{CuCl}$ gefunden, jedoch war die Kristallqualität für eine aussagekräftige Strukturlösung nicht geeignet.

5 Untersuchungen zur Synthese von Hybrid-Polymeren mit P_n -Ligandkomplexen

Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt ist es möglich, Stickstoffbasen und tertiäre Phosphine in Polymere aus den Bausteinen P_4S_3 und Kupfer(I)-Halogeniden einzubauen, um so zu Metall-organischen Netzwerken zu gelangen. Die Wahl des organischen Liganden spielt eine entscheidende Rolle, da für den Aufbau von dreidimensionalen Strukturen eine Mehrzähligkeit des Linkers notwendig ist. Koordinationsstellen findet man auch in metallorganischen Komplexverbindungen mit von Hauptgruppenelementen abgeleiteten Liganden, so dass sich diese ebenfalls in der Synthese von Koordinationspolymeren einsetzen lassen. So wurden beispielsweise ein- und zweidimensionale Polymere aus den Bausteinen $[(C_5H_5)_2Mo_2(CO)_4P_2]$ oder $[(C_5H_5)Mo(CO)_2P_3]$ und Kupfer(I)-Halogeniden bzw. Silberteflonat erfolgreich dargestellt.^[96, 97] Die Reaktion des P_n -Ligandkomplexes $[Cp^*FeP_5]$ ($Cp^* = C_5Me_5$) mit Kupfer(I)-Halogeniden führte zu polymeren Verbindungen^[98] und sphärisch aufgebauten Aggregaten, wozu jedoch Template nötig waren.^[99]



Schema 3. Übersicht über die verwendeten P_n -Ligandkomplexe.

Dass sich der P_4S_3 -Käfig eignet, neben metallorganischen Komplexen in CuX -Polymere ($X = Cl, I$) eingebaut zu werden, wurde vor kurzem durch die Synthese des Hybridpolymers $[(Cp^*_2Mo_2P_4S)(P_4S_3)(CuI)_2]_n$ gezeigt.^[100] Im Folgenden sollten

weitere orientierende Untersuchungen zu einem eventuell systematischen Aufbau dieses Gebiets angestellt werden, wobei die metallorganischen Komplexverbindungen $[\text{Cp}^{\circ}\text{Mo}(\text{CO})_2\text{P}_3]$ ($\text{Cp}^{\circ} = 1,2\text{-Me}_2\text{-4-}^t\text{BuC}_5\text{H}_2$),^[100] $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ ^[101] und $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ ^[102, 103] (Schema 3) in Überschichtungsexperimenten eingesetzt wurden.

5.1 Umsetzungen von $[\text{Cp}^{\circ}\text{Mo}(\text{CO})_2\text{P}_3]$ bzw. $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ mit P_4S_3 und CuI

Äquimolare Mengen an $[\text{Cp}^{\circ}\text{Mo}(\text{CO})_2\text{P}_3]$ und P_4S_3 wurden in Dichlormethan gelöst und mit einer CuI /Acetonitril-Lösung überschichtet. Nach etwa drei Tagen schieden sich orange-gelbe Plättchen der Zusammensetzung $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_3$ ^[42] ab. Da die überstehende Lösung rot gefärbt war, wurde von dieser zur weiteren Aufklärung der Reaktionsprodukte ein ³¹P-NMR-Spektrum aufgenommen. Darin sind drei Signalgruppen zu sehen, wobei das Quartett bei $\delta = 65.0$ ppm ($^2J_{\text{P,P}} = 70$ Hz) und das Dublett bei $\delta = -126.0$ ppm ($^2J_{\text{P,P}} = 70$ Hz) dem P_4S_3 -Käfig und das Singulett bei $\delta = -333.7$ ppm den Phosphoratomen des Komplexes $[\text{Cp}^{\circ}\text{Mo}(\text{CO})_2\text{P}_3]$ zugeordnet werden können.

Da sich die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten im Vergleich zu den Eduktverbindungen kaum verändern,^[54, 100, 104, 105] kann davon ausgegangen werden, dass sich keine Hybridpolymere bilden. Das System weicht dahingehend aus, dass sich das bereits bekannte rein anorganische Polymer $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_3$ bildet. Das wird dadurch bestätigt, dass sich nach erneuter Überschichtung mit einer CuI /Acetonitril-Lösung erneut ausschließlich Kristalle der Zusammensetzung $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_3$ bildeten.

Ähnlich verhält sich das System $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$, P_4S_3 und Kupfer(I)-iodid. Etwa drei Tage nach der Überschichtung schieden sich orange-rote Kristalle ab, von denen die Zelldaten mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelt und mit Literaturdaten verglichen wurden. Demzufolge handelt es sich um $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_3$.^[42] Das ³¹P-NMR-Spektrum der überstehenden Lösung zeigt nur zwei Signalgruppen bei $\delta = 66.0$ ppm (q, $^2J_{\text{P,P}} = 70$ Hz) und $\delta = -125.5$ ppm (d, $^2J_{\text{P,P}} = 70$ Hz), die den Phosphoratomen des freien P_4S_3 -Käfigs zugeordnet werden können. Signale für $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2$ konnten nicht nach-

gewiesen werden, so dass sich anscheinend der metallorganische Komplex im Zuge der Diffusion zersetzt und so nicht in Polymere eingebaut werden kann.

5.2 Umsetzungen von [Cp*FeP₅] mit P₄S₃ und CuX (X = Cl, I)

5.2.1 Synthese von [P₄S₃@{(Cp*FeP₅)₁₂(CuCl)₂₀}] und dessen Charakterisierung

In weiteren Versuchen wurde das im Vergleich zu [Cp⁰Mo(CO)₂P₃] und [Cp*₂Mo₂(CO)₄P₂] wesentlich stabilere Pentaphosphaferrocen verwendet. Dieses wurde zusammen mit P₄S₃ in Toluol gelöst und mit einer Lösung von Kupfer(I)-chlorid in Acetonitril überschichtet. Nach etwa vier Tagen scheiden sich dunkelbraune Blöcke und hellgelbe Kristalle ab. Letztere wurden durch Vergleich der Zelldaten der durchgeführten Einkristallstrukturanalyse mit bereits bekannten Verbindungen zu (P₄S₃)₃(CuCl)₇^[42] bestimmt. Da die Daten der Elementarzelle der dunklen Kristalle nicht literaturbekannt waren, wurden geeignete Kristalle röntgenographisch untersucht.

Dabei stellte sich die Verbindung als sphärisches Aggregat der Zusammensetzung [P₄S₃@{(Cp*FeP₅)₁₂(CuCl)₂₀}] (**23**) dar. Versuche zur Reindarstellung von **23** waren trotz Änderung der Konzentration der beteiligten Lösungen und der Stöchiometrie nicht erfolgreich. Verbindung **23** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe *Fm* $\bar{3}$ *c* und ist isostrukturell zum sphärischen Aggregat [C₂B₁₀H₁₂@{(Cp*FeP₅)₁₂(CuCl)₂₀}], das kürzlich von Scheer et al. dargestellt wurde.^[99] **23** besteht aus zwölf Pentaphosphaferrocen- und zwanzig CuCl-Einheiten, wobei die [Cp*FeP₅]-Moleküle über jedes Phosphoratom des *cyclo*-P₅-Liganden an Kupferatome koordinieren (Abb. 52). Jeweils drei *cyclo*-P₅-Liganden koordinieren an ein und dasselbe Cu-Atom, so dass sechsgliedrige Cu₂P₄-Ringe entstehen. Betrachtet man nur den anorganischen Teil, so wird das Molekül durch zwölf Fünfringe und 30 sechsgliedrige Ringe gebildet und kann daher als anorganisches Analogon des ikosaedrischen C₈₀ angesehen werden.^[99] Der Innendurchmesser beträgt etwa 11 Å, jedoch bleibt das Innere des Aggregats nicht frei. Laut

Kristallstrukturanalyse befinden sich Phosphor- und Schwefelatome im Zentrum, bei denen es sich symmetriebedingt um fehlgeordnetes P_4S_3 handelt (Abb. 53).

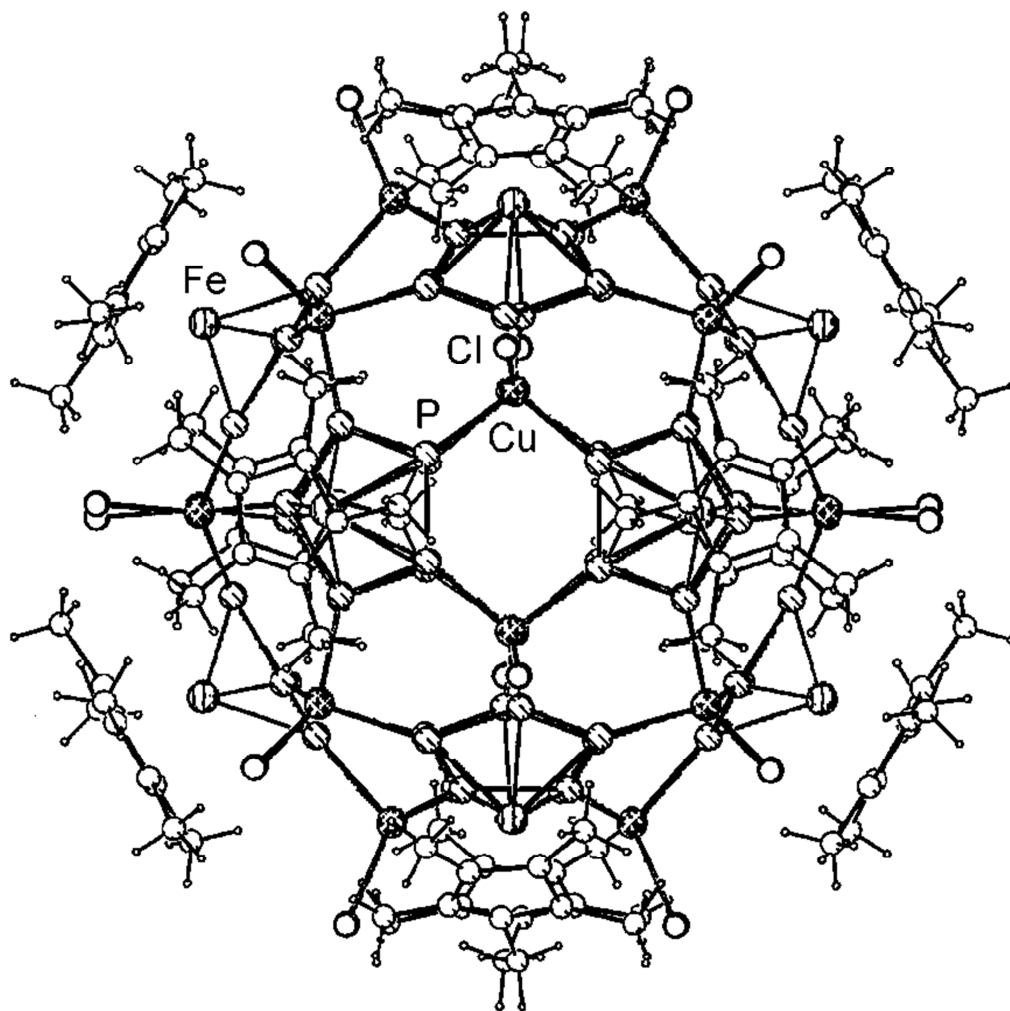


Abb. 52. Festkörperstruktur von $[P_4S_3@ \{(Cp^*FeP_5)_{12}(CuCl)_{20}\}]$ (**23**). Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse. Das umhüllte P_4S_3 -Molekül (Abb. 53) wurde zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

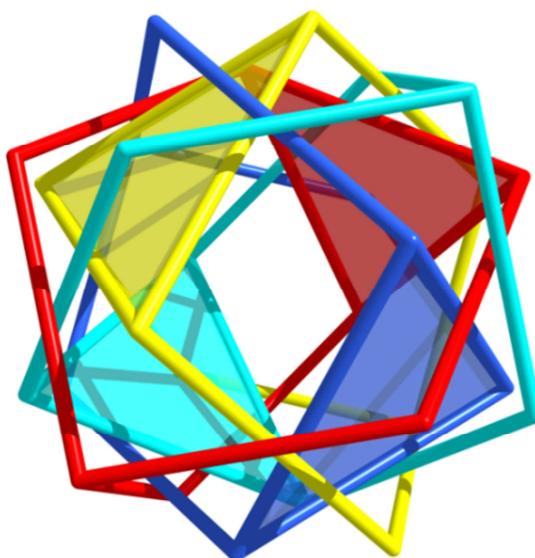


Abb. 53. Darstellung des fehlgeordneten P_4S_3 -Moleküls im Inneren von $[P_4S_3@ \{ (Cp^*FeP_5)_{12}(CuCl)_{20} \}]$ (**23**), wobei die P_3 -Basis jedes Käfigs schattiert gezeichnet ist. Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse.

5.2.2 Untersuchungen im System $[Cp^*FeP_5]/P_4S_3/CuI$

Überschichtet man eine Lösung von P_4S_3 und Cp^*FeP_5 in Toluol mit einer CuI /Acetonitril-Lösung, so scheidet sich nach etwa vier Tagen ein Gemisch aus gelben Nadeln, braunen Nadeln und rot-braunen Blöcken ab, wobei es sich laut Röntgenstrukturanalyse um die Verbindungen $(Cp^*FeP_5)(CuI)$ (**24**), $(P_4S_3)_2(CuI)_2$ (**25**) und $[P_4S_3@ \{ (Cp^*FeP_5)_{12}(CuI)_{20} \}]$ (**26**) handelt.

Verbindung **24** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_2/mc$. Kennzeichnendes Strukturelement sind planare Cu_2I_2 -Vierringe, die durch je zwei Phosphoratome (P2) der P_5 -Ringe in Pentaphosphaferrocen überbrückt werden (Abb. 54). Die Koordination erfolgt jeweils über die 1,3-Position des Phosphor-Fünfrings. Es bilden sich eindimensionale Stränge, die entlang der kristallographischen c -Achse verlaufen, bei denen die Cp^*FeP_5 -Moleküle jeweils versetzt zueinander angeordnet sind. Polymere mit den Bausteinen $[Cp^*FeP_5]$ und CuX ($X = Cl, Br, I$) sind bereits bekannt, unter anderem wurde auch **24** bereits vor kurzem in Reaktionsmischungen gefunden.^[106]

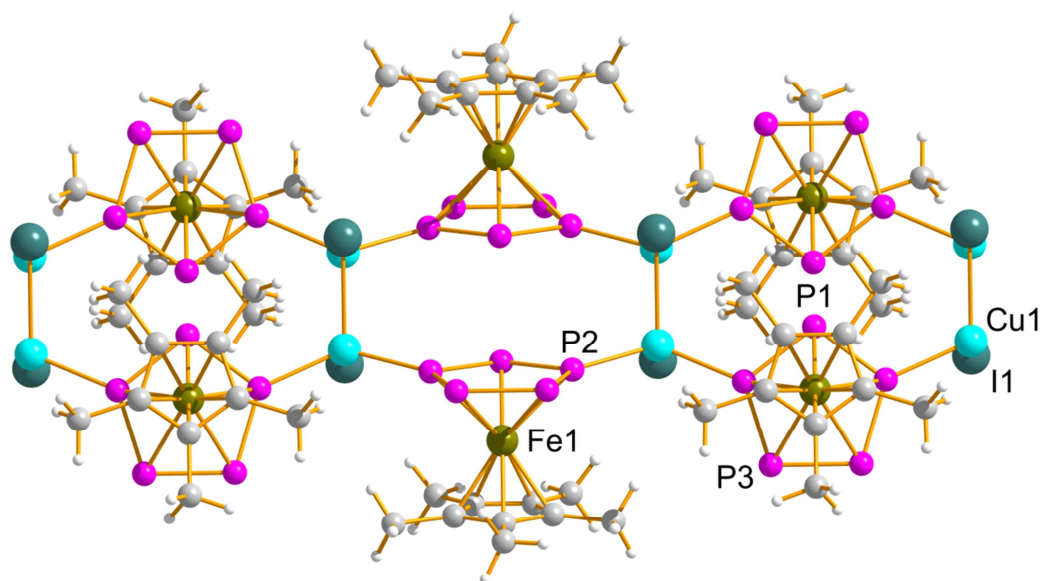


Abb. 54. Ausschnitt aus der eindimensionalen Struktur von $(Cp^*FeP_5)(CuI)$ (**24**). Blickrichtung entlang der kristallographischen b -Achse.

Neben der nur den $[Cp^*FeP_5]$ -Baustein enthaltenden Verbindung (**24**) wurde die ausschließlich P_4S_3 enthaltende Verbindung $(P_4S_3)_2(CuI)_2$ (**25**) röntgenographisch nachgewiesen. Verbindung **25** ist isostrukturell zu $(P_4S_3)_2(CuBr)_2$ (**12**) und enthält leicht verdrehte $(CuI)_n$ -Ketten, die über P_4S_3 -Moleküle verbrückt werden (Seite 60). Durch die Koordination von P_4S_3 -Molekülen über nur ein basales Phosphoratom der P_3 -Basis werden die Schichten begrenzt, so dass sich das Polymer zweidimensional ausbreitet.

Verbindung **26** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Da die Auflösung der Röntgenstrukturmessung relativ grob war, konnten die Kohlenstoffatome der Cp^* -Einheiten im Zuge der Strukturlösung nicht vollständig gefunden werden. Im Gegensatz dazu konnte das Schweratomgerüst einwandfrei bestimmt werden, wobei es sich um ein sphärisches Aggregat mit der Zusammensetzung $[P_4S_3@ \{(Cp^*FeP_5)_{12}(CuI)_{20}\}]$ (**26**) handelt. Verbindung **26** ist die bislang erste Verbindung dieses Typs mit CuI -Bausteinen. Eine weitere Schwierigkeit der relativ unzureichenden Einkristallstrukturanalyse war die Tatsache, dass kristallographisch nicht bestimmt werden konnte, ob sich im Inneren des sphärischen Aggregats evtl. P_4S_3 befindet. Daher wurde versucht, dies mittels ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie aufzuklären (siehe unten).

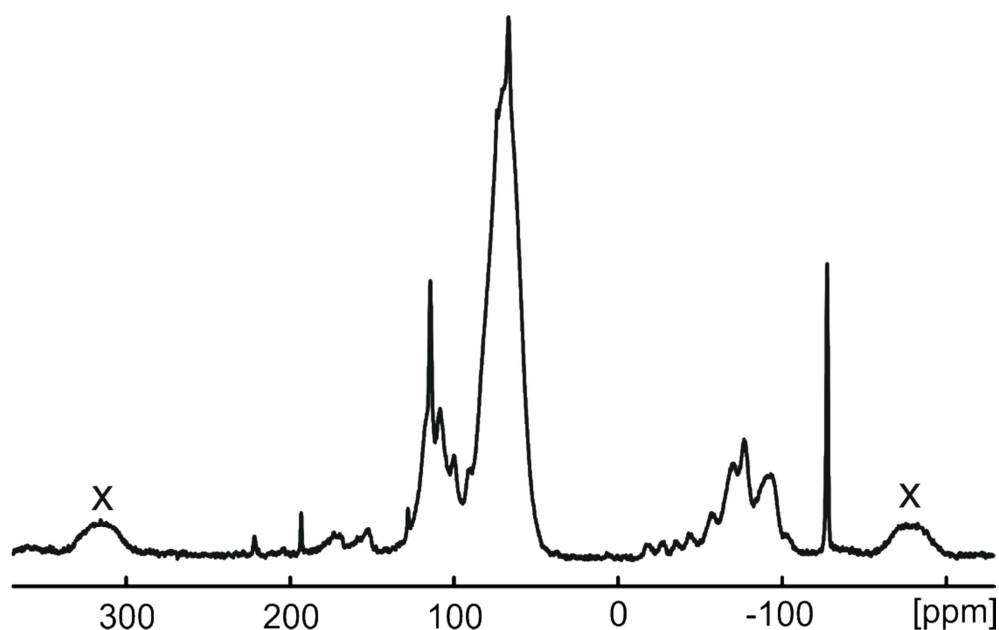


Abb. 55. ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts der Umsetzung $\text{Cp}^*\text{FeP}_5/\text{P}_4\text{S}_3$ und CuI . Rotationsseitenbanden sind durch x markiert.

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum des Gemisches der Verbindungen **24-26** ist in Abbildung 55 gezeigt. Da es sich um drei unterschiedliche Verbindungen mit vielen magnetisch und chemisch verschiedenen Phosphoratomen handelt, ist nur eine grobe Zuordnung der Signalgruppen zu den kristallographisch nachgewiesenen Verbindungen möglich. Die Gruppe mit Schwerpunkt bei $\delta \approx -70$ ppm kann unter Umständen den basalen Phosphoratomen des $\text{P}_4\text{S}_3/\text{CuI}$ -Koordinationspolymers **25** zugeordnet werden, wohingegen die überlagerten Signale bei etwa $\delta \approx 100$ ppm aus P-Atomen der Verbindungen **24-26** stammen dürften. Am auffallendsten ist jedoch ein Singulett bei $\delta = -127.2$ ppm, das der nicht-kordinierten P_3 -Basis in P_4S_3 zugeschrieben wird. Da die Probe vor der Messung von nicht umgesetzten Käfigmolekülen durch Extraktion gereinigt wurde, könnte es sich dabei um ein von **26** eingeschlossenem P_4S_3 -Molekül handeln, dessen Resonanzsignal nunmehr um 24.5 ppm zu höherem Feld verschoben wäre. Das relativ breite Signal bei $\delta \approx 69$ ppm dürfte von den Phosphoratomen der koordinierten *cyclo*- P_5 -Ringe in **26** stammen, das im Vergleich zu freiem $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ um etwa 83 ppm im entschirmten Bereich zu finden ist.

Bislang sind lediglich die Phosphorresonanzen der zu **26** isostrukturellen Verbindungen [*o*-C₂B₁₀H₁₂@{(Cp*FeP₅)₁₂(CuCl)₂₀}] und [(CpCrAs₅)@{(Cp*FeP₅)₁₂(CuCl)₂₀}] bei $\delta = 113.8$ ppm und $\delta = 120.1$ ppm bekannt, die im ³¹P-MAS-NMR-Spektrum als Signale mit einer ausgesprochen großen Halbwertsbreite erscheinen.^[107] Das in **26** gefundene Signal ist im Vergleich dazu relativ scharf.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Umsetzungen von P₄S₃, P_n-Ligandkomplexen und Kupfer(I)-Halogeniden das Potential zum Aufbau von neuen Koordinationsnetzwerken birgt. Jedoch bedarf es hierzu noch weiterer Untersuchungen mit optimierten Stöchiometrien, Konzentrationen und geeigneten Lösungsmitteln.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

6.1.1 Arbeitstechnik

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Gegenwart von gereinigtem Stickstoff oder Argon als Schutzgas nach der Schlenk-^[108] und Gloveboxtechnik durchgeführt. Die Absolutierung und Stickstoffsättigung der Lösungsmittel wurde in Umlaufapparaturen nach gängigen Methoden bewerkstelligt. Acetonitril (wasserfrei, 99.8%) wurde bei der Firma Aldrich gewerblich erworben. Substanzen für die Elementaranalysen wurden nach der Kristallisation jeweils noch einige Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Die **Photolysen** wurden in einer Langkolben-Tauchlampen-Apparatur mit Wasserkühlung (interne Bestrahlung) durchgeführt.^[108] Als Bestrahlungsquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe TQ 150 der Firma Heraeus.

6.1.2 Analytik

Die **Elementaranalysen** (C, H, S, Cl) wurden vom Mikroanalytischen Labor der Universität Regensburg mit dem Gerät Elementar Vario EL III durchgeführt.

Die **Kristallstrukturanalysen** wurden in der Betriebseinheit „Zentrale Analytik“ der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg an einem STOE-IPDS-Diffraktometer und am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II an einem Oxford Diffraction Gemini R Ultra CCD bzw. an einem Oxford Diffraction SuperNova CCD von Dr. M. Zabel, Dr. A. Virovets, Dr. E. Peresyphina und M. Bodensteiner erstellt.

Die **Ramanspektren** wurden am Lehrstuhl Prof. Dr. Bernhard Dick am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Regensburg im Arbeitskreis Prof. Dr. Alkwin Slenczka mit einem Andor DV401 CCD-Detektor in Reflexion aufgenommen. Die Anregung der mikrokristallinen Proben erfolgte mit einem HeNe-Laser ($\lambda = 632.8$ nm). Weitere Spektren wurden am Lehrstuhl Prof. Dr. Arno Pfitzner am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg an einem Varian FTS 7000e Spektrometer mit FT-RAMAN Modul gemessen. Die Anregung erfolgte über einen Nd:YAG Laser ($\lambda = 1064$ nm). Die Detektion erfolgte über einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Germanium-Detektor.

Für die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurden deuterierte Lösungsmittel der Firma Deutero verwendet. Für die Messungen kamen ein Avance 300 (300 MHz, 21 °C) und ein Avance 400 (400 MHz, 21 °C) Gerät der Firma Bruker zum Einsatz. Die Multiplizitäten werden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett.

Die Aufnahme der ^{31}P -MAS-NMR-Spektren wurde am Lehrstuhl von Prof. Dr. Dr. Hans Robert Kalbitzer am Institut für Biophysik und physikalische Biochemie der Universität Regensburg an einem Bruker Avance 300 Festkörper-NMR-Spektrometer von Dr. Christian Gröger durchgeführt.

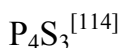
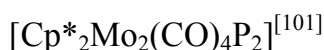
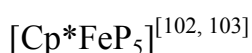
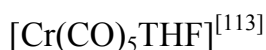
Die **DTA-Analysen** wurden am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Prof. Dr. A. Pfitzner, auf einem Setaram TMA 92 (16.18) durchgeführt. Dazu wurden jeweils 10 bis 20 mg der Substanzen in evakuierte Glasampullen (0.1×0.8 cm) eingeschmolzen. Es wurde jeweils der Wärmefluss aufgezeichnet. Bei jeder Analyse wurde soweit nicht anders beschrieben zur Übersicht der Temperaturbereich von 25 °C bis 800 °C anhand zweier Aufheizkurven (10 °C/min) und zweier Abkühlkurven (10 °C/min) untersucht. Danach wurde in einer weiteren Analyse lediglich das thermische Verhalten des ersten nicht reversiblen Peaks untersucht. Die Proben wurden nach der DTA-Analyse mikroskopisch begutachtet und teilweise kristallographisch untersucht.

Die **Pulverdiffraktometrie** wurde an einem STOE STADI-P mit linearem orts-empfindlichem Detektor und monochromatisierter (Ge-Monochromator) $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge 1.5406 Å durchgeführt. Die Auswertungen erfolgten mit Hilfe des Programms WINXPOW^[109] und die Ergebnisse wurden mit den berechneten Diffraktogrammen der Einkristalle verglichen.

Die **TG-Analysen** wurden in offenen Al_2O_3 -Tiegeln im Stickstoffstrom im Temperaturbereich von 25-600 °C mit einer Heizgeschwindigkeit von 10 °C/min vermessen.

Die ***ab initio* Rechnungen** wurden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie, wie sie im LCAO-Code von CRYSTAL06 eingebettet ist, durchgeführt.^[76, 110] Darin werden die elektronischen Zustände anhand von lokalen Gaussian-analogen Basissätzen berechnet. IR und Raman-Frequenzen wurden aus den Vibrationsspektren anhand der optimierten Strukturen berechnet.^[111] Für Austausch und Korrelationsfunktionen wurde das B3LYP-Funktional verwendet. Gesamtelektronen-Basissätze wurden für Cu (0.28, 0.4) und Se (0.21, 1.09), Valenz-Basissätze für P (0.23, 0.49), S (0.22, 0.45), Cl (0.21, 0.38), Br (0.21, 0.36) und I (0.22, 0.33) mit entsprechend optimierten Koeffizienten für die äußeren (sp, d) Funktionen verwendet.^[112] Die Konvergenzkriterien der Rechnungen lagen bei einer absoluten Energie von $\Delta E < 10^{-8}$ H unter Verwendung von Shrinking-Faktoren von 4 bis 8 und der Anderson-Methode zur Mischung von Fock- und Kohn-Sham-(KS)-Matrizen (siehe Lit.^[76]).

6.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen



6.3 Darstellung von P_4Se_3

Die Darstellung von P_4Se_3 erfolgte in Abwandlung der Originalsynthese:^[114] 15.0 g (0.484 mol) roter Phosphor wurden mit 38.2 g (0.363 mol) grauem Selen innig vermengt und zunächst im Stickstoffstrom vorsichtig mit einem Heißluftgebläse erwärmt. Anschließend wurde die Mischung mit einem Gasbrenner gleichmäßig über mehrere Minuten aufgeschmolzen. Nach dem Erkalten extrahiert man die Schmelze in einer Soxhlet-Apparatur mit CH_2Cl_2 . Das erhaltene P_4Se_3 wird aus CH_2Cl_2 umkristallisiert und die Reinheit durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie bestimmt.

6.4 Mehrfachaddition von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ an den P_4Se_3 -Käfig

60 mg (0.166 mmol) P_4Se_3 werden in je 10 mL THF gelöst und dazu $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ -Lösung der Konzentration $0.023 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ im gewünschten Verhältnis gegeben. Es wurden Umsetzungen von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ mit P_4Se_3 in den molaren Verhältnissen 1:1 und 4:1 untersucht. Die Reaktionsmischung wird 18 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine Farbänderung der Lösung von orange nach rot-orange erfolgt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Reaktionsprodukt zwei Mal mit kleinen Mengen kalter CH_2Cl_2 -Lösung gewaschen und der Rückstand anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

6.5 Synthese von Polymeren aus Kupfer(I)-Halogeniden und P_4Q_3

6.5.1 Untersuchungen im System $\text{P}_4\text{S}_3/\text{CuBr}$

6.5.1.1 Synthese von $(\text{P}_4\text{S}_3)_3(\text{CuBr})_7$

Eine Lösung von CuBr (39 mg, 0.273 mmol) in CH_3CN (15 mL, $18.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) wird vorsichtig mit einer Lösung von P_4S_3 (20 mg, 0.091 mmol) in Toluol (25 mL, $3.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) überschichtet. Nach 7 d kristallisieren hellgelbe Nadeln (40 mg, 80 %) von

$(\text{P}_4\text{S}_3)_3(\text{CuBr})_7$, die nach dem Isolieren mit einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Mischung gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

$(\text{P}_4\text{S}_3)_3(\text{CuBr})_7$ (1)

$\text{Br}_7\text{Cu}_7\text{P}_{12}\text{S}_9$ (1664.43)

^{31}P -MAS-NMR (δ , 121 MHz, 35 kHz):

100.5 (m, $^1J_{\text{P,Cu}} = 1429$ Hz), -52.8 (m, $^1J_{\text{P,Cu}} = 883$ Hz), -66.4 (m, $^1J_{\text{P,Cu}} = 879$ Hz)

Elementaranalyse:

berechnet: S 17.34 %

gefunden: S 17.21 %

6.5.1.2 $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuBr})_3$ und $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuBr})$

Eine Lösung von CuBr (39 mg, 0.273 mmol) in CH_3CN (15 mL; $18 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) wird vorsichtig mit einer Lösung von P_4S_3 (20 mg, 0.091 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL; $6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) überschichtet. Nach 3 d kristallisieren 47 mg von hellgelben, transparenten Plättchen, bestehend aus $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuBr})_3$ (2) und $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuBr})$ (3), die mit einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Mischung gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Wenn die Konzentration von CuBr in CH_3CN auf $9.06 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (0.136 mmol in 15 mL) verringert wird, kristallisiert ein Gemisch aus $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuBr})$, $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuBr})_3$ und $(\text{P}_4\text{S}_3)_3(\text{CuBr})_7$ in Form nicht zu trennender hellgelber Nadeln bzw. Plättchen. Die Identifizierung der Verbindungen erfolgte durch Einkristallstrukturuntersuchungen und ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie.

6.5.2 Umsetzungen von P_4Se_3 mit CuX (X = Cl, Br, I)

P_4Se_3 wird entsprechend dem in Tabelle 28 angegebenen Volumen und Lösungsmittel gelöst und in einem Schlenkrohr mit 3 cm Durchmesser und 15 cm Länge vorgelegt. Anschließend wird mit einer Lösung des eingesetzten Kupferhalogenids in Acetonitril

in den angegebenen Konzentrationen überschichtet. Bis zur vollständigen Durchmischung wird das Schlenkrohr bei Raumtemperatur dunkel und möglichst erschütterungsfrei gelagert. Die erhaltenen Kristalle werden durch Dekantieren von der Mutterlauge abgetrennt, dreimal mit je 5 mL Dichlormethan gewaschen, zuerst im Stickstoffstrom und schließlich im Vakuum getrocknet.

Tabelle 28. Darstellung von Polymeren im System $\text{P}_4\text{Se}_3/\text{CuX}$: Übersicht über die Reaktionsparameter und Edukt-Mengen.

	$(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuCl})$ (4)	$(\text{P}_4\text{Se}_3)_2(\text{CuBr})_3$ (5)	$(\text{P}_4\text{Se}_3)_2(\text{CuI})_3$ (7)
$m(\text{P}_4\text{Se}_3)$ [mg]	30	30	20
$n(\text{P}_4\text{Se}_3)$ [mmol]	0.083	0.083	0.055
$V(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [mL]	30	30	25
c [mmol·L ⁻¹]	2.8	2.8	2.2
$m(\text{CuX})$ [mg]	25	36	40
$n(\text{CuX})$ [mmol]	0.249	0.249	0.210
$V(\text{CH}_3\text{CN})$ [mL]	5	5	30
c [mmol·L ⁻¹]	49.8	49.8	7.0
Ausbeute [mg, %]	32 mg, 83 %	78 mg, 82 %	50 mg, 70 %

$(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuCl})$ (**4**)

$\text{ClCuP}_4\text{Se}_3$ (459.76)

³¹P-MAS-NMR (δ ; 121 MHz, 35 kHz):

72.0 (s), -35.8 (m, $^1J_{\text{P,Cu}} = 986$ Hz), -51.7 (m, $^1J_{\text{P,Cu}} = 896$ Hz), -84.2 (s)

Elementaranalyse:

berechnet: Cl 7.74 %

gefunden: Cl 7.71 %

$(\text{P}_4\text{Se}_3)_2(\text{CuBr})_3$ (**5**)

$\text{Br}_3\text{Cu}_3\text{P}_8\text{Se}_6$ (1151.87)

^{31}P -MAS-NMR (δ , 121 MHz, 35 kHz):

59.0 (m, $^1J_{\text{P,Cu}} = 900$ Hz), -57.7 (m, $^1J_{\text{P,Cu}} = 1094$ Hz), -68.1 (s), -69.8 (m, $^1J_{\text{P,Cu}} = 910$ Hz)

$(\text{P}_4\text{Se}_3)_2(\text{CuI})_3$ (7)

$\text{Cu}_3\text{I}_3\text{P}_8\text{Se}_6$ (1292.87)

^{31}P -MAS-NMR (δ , 121 MHz, 35 kHz):

52.5 (m, $^1J_{\text{P,Cu}} = 880$ Hz), -68.3 (s), -76.1 (m, $^1J_{\text{P,Cu}} = 800$ Hz), -101.1 (m, $^1J_{\text{P,Cu}} = 780$ Hz)

6.5.3 Untersuchungen im System $(\text{P}_4\text{Se}_3) \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5/\text{CuI}$

Ein Gemisch aus $\text{P}_4\text{Se}_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ und $\text{P}_4\text{Se}_3 \cdot \{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2$ (77 mg) wird in CH_2Cl_2 (20 mL, $7.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) gelöst und mit einer Lösung von CuI (26 mg, 0.139 mmol) in CH_3CN (15 mL, $9.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) überschichtet. Nach vier Tagen entsteht ein Gemisch aus gelb-orangen Plättchen von $(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuI}) \cdot (\text{P}_4\text{Se}_3)$ (8) und roten Prismen von $(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuI})_3$ (9), die röntgenographisch untersucht wurden.

6.6 Untersuchungen zur Synthese von Metall-organischen Gerüstverbindungen

6.6.1 Synthese von $(\text{P}_4\text{S}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CuCl})_4$

P_4S_3 (30 mg, 0.136 mmol) und $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ (11 mg, 0.136 mmol) werden in CH_2Cl_2 (10 mL, $27.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) gelöst und mit einer Lösung von CuCl (40 mg, 0.408 mmol) in CH_3CN (5 mL, $81.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) überschichtet. Nach drei Tagen kristallisieren gelbe flache Prismen von $(\text{P}_4\text{S}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CuCl})_4$ an der Wandung. Daneben findet man gelbe Nadeln von $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CuCl})$.

(P₄S₃)₂(C₄H₄N₂)(CuCl)₄ (11)C₂H₂Cl₂Cu₂NP₄S₃ (458.13)³¹P-MAS-NMR (δ; 121 MHz, 35 kHz):92.2 (m, ¹J_{P,Cu} = 1102 Hz), -72.5 (m, ¹J_{P,Cu} = 1190 Hz), -83.4 (m, ¹J_{P,Cu} = 894 Hz), -97.4 (s)**6.6.2 Untersuchung des Systems P₄S₃/C₄H₄N₂/CuBr**

Eine Lösung von P₄S₃ (30 mg, 0.136 mmol) und C₄H₄N₂ (22 mg, 0.272 mmol) in Toluol (10 mL, 40.8 mmol·L⁻¹) wird mit einer Lösung von CuBr (59 mg, 0.408 mmol) in CH₃CN (5 mL, 81.6 mmol·L⁻¹) vorsichtig überschichtet. Nach 4 d scheidet sich an der Wandung ein Produktgemisch ab, das durch röntgenographische Untersuchung identifiziert werden konnte. Es kristallisierten gelbe Stäbchen von (P₄S₃)₂(CuBr)₂, rote Prismen von (C₄H₄N₂)(CuBr)^[66] und gelb-orange Prismen von (P₄S₃)(C₄H₄N₂)(CuBr)₃.

(P₄S₃)(C₄H₄N₂)(CuBr)₃·0.5 C₇H₈ (13)C_{7.5}H₈Br₃Cu₃N₂P₄S₃ (776.57)**6.6.3 Untersuchungen zum Aufbau Metall-organischer Gerüstverbindungen mit multifunktionellen Phosphinliganden****6.6.3.1 Synthese von (P₄S₃)(CuX)[P(C₂H₅)₃]₂ (X = Cl, Br, I)**

Eine Lösung von CuX (0.454 mmol) und P(C₂H₅)₃ (134 mg, 1.135 mmol) in 10 mL Toluol wird zu einer Lösung von P₄S₃ (100 mg, 0.454 mmol) in 50 mL Toluol zuge-
tropft, bei Raumtemperatur 12 h lang gerührt und anschließend das Lösungsmittel der
entstandenen orange-gelben Lösung im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus
ca. 3 mL Toluol bei -20 °C umkristallisiert. Es entstehen nach etwa 5 d farblose Na-
deln der Zusammensetzung (P₄S₃)(CuX)[P(C₂H₅)₃]₂ in einer Ausbeute von etwa 80 %.

(P₄S₃)(CuCl)[P(C₂H₅)₃]₂ (14)C₁₂H₃₀ClCuP₆S₃ (555.35)¹H-NMR (δ; 300 MHz, C₆D₆):

1.00 (m, 3H), 1.38 (m, 2H)

³¹P{¹H}-NMR (δ; 300 MHz, C₆D₆):85.6 (q; ²J_{P,P} = 62 Hz), -11.0 (s), -115.9 (d; ²J_{P,P} = 62 Hz)**Elementaranalyse:**

berechnet: C 25.95 % H 5.44 % S 17.32 %

gefunden: C 26.14 % H 5.47 % S 16.60 %

(P₄S₃)(CuBr)[P(C₂H₅)₃]₂ (15)C₁₂H₃₀BrCuP₆S₃ (599.84)¹H-NMR (δ; 300 MHz, C₆D₆):

0.98 (m, 3H), 1.40 (m, 2H)

³¹P{¹H}-NMR (δ; 300 MHz, C₆D₆):89.2 (q; ²J_{P,P} = 61 Hz), -11.9 (s), -115.0 (d; ²J_{P,P} = 61 Hz)**Elementaranalyse:**

berechnet: C 24.03 % H 5.04 % S 16.04 %

gefunden: C 24.41 % H 5.04 % S 15.51 %

(P₄S₃)(CuI)[P(C₂H₅)₃]₂ (16)C₁₂H₃₀ICuP₆S₃ (646.80)¹H-NMR (δ; 300 MHz, C₆D₆):

0.97 (m, 3 H), 1.44 (m, 2 H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , 300 MHz, C_6D_6):

89.3 (q; $^2J_{\text{P,P}} = 62$ Hz), -14.6 (s), -115.9 (d; $^2J_{\text{P,P}} = 62$ Hz)

Elementaranalyse:

berechnet: C 22.28 % H 4.67 % S 14.87 %

gefunden: C 22.27 % H 4.50 % S 14.57 %

6.6.3.2 Synthese von $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})[\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2$

P_4S_3 (50 mg, 0.227 mmol) wird in 25 mL Toluol gelöst und eine Lösung von CuCl (22 mg, 0.227 mmol) und $\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ (78 mg, 0.568 mmol) in 15 mL CH_3CN zuge-
tropft. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschlie-
ßend die Lösung eingeeengt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H -NMR (δ , 300 MHz, C_6D_6):

1.63 (m), 1.08 (m), 0.91 (m)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , 300 MHz, C_6D_6):

96.6 (q; $^2J_{\text{P,P}} = 57$ Hz), -1.1 (s), -109.8 (d; $^2J_{\text{P,P}} = 57$ Hz)

6.6.3.3 Synthese von $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$

P_4S_3 (100 mg, 0.454 mmol) wird in 30 mL Toluol gelöst und eine Lösung von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ (318 mg, 1.135 mmol) und CuI (86 mg, 0.454 mmol) in CH_3CN (10 mL) zugetropft, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von farblos nach rot ändert. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum eingeeengt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

^1H -NMR (δ , 300 MHz, C_6D_6):

1.5 (m, 33 H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , 300 MHz, C_6D_6):

94.1 (q; $^2J_{\text{P,P}} = 57$ Hz), 12.6 (s), -111.8 (d; $^2J_{\text{P,P}} = 57$ Hz)

6.6.4 Umsetzung von $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ mit CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$)

6.6.4.1 Umsetzung mit CuI im Überschuss

$(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ (100 mg, 0.155 mmol) wird in Toluol (5 mL, 31 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) gelöst und mit einer Lösung von CuI (72 mg, 0.378 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) in Acetonitril (10 mL, 0.378 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) überschichtet. Nach etwa fünf Tagen scheiden sich orange Prismen und farblose Blöcke ab, deren Zusammensetzung durch Röntgenstrukturanalyse zu $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_3$ bzw. $(\text{CuI})_4[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4$ bestimmt wurde.

6.6.4.2 Umsetzung von 16 mit CuCl im Verhältnis 1:1

$(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ (50 mg, 0.077 mmol) wird in Toluol (10 mL, 7.7 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) gelöst und mit einer Lösung von CuCl (8 mg, 0.077 mmol) in Acetonitril (5 mL, 15.4 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) überschichtet. Nach drei Tagen bilden sich gelbe Nadeln, die durch Kristallstrukturanalyse als $(\text{P}_4\text{S}_3)_3(\text{CuCl})_7$ bestimmt wurden.

6.6.5 Umsetzungen mit dem dppe-Molekül als Baustein

6.6.5.1 Umsetzungen im System $\text{P}_4\text{S}_3/\text{dppe}/\text{CuCl}$

Die Überschichtung einer Lösung von P_4S_3 (50 mg, 0.227 mmol) und dppe (90 mg, 0.227 mmol) in Toluol (10 mL, 22.7 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) mit einer Lösung von CuCl (36 mg, 0.368 mmol) in CH_3CN (10 mL, 36.8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) ergibt nach fünf Tagen neben gelben Nadeln von $(\text{P}_4\text{S}_3)_3(\text{CuCl})_7$ farblose Plättchen der Zusammensetzung $(\text{dppe})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CuCl})$ (**19**).

6.6.5.2 Synthese von 2D-(P₄S₃)(dppe)(CuX) (X = Br, I)

P₄S₃ (50 mg, 0.227 mmol) und dppe (90 mg, 0.227 mmol) werden in CH₂Cl₂ (10 mL, c = 45.4 mmol·L⁻¹, im Fall von CuI in 15 mL) gelöst und mit einer Lösung von CuX (0.368 mmol) in CH₃CN (10 mL, 36.8 mmol·L⁻¹) überschichtet. Nach 5 d scheiden sich unter anderem gelbe Plättchen der Zusammensetzung (P₄S₃)(dppe)(CuX)₂ (X = Br: **20**, I: **21**) an der Schlenkglaswand ab.

6.6.5.3 Synthese von 1D-(P₄S₃)(dppe)(CuI)

Eine Lösung von P₄S₃ (50 mg, 0.227 mmol) und dppe (90 mg, 0.227 mmol) in Toluol (10 mL, c = 45.4 mmol·L⁻¹) wird vorsichtig mit einer Lösung von CuI (70 mg, 0.368 mmol) in CH₃CN (10 mL, 36.8 mmol·L⁻¹) überschichtet. Nach 5 d scheiden sich hellgelbe Plättchen der Zusammensetzung (P₄S₃)(C₂₆H₂₄P₂)(CuI) ab.

(P₄S₃)(dppe)(CuI) (**22**)

C₁₃H₁₂CuIP₅S₃ (609.74)

³¹P-MAS-NMR (δ, 121 MHz, 35 kHz):

96.7 (m, ¹J_{P,Cu} = 778 Hz), -11.4 (m, ¹J_{P,Cu} = 1473 Hz), -105.5 (s)

6.7 Untersuchungen zur Synthese von Hybrid-Polymeren mit P_n-Ligandkomplexen

6.7.1 Umsetzungen im System [Cp*FeP₅], P₄S₃ und CuCl

[Cp*FeP₅] (25 mg, 0.072 mmol) und P₄S₃ (16 mg, 0.072 mmol) werden in Toluol (20 mL, 7.2 mmol·L⁻¹) gelöst und mit einer Lösung von CuCl (14 mg, 0.145 mmol) in CH₃CN (10 mL, 14.5 mmol·L⁻¹) vorsichtig überschichtet. Nach 4 d kristallisieren [P₄S₃@{(Cp*FeP₅)₁₂(CuCl)₂₀}] (**23**) in Form dunkelbrauner Blöcke und als gelbe Nadeln (P₄S₃)₃(CuCl)₇.

6.7.2 Umsetzungen im System $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$, P_4S_3 und CuI

$[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ (25 mg, 0.072 mmol) und P_4S_3 (16 mg, 0.072 mmol) werden in Toluol (20 mL, 7.2 mmol·L⁻¹) gelöst und mit einer Lösung von CuI (28 mg, 0.145 mmol) in CH_3CN (10 mL, 14.5 mmol·L⁻¹) vorsichtig überschichtet. Nach 4 d kristallisiert ein Gemisch von $[\text{P}_4\text{S}_3@ \{(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_{12}(\text{CuI})_{20}\}]$ (**26**), $(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)(\text{CuI})$ (**24**) und $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_3$.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Studium des Koordinationsverhaltens des P_4Q_3 -Käfigs ($Q = S, Se$) gegenüber Kupfer(I)-Halogeniden in Lösung, der umfassenden Charakterisierung der gebildeten anorganischen Koordinationspolymere und ihre Überführung in Metall-organische Netzwerke (MOFs) mit multifunktionellen N- und P-Liganden.

Im ersten Teil konnten die koordinativen Möglichkeiten des Systems P_4S_3/CuX ($X = Cl, Br, I$) im Vergleich zu einführenden Arbeiten in der Diplomarbeit ausgeweitet werden. Durch geeignete Wahl der Reaktionsparameter wurde $(P_4S_3)_3(CuBr)_7$ (**1**) analysenrein dargestellt. Verbindung **1** ist erst das zweite Beispiel nach $(P_4S_3)_3(CuCl)_7$ für die Koordination aller Phosphoratome des P_4S_3 -Käfigs an Kupfer(I)-Halogenid-Teilstrukturen (Abb. 56). Daneben wurden Koordinationspolymere aus Käfigbausteinen und CuBr synthetisiert, die bereits im P_4S_3/CuI -System gefunden wurden.

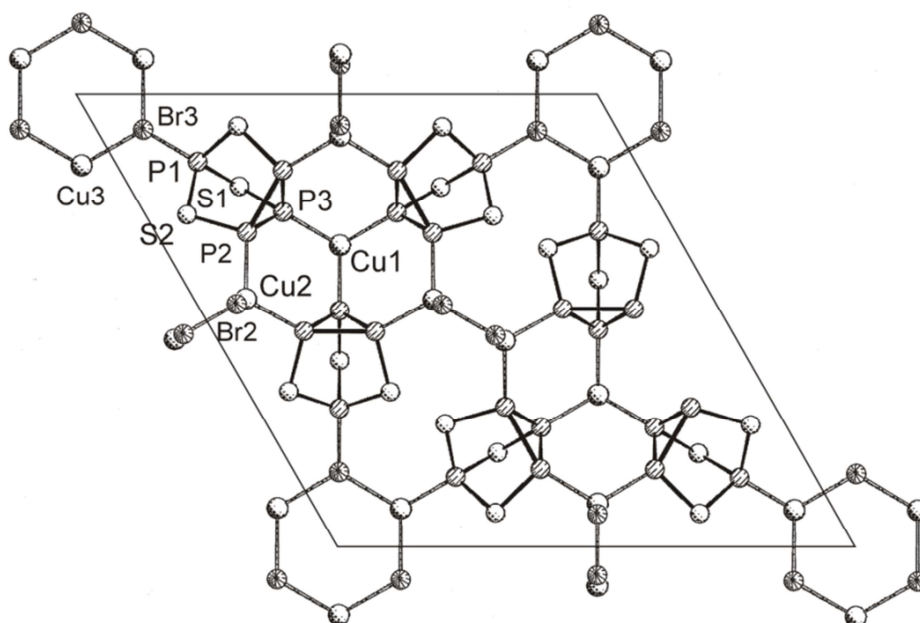


Abb. 56. Ausschnitt aus der 3D-Struktur von $(P_4S_3)_3(CuBr)_7$ (**1**) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse. Br1 wird durch Cu1 verdeckt.

So konnte gezeigt werden, dass Kupfer(I)-bromid bei der Verwendung als Reaktionspartner eine Mittelstellung zwischen CuCl und CuI beim Aufbau von Koordinationsnetzwerken zukommt.

Durch die Verwendung des zu P_4S_3 Selen-analogen Käfigs wurden neue Koordinationspolymere erhalten werden, in denen die Verknüpfung der Käfigmoleküle ausschließlich über $(CuX)_n$ -Ketten und Cu_2X_2 -Vierringe ($X = Cl, Br, I$) erfolgt. Damit ist die Strukturchemie etwas weniger facettenreich als die der bereits in unserer Gruppe dargestellten P_4S_3/CuX -Polymere. Dennoch unterscheiden sich die Produkte $(P_4Se_3)_2(CuI)_3$ (**7**), $(P_4Se_3)(CuI) \cdot (P_4Se_3)$ (**8**) und $(P_4Se_3)_2(CuCl)_3$ (**10**) in ihrem strukturellen Aufbau von dem der bereits bekannten P_4S_3/CuX -Koordinationsverbindungen. Ausnahmen stellen die Verbindungen $(P_4Se_3)_2(CuBr)_3$ (**5**) und $(P_4Se_3)(CuI)$ (**6**) dar.

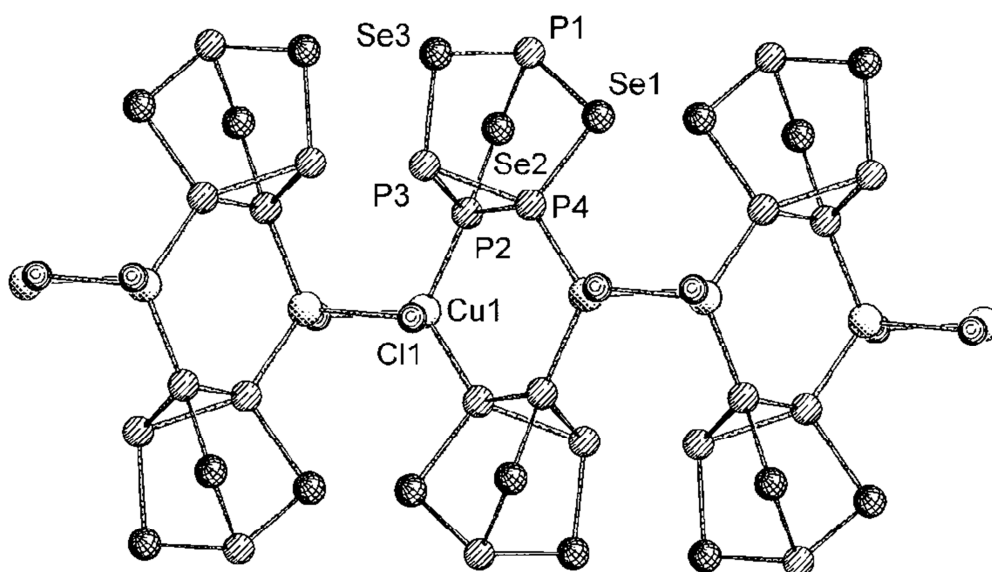


Abb. 57. Ausschnitt aus der 2D-Struktur von $(P_4Se_3)(CuCl)$ (**4**). Projektion entlang der kristallographischen c -Achse.

So ist $(P_4Se_3)(CuCl)$ (**4**) das bislang einzige zweidimensionale Koordinationspolymer (Abb. 57). Ebenso ist die Verbindung $(P_4Se_3)_2(CuI)_3$ im P_4Q_3/CuX -System ($Q = S, Se$; $X = Cl, Br, I$) einzigartig und $(P_4Se_3)(CuI) \cdot P_4Se_3$ (**8**) macht die koordinativen Unterschiede zwischen P_4S_3 und dem Selen-analogen Käfig durch dessen Selen...Selen-

Wechselwirkungen deutlich, was zur Einlagerung des P_4Se_3 -Käfigs in das Kristallgitter führt.

Da sämtliche Verbindungen aus den gleichen Bausteinen aufgebaut sind, die jedoch unterschiedlich miteinander verknüpft sind, ist das System sehr gut für vergleichende Untersuchungen geeignet. Anhand der Ergebnisse aus Kristallstrukturanalysen, ^{31}P -MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen sowie gemessenen und berechneten Ramanverschiebungen wurde versucht, Trends zu ermitteln. So konnte gezeigt werden, dass sich die Geometrie der Käfig-Moleküle durch Koordination an unterschiedliche Kupferhalogenid-Motive nicht nennenswert ändert. Pauschale Aussagen über die chemischen Verschiebungen der Phosphoratome der Käfige in den polymeren Netzwerken lassen sich nicht treffen. Jedoch fällt auf, dass die Signale der apicalen P-Atome der P_4Se_3/CuX -Verbindungen im Vergleich zu freiem P_4Se_3 zu hohem Feld verschoben sind, wohingegen dieser Trend bei den P_4S_3/CuX -Koordinationspolymeren genau entgegengesetzt verläuft (Tabelle 29).

Tabelle 29. ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der P_4S_3 - und P_4Se_3/CuX -Polymere (1- 5 und 7). Vergleich der chemischen Verschiebungen δ (ppm) und ^{31}P - $^{63/65}Cu$ -Kopplungskonstanten J (Hz).

	P_{apical}	P_{basal}
β - P_4S_3	81.8	-102.7
$(P_4S_3)_3(CuBr)_7$ (1)	100.5 (1429)	-52.8 (883), -66.4 (879)
$(P_4S_3)_3(CuCl)_7$	97.7 (1600)	-55.9 (935), -63.1 (923)
$(P_4S_3)(CuBr)_3$ (2)	104.1 (1021)	-79.1 (950), -87.7
$(P_4S_3)(CuI)_3$	82.2 (1100)	-94.2 (698), -94.9
$(P_4S_3)(CuBr)$ (3)	114.7	a)
$(P_4S_3)(CuI)$	113.8	-82.8 (900), -95.3
α - P_4Se_3	81.2, 77.2	-67.0
$(P_4Se_3)(CuCl)$ (4)	72.0	-35.8 (986), -51.7 (896), -84.2
$(P_4Se_3)_2(CuBr)_3$ (5)	59.0 (900)	-57.7 (1094), -68.1, -69.8 (910)
$(P_4Se_3)_2(CuI)_3$ (7)	52.5 (880)	-68.3, -76.1 (800), -101.1 (780)

a) Stark überlagertes Multiplett.

Durch Korrelation von Ramanspektren und erstmals durchgeführten DFT-Rechnungen in kristalliner Phase konnte gezeigt werden, dass es sich bei den dargestellten Polymeren nicht nur um reine Adduktverbindungen handelt. Vielmehr herrschen zwischen den Phosphoraten der Käfigmoleküle und den Kupfer(I)-Halogenid-Teilstrukturen relativ starke Wechselwirkungen. Durch *ab initio* Methoden in kristalliner Phase mit Hilfe des Programmpakets CRYSTAL06 konnte eine Zuordnung der Ramanmoden ausgewählter Verbindungen getroffen werden. Diese belegen im Vergleich zu freiem P_4Q_3 ($Q = S, Se$) relativ große Verschiebungen der Schwingungsmoden, an denen die Kupfer-kordinierten Phosphoratomate beteiligt sind. Die Zuverlässigkeit der neuen Methode wurde am Beispiel der Ramanverschiebungen von P_4S_3 überprüft. DFT-Rechnungen in kondensierter Phase liegen signifikant näher an experimentell bestimmten Werten als Ergebnisse aus Modellen in Gasphase. Die Elektronenbesetzung des Valenz-3s-Orbitals der apicalen Phosphoratomate wurde berechnet und mit deren chemischer Verschiebung aus den ^{31}P -MAS-NMR-Spektren verglichen.

Ergänzend zu den Untersuchungen in Lösung wurden durch thermische Umsetzung ausgewählter Verbindungen teils neue Festkörperphasen dargestellt. So lagerte sich $1D-(P_4S_3)(CuI)$ bei 205 °C in $3D-(P_4S_3)(CuI)_3$ unter P_4S_3 -Freisetzung um, wobei die Reaktion stöchiometrisch erfolgte. Tempern von $(P_3S_3)(CuI)_3$ bei 371 °C führte zu den bereits bekannten Verbindungen Cu_6PS_5I und Cu_3PS_3 . $(P_4Se_3)(CuCl)$ (**4**) reagierte bei 230 °C zu $3D-(P_4Se_3)_2(CuCl)_3$ (**10**), welches aus Lösung nicht erhalten werden konnte. Aus $(P_4Se_3)_2(CuBr)_3$ (**5**) bildeten sich röntgenamorphe Produkte, deren ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum dem von Cu_6PS_5I und Cu_3PS_3 ähnelt.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit beschäftigt sich mit dem Einbau von N- und P-Donorliganden in Koordinationsverbindungen aus P_4S_3 und Kupfer(I)-Halogeniden in Anlehnung an die Synthese von Metall-organischen Gerüstverbindungen, die aus anorganischen SBUs und organischen Linkern aufgebaut sind. Zunächst konnte bei Verwendung von Diazin und $CuCl$ das Hybridpolymer $(P_4S_3)_2(C_4H_4N_2)(CuCl)_4$ (**11**) synthetisiert werden. Darin werden aus P_4S_3 und $(CuCl)_n$ -Ketten aufgebaute

zweidimensionale Schichten durch $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ -Moleküle zu dreidimensionalen Netzwerken verlinkt (Abb. 58).

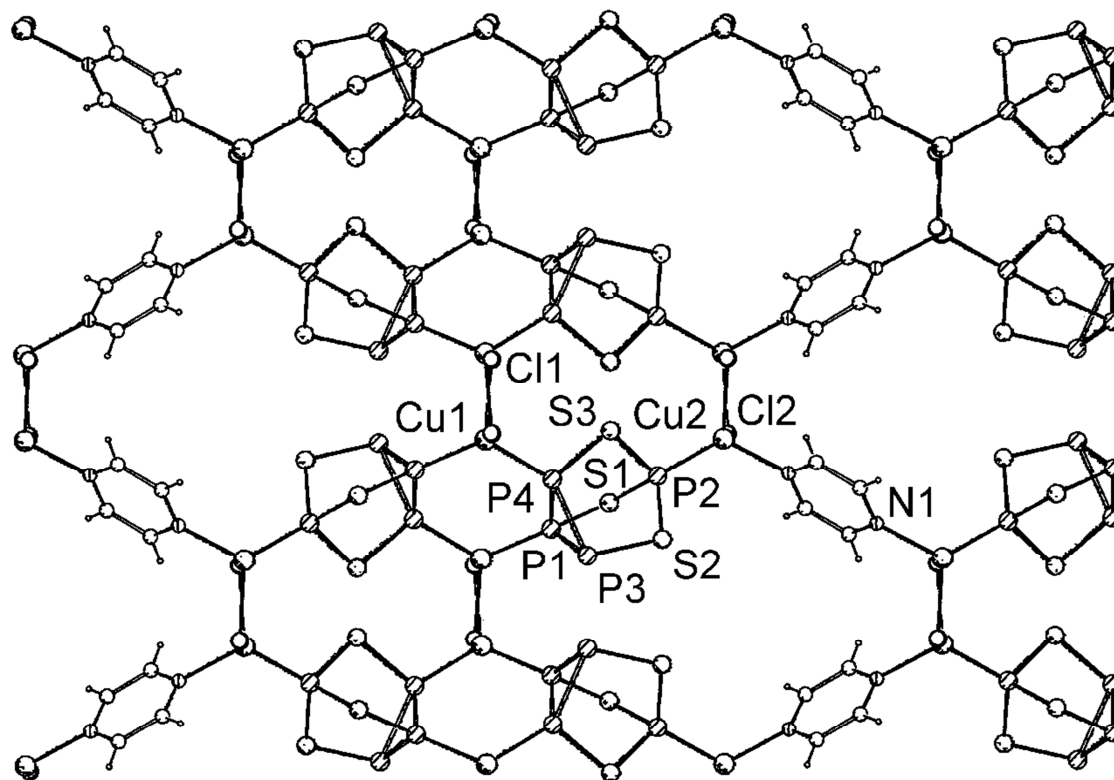


Abb. 58. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{P}_4\text{S}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CuCl})_4$ (**11**). Eingelagerte Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt, von den fehlgeordneten Diazin-Molekülen ist nur jeweils eines gezeigt. Blickrichtung entlang der kristallographischen c -Achse.

Die Reaktion von P_4S_3 /Diazin mit CuBr liefert unter anderem die Verbindung $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CuBr})_3 \cdot 0.5 \text{C}_7\text{H}_8$ (**13**). Diese enthält ein für Kupfer(I)-Halogenide bislang einzigartiges CuX -Teilgerüst, in dem durch Cu_2Br_2 -Vierringe kondensierte zwölfgliedrige Kupfer(I)-bromid-Ringe durch P_4S_3 -Moleküle transannular überspannt werden (Abb. 59). Ein zweiter P_4S_3 -Käfig je Zwölfring in Gegenrichtung und zwei Diazinmoleküle als Brückenliganden bilden einen Hohlraum von ca. 270 \AA^3 . Es bilden sich zweidimensionale $(\text{CuBr})_n$ -Schichten, die durch weiteres $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ miteinander verknüpft werden, so dass Hohlräume mit einem Querschnitt von etwa 13 \AA entstehen.

Diese ziehen sich entlang der kristallographischen *b*-Achse durch das gesamte Netzwerk und sind durch Toluol-Moleküle besetzt.

Mit den Netzwerken **11** und **13** konnten Verbindungen dargestellt werden, die sich strukturell in die Gruppe der Metall-organischen Gerüstverbindungen einordnen lassen. In beiden Polymeren werden aus den anorganischen Bausteinen CuX (X = Cl, Br) und P₄S₃ aufgebaute Cluster durch organische Diazin-Liganden zu dreidimensionalen Strukturen verknüpft. Es resultieren Hohlräume, die sich durch die Netzwerke ziehen und in beiden Fällen von Lösungsmittelmolekülen besetzt sind.

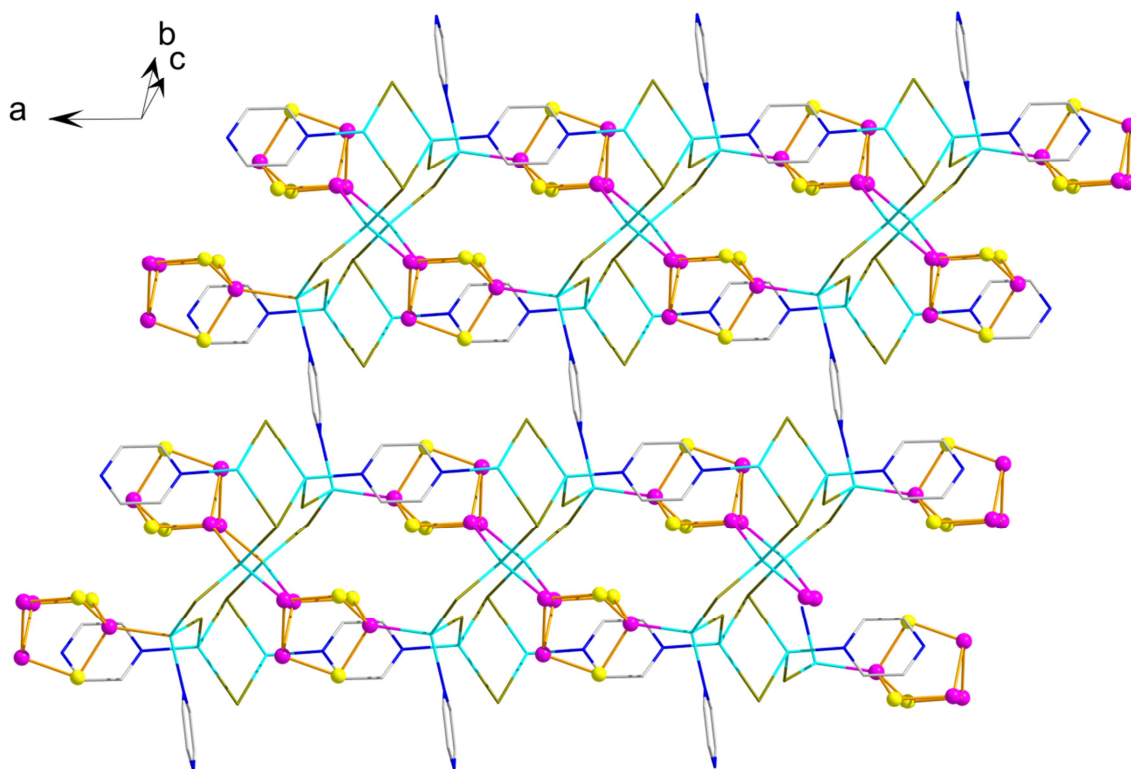


Abb. 59. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (P₄S₃)(C₄H₄N₂)(CuBr)₃·0.5 C₇H₈ (**13**). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Farbzordnung: Cu türkis, Br dunkelgrün, P violett, N blau, C grau.

Um das Potential von P₄S₃ neben Kupfer(I)-Halogeniden und organischen Linkern zum Aufbau von MOFs weiter auszubauen, wurden Phosphine in den Synthesen eingesetzt. Bei Verwendung von Triethylphosphin wurden die monomeren Komplexe von [(P₄S₃)(CuX)(P{C₂H₅}₃)₂] (X = Cl: **14**, Br: **15**, Cl: **16**) erhalten, bei denen P₄S₃ und

zwei Triethylphosphin-Liganden an CuX (X = Cl, Br, I) koordiniert sind (Abb. 60). Ihre Darstellung gelang selektiv und in guten Ausbeuten. In den Röntgenstrukturanalysen konnte nahezu kein Einfluss der einzelnen Halogenide auf Bindungslängen und -winkel festgestellt werden. Dieser Trend setzt sich in den aufgenommenen ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren bezüglich der chemischen Verschiebungen fort.

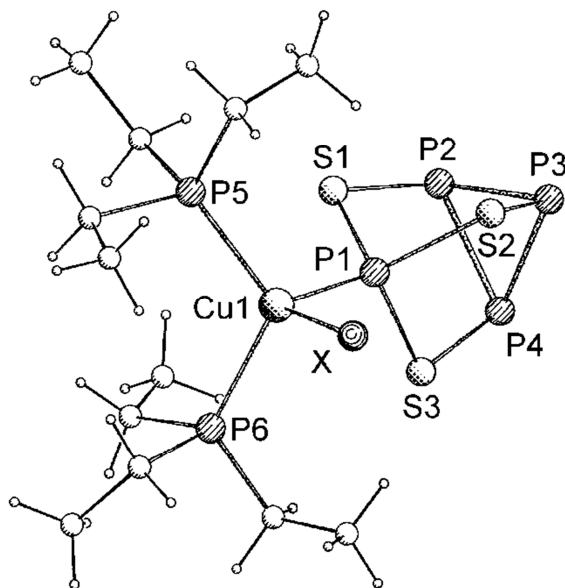


Abb. 60. Molekülstruktur von $[(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuX})(\text{P}\{\text{C}_2\text{H}_5\}_3)_2]$ (X = Cl: **14**, Br: **15**, Cl: **16**).

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde der zweizählige Ligand 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) neben P_4S_3 als Baustein verwendet. Durch Reaktion mit CuCl konnte 1D-(dppe)(CH₃CN)(CuCl) (**19**) dargestellt werden, dessen Struktur aus Strängen mit abwechselnd planaren Cu_2Cl_2 -Vierringen und verbrückenden dppe-Molekülen aufgebaut wird. An je ein Kupferatom eines Vierrings koordiniert ein Acetonitril-Ligand, so dass eine mehrdimensionale Ausbreitung des Netzwerks nicht erfolgt. P_4S_3 -Käfige wurden in dieses Polymer nicht eingebunden. Hinweise auf eine Metall-organische Gerüstverbindung aus P_4S_3 , dppe und CuCl wurden durch Einkristallstrukturanalyse zwar gefunden, konnten jedoch bislang nicht näher untersucht werden. Mit CuBr bzw. CuI bilden sich die Polymere $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{dppe})(\text{CuBr})_2$ (**20**) und $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{dppe})(\text{CuI})_2$ (**21**). Wie bei **19** bilden sich Stränge aus abwechselnd planaren CuX-Vierringen (X = Br, I) und dppe-Molekülen (Abb. 61). Die trans-Koordination

von P_4S_3 an Kupfer führt zum Aufbau von 2D-Netzwerken. Durch die Änderung des Lösungsmittels von CH_2Cl_2 (vgl. **21**) zu Toluol (Schema 4) gelang die Synthese von 1D- $(P_4S_3)(dppe)(CuI)$ (**22**). In dieser Struktur werden planare Cu_2I_2 -Vierringe, an die je zwei P_4S_3 -Liganden über deren apicale P-Atome koordiniert sind, durch dppe-Moleküle verbrückt. Laut ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie gelang die Darstellung selektiv.

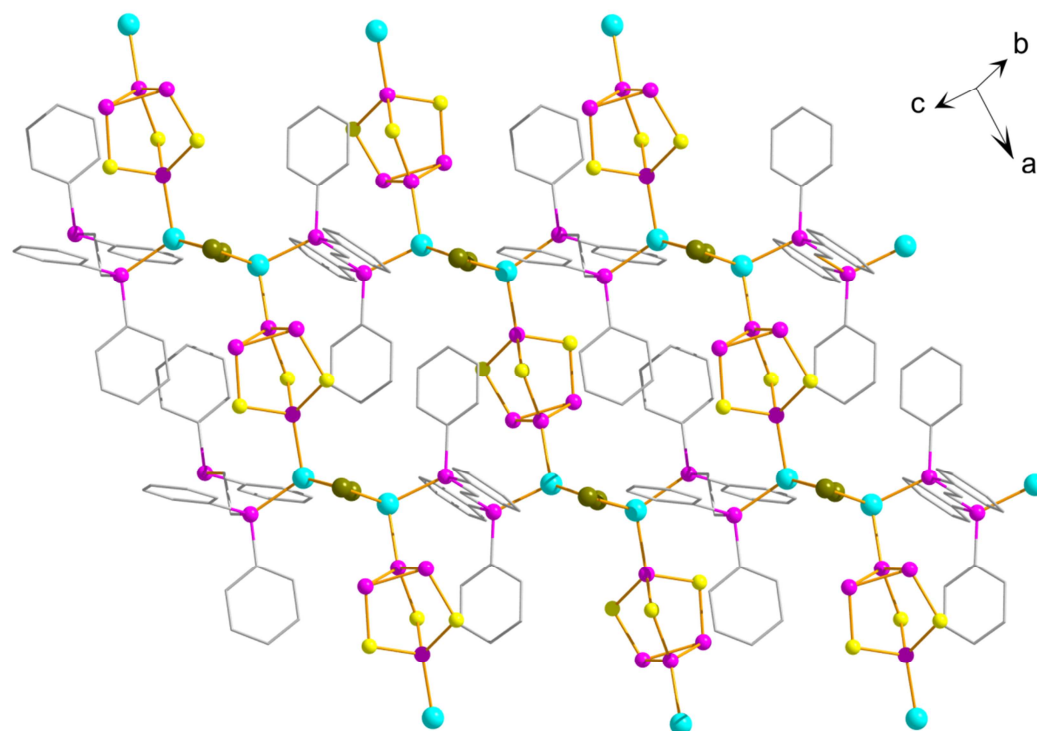


Abb. 61. Ausschnitt aus der zweidimensionalen Kristallstruktur von $(P_4S_3)(dppe)(CuX)_2$ ($X = Br$, **20** und I , **21**). Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Farbzuordnung: Cu türkis, Schwefel gelb, P violett, C grau, X grün.

Abschließend sollten orientierende Versuche zur Darstellung von Hybridpolymeren unter Verwendung von P_n -Ligandkomplexen unternommen werden. Während Diffusionsexperimente unter Einsatz der Komplexe $[Cp^0Mo(CO)_2P_3]$ ($Cp^0 = C_5Me_2^tBuH_2$) bzw. $[Cp^*_2Mo_2(CO)_4P_2]$ ($Cp^* = C_5Me_5$) nur bereits bekannte P_4S_3/CuI -Polymere lieferten, verliefen die Reaktionen bei Verwendung von Cp^*FeP_5 relativ komplex.

Darüber hinaus führte der Einsatz von Cp^*FeP_5 in Diffusionsexperimenten von P_4S_3 in Toluol und CuX ($X = Cl, I$) in Acetonitril zu dem sphärischen Aggregat

$[\text{P}_4\text{S}_3@ \{(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_{12}(\text{CuCl})_{20}\}]$ (**23**) (Abb. 63). P_4S_3 dürfte dabei als Templat für die Bildung der äußeren Hülle verantwortlich sein, da es im Molekülinneren unter anderem kristallographisch nachgewiesen wurde.

Mit Kupfer(I)-iodid bildet sich ein Produktgemisch, in dem das Koordinationspolymer $[(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)(\text{CuI})]$ (**24**) identifiziert werden konnte, wobei planare Cu_2I_2 -Vierringe $[\text{Cp}^*\text{FeP}_5]$ -Moleküle über die 1,3-Positionen der P_5 -Ringe zu eindimensionalen Strängen verknüpfen. Daneben fand sich das zu **23** isostrukturelle sphärische Aggregat $[\text{P}_4\text{S}_3@ \{(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_{12}(\text{CuI})_{20}\}]$ (**26**). Durch ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie konnten Hinweise auf die Umhüllung von P_4S_3 gefunden werden, wobei die chemische Verschiebung der basalen Phosphoratome des eingeschlossenen Käfigmoleküls zu höherem Feld verschoben ist.

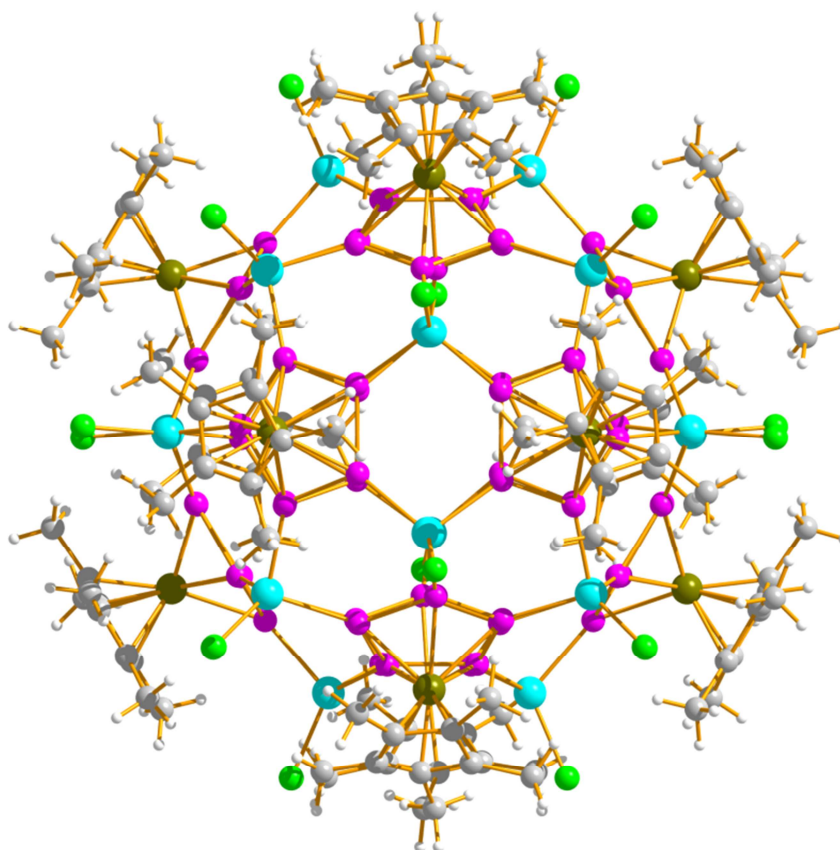


Abb. 63. Festkörperstruktur von $[\text{P}_4\text{S}_3@ \{(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_{12}(\text{CuCl})_{20}\}]$ (**23**). Blickrichtung entlang der kristallographischen a -Achse. Das umhüllte P_4S_3 -Molekül wurde zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Farbzuzuordnung: Fe grün, Cu türkis, Cl grün, P violett, C grau H weiß.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich sowohl P_4S_3 - als auch P_4Se_3 -Käfigmoleküle als äußerst flexible Koordinationspartner gegenüber Kupfer(I)-Halogenid-Teilstrukturen erweisen. Durch Einsatz weiterer verknüpfender Liganden wie Stickstoffbasen und Phosphinen können die polymeren Netzwerke zusätzlich modifiziert werden. Obwohl es zu Konkurrenzreaktionen zwischen CuX ($X = Cl, Br, I$) und P_4S_3 bzw. den eingesetzten organischen Linkern kommt, konnten dennoch Hybrid-Polymere zum Teil rein dargestellt werden. Da eine Vielzahl an organischen P- bzw. N-Donorverbindungen bekannt sind, die sich für eine Verwendung als Baustein in den beschriebenen Diffusionsexperimenten eignen, könnte dies zu neuen Metall-organischen Gerüstverbindungen führen. Abschließend konnte exemplarisch gezeigt werden, dass P_n -Ligandkomplexe in Kombination mit P_4S_3 und Kupfer(I)-Halogeniden ein gewisses Potential zur Bildung von Hybridpolymeren besitzen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] J. C. Bailar, *Prep. Inorg. React.* **1964**, *1*, 1.
- [2] B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2001**, *291*, 1021.
- [3] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3.
- [4] S. Kaskel, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1019.
- [5] S. Henke, R. A. Fischer, *Nachrichten aus der Chemie* **2010**, *6*, 634.
- [6] S. Bourrelly, B. Moulin, A. Rivera, G. Maurin, S. Devautour-Vino, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, A. Vimont, G. Clet, M. Daturi, J. C. Lavalley, S. Loera-Serna, R. Denoyel, P. L. Llewellyn, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9488.
- [7] J. R. Li, Y. Tao, Q. Yu, X. H. Bu, H. Sakamoto, S. Kitagawa, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2771.
- [8] Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16675.
- [9] X. Lin, A. J. Blake, C. Wilson, X. Z. Sun, N. R. Champness, M. W. George, P. Hubberstey, R. Mokaya, M. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10745.
- [10] X. Lin, I. Telepeni, A. J. Blake, A. Dailly, C. M. Brown, J. M. Simmons, M. Zoppi, G. S. Walker, K. M. Thomas, T. J. Mays, P. Hubberstey, N. R. Champness, M. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2159.
- [11] A. M. Shultz, O. K. Farha, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4204.
- [12] Y. Hwang, D. Y. Hong, J. S. Chang, S. Jhung, Y. K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4212.
- [13] R. Langer, L. Wunsche, D. Fenske, O. Fuhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2488.
- [14] B. Chen, L. Wang, Y. Xiao, F. R. Fronczek, M. Xue, Y. Cui, G. Qian, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 508.
- [15] B. D. Chandler, J. O. Yu, D. T. Cramb, G. K. H. Shimizu, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4467.
- [16] W. Ouellette, A. V. Prosvirin, K. R. Whitenack, K. Dunbar, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2174.
- [17] Q.-F. Zhang, Z. Yu, A. Rothenberger, D. Fenske, W.-H. Leung, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1568.
- [18] P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6774.
- [19] E. Freudenthaler, A. Pfitzner, *Solid State Ionics* **1997**, *101-103*, 1053.
- [20] M. K. Ehlert, S. J. Rettig, A. Storr, R. C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* **1989**, *67*, 1970.

-
- [21] L. Chen, L. K. Thompson, J. N. Bridson, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2709.
- [22] A. Escuer, M. Font-Bardia, E. Penalba, X. Solans, R. Vicente, *Polyhedron* **1998**, *18*, 211.
- [23] Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, O. Kahn†, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 307.
- [24] E. Colacio, R. Kivekäs, F. Lloret, M. Sundberg, J. Suarez-Varela, M. Bardaji, A. Laguna, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5141.
- [25] L. Ping, W. Yao-Yu, L. Dong-Sheng, L. Xin-Jun, G. Song, S. Qi-Zhen, *Chin. J. of Chem.* **2005**, *23*, 204.
- [26] M. Munakata, J. Han, M. Maekawa, Y. Suenaga, T. Kuroda-Sowa, A. Nabei, H. Ebisu, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2792.
- [27] H. Chowdhury, S. H. Rahaman, R. Ghosh, S. K. Sarkar, H.-K. Fun, B. K. Ghosh, *J. Mol. Struct.* **2007**, *826*, 170.
- [28] W. He, B. Wang, X. Bai, *Trans. Met. Chem.* **2008**, *33*, 399.
- [29] J.-H. Yu, Z.-L. Lü, J.-Q. Xu, H.-Y. Bie, J. Lu, X. Zhang, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 940.
- [30] E. W. Ainscough, A. M. Brodie, A. K. Burrell, G. H. Freeman, G. B. Jameson, G. A. Bowmaker, J. V. Hanna, P. C. Healy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 144.
- [31] E. Cariati, D. Roberto, R. Ugo, P. C. Ford, S. Galli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4077.
- [32] Y. Niu, Z. Li, Y. Song, M. Tang, B. Wu, X. Xin, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 4003.
- [33] X.-F. Huang, Y.-H. Li, Q. Wu, Q. Ye, R.-G. Xiong, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2097.
- [34] Q.-F. Xu, Q.-X. Zhou, J.-M. Lu, X.-W. Xia, L.-H. Wang, Y. Zhang, *Polyhedron* **2007**, *26*, 4849.
- [35] A. J. Blake, N. R. Brooks, N. R. Champness, L. R. Hanton, P. Hubberstey, M. Schroder, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 2351.
- [36] I. D. Brown, J. D. Dunitz, *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 480.
- [37] E. D. Leser, B. C. Noll, R. D. Sommer, *Polyhedron* **2010**, *29*, 2053.
- [38] E. V. Lider, A. S. Potapov, E. V. Peresypkina, A. I. Smolentsev, V. N. Ikorskii, A. I. Khlebnikov, L. G. Lavrenova, *J. Struct. Chem.* **2007**, *48*, 500.
- [39] R. Kruszynski, A. Trzesowska-Kruszynska, P. Majewski, E. Lukaszewicz, K. Majewska, T. Sieranski, B. Lewinski, *J. Mol. Struct.* **2010**, *970*, 79.
- [40] M. Indrani, R. Ramasubramanian, F. R. Fronczek, N. Y. Vasanthacharya, S. Kumaresan, *J. Mol. Struct.* **2009**, *931*, 35.
- [41] X.-M. Zhang, Y.-Q. Wang, E.-Q. Gao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1249.
- [42] A. Biegerl, E. Brunner, C. Gröger, M. Scheer, J. Wachter, M. Zabel, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9270.

-
- [43] G. Balázs, A. Biegerl, C. Gröger, J. Wachter, R. Weihrich, M. Zabel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1231.
- [44] A. W. Cordes, R. D. Joyner, R. D. Shores, E. D. Dill, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 132.
- [45] R. Jefferson, H. F. Klein, J. F. Nixon, *Chem. Commun.* **1969**, 536.
- [46] M. di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, 373.
- [47] M. di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2196.
- [48] J. G. Riess, *ACS Symp. Ser.* **1983**, 232, 17.
- [49] E. Guidoboni, I. de los Rios, A. Ienco, L. Marvelli, C. Mealli, A. Romerosa, R. Rossi, M. Peruzzini, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 659.
- [50] M. di Vaira, I. de los Rios, F. Mani, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 293.
- [51] I. de los Rios, F. Mani, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 164.
- [52] P. Barbaro, M. di Vaira, M. Peruzzini, S. S. Constantini, P. Stoppioni, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6682.
- [53] A. Adolf, M. Gonsior, I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7111.
- [54] I. Raabe, S. Antonijevic, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7510.
- [55] W. F. Ibanez, M. G. Gonzalez, C. E. Clavijo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 432, 253.
- [56] S. Reiser, G. Brunklaus, J. H. Hong, J. C. C. Chan, H. Eckert, A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4228.
- [57] A. Pfitzner, S. Reiser, H.-J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2196.
- [58] A. Pfitzner, S. Reiser, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2451.
- [59] A. Biegerl, Diplomarbeit, Universität Regensburg **2007**.
- [60] G. Brunklaus, J. C. C. Chan, H. Eckert, S. Reiser, T. Nilges, A. Pfitzner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3768.
- [61] A. J. Blake, N. R. Brooks, N. R. Champness, P. A. Cooke, A. M. Deveson, D. Fenske, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schroeder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2103.
- [62] P. C. Healy, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 971.
- [63] L. Chen, L. K. Thompson, S. S. Tandon, J. N. Bridson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4063.
- [64] G. Kickelbick, D. Rutzinger, T. Gallauner, *Monatsh. Chem.* **2002**, *133*, 1157.
- [65] C. Näther, I. Jeß, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 1133.
- [66] P. M. Graham, R. D. Pike, M. Sabat, R. D. Bailey, W. T. Pennington, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5121.
- [67] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calve, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70.
- [68] C. Näther, I. Jeß, *J. Solid State Chem.* **2002**, *169*, 103.
- [69] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, deGryter, **1985**.

-
- [70] C. Gröger, Dissertation, Universität Regensburg **2008**.
- [71] M. F. Bräu, A. Pfitzner, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4576.
- [72] M. F. Bräu, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 935.
- [73] P. Schwarz, J. Wachter, M. Zabel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *35*, 5460.
- [74] J. D. Head, K. A. R. Mitchell, L. Noodleman, N. L. Paddock, *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* **1977**, *55*, 669.
- [75] R. K. Hocking, R. J. Deeth, T. W. Hambley, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8238.
- [76] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, D. A. R., M. Llunell, *CRYSTAL06, user's guide*, Torino, **2006**.
- [77] M. Meier, R. Weihrich, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *461*, 38.
- [78] C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V. R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1873.
- [79] T. K. Chattopadhyay, W. May, H. G. von Schnering, G. S. Pawley, *Z. Kristallogr.* **1983**, *165*, 47.
- [80] J. O. Jensen, D. Zeroka, A. Banerjee, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2000**, *505*, 31.
- [81] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>
- [82] J. R. Rollo, G. R. Burns, W. T. Robinson, R. J. H. Clark, H. M. Dawes, M. B. Hursthouse, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2889.
- [83] M. Ystenes, F. Menzel, W. Brockner, *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **1994**, *50*, 225.
- [84] C. Fonseca Guerra, J. W. Handgraaf, E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 189.
- [85] A. Pfitzner, T. Nilges, H.-J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 201.
- [86] T. Nilges, A. Pfitzner, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 281.
- [87] A. Pfitzner, S. Reiser, *Z. Kristallogr.* **2002**, *217*, 51.
- [88] N. S. Persky, J. M. Chow, K. A. Poschmann, N. N. Lacuesta, S. L. Stoll, S. G. Bott, S. Obrey, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 29.
- [89] C. Näther, I. Jeß, *Monatsh. Chem.* **2001**, *132*, 897.
- [90] C. Näther, I. Jeß, J. Greve, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1017.
- [91] A. Biegerl, C. Gröger, H.-R. Kalbitzer, J. Wachter, M. Zabel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 770.
- [92] P. Schulte, G. Groeger, U. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 679.
- [93] P. Comba, C. Katsichtis, B. Nuber, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 777.
- [94] O. Fuhr, L. Fernandez-Recio, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2306.
- [95] M. R. Churchill, K. L. Kalra, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1899.

- [96] M. Scheer, L. J. Gregoriades, M. Zabel, M. Sierka, L. Zhang, H. Eckert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 2775.
- [97] L. Gregoriades, B. Wegley, M. Sierka, E. Brunner, C. Groeger, E. V. Peresypkina, A. Virovets, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. – Asian J.* **2009**, 4, 1578.
- [98] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1808.
- [99] M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. Virovets, E. V. Peresypkina, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5148.
- [100] M. Pronold, Dissertation, Universität Regensburg **2010**.
- [101] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 358.
- [102] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 59.
- [103] A. R. Kudinov, D. A. Loginov, Z. A. Starikova, P. V. Petrovskii, M. Corsini, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3018.
- [104] R. K. Harris, P. J. Wilkes, P. T. Wood, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 809.
- [105] H. Eckert, C. S. Liang, G. D. Stucky, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 452.
- [106] M. Scheer, *Dalton Trans.* **2008**, 4372.
- [107] A. Schindler, Dissertation, Universität Regensburg **2010**.
- [108] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele, (Ed.: G. Brauer), Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, p. 1799.
- [109] Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2000**.
- [110] M. D. Towler, M. Causa, A. Zupan, *Comput. Phys. Commun.* **1996**, 98, 181.
- [111] F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. Lopez Gejo, R. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 888.
- [112] *Crystal basis set library*: http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/Ptable.html.
- [113] W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 3608.
- [114] A. Stock, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1910**, 43, 150.

9 Anhang

9.1 Verbindungsverzeichnis

	Summenformel	Datensatz ^{a)}
1	$(\text{P}_4\text{S}_3)_3(\text{CuBr})_7$	BA15126
2	$(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuBr})_3$	BA4122
3	$(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuBr})$	BA1622
4	$(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuCl})$	BA1831
5	$(\text{P}_4\text{Se}_3)_2(\text{CuBr})_3$	BA1821
6	$(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuI})$	BA1811
7	$(\text{P}_4\text{Se}_3)_2(\text{CuI})_3$	BA1813
8	$(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuI}) \cdot \text{P}_4\text{Se}_3$	BA2711
9	$(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuI})_3$	BA4111
10	$(\text{P}_4\text{Se}_3)_2(\text{CuCl})_3$	therm230
11	$(\text{P}_4\text{S}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CuCl})_4$	BA60118p
12	$(\text{P}_4\text{S}_3)_2(\text{CuBr})_2$	BA2441
13	$(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CuBr})_3, 0.5(\text{C}_7\text{H}_8)$	BA6011
14	$[(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2]$	BA5916
15	$[(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuBr})\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2]$	BA59111
16	$[(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2]$	BA5917
17	$[(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuCl})\{\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)_2\}_2]$	
18	$[(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\}_2]$	
19	$(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CuCl})$	BA5831a
20	$(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2)(\text{CuBr})_2$	BA5841
21	$(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2)(\text{CuI})_2$	BA5816
22	$(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2)(\text{CuI})$	BA5822hg
23	$[\text{P}_4\text{S}_3@ \{(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_{12}(\text{CuCl})_{20}\}]$	BA4331
24	$(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)(\text{CuI})$	BA4313
25	$(\text{P}_4\text{S}_3)_4(\text{CuI})_4$	BA4311gelb
26	$[\text{P}_4\text{S}_3@ (\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_{12}(\text{CuI})_{20}]$	

^{a)} Bezeichnung des Datensatzes im Archiv der Zentralen Analytik der Universität Regensburg.

9.2 Kristallographische Daten

Tabelle 30. Kristallographische Daten von $(\text{P}_4\text{S}_3)_3(\text{CuBr})_7$ (**1**) und $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuBr})_3$ (**2**).

	1	2
Summenformel	$\text{Br}_7\text{Cu}_7\text{P}_{12}\text{S}_9$	$\text{Br}_3\text{Cu}_3\text{P}_4\text{S}_3$
Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	1664.42	650.44
Kristallgröße [mm^3]	$0.21\times 0.01\times 0.01$	$0.10\times 0.10\times 0.02$
Kristallsystem	hexagonal	orthorhombisch
Raumgruppe	$P63mc$	$Pnma$
a [\AA]	16.772(2)	18.660(1)
b [\AA]	16.772(2)	9.801(1)
c [\AA]	6.355(2)	6.556(1)
V [\AA^3]	1548.2(3)	1198.9(1)
Z	2	4
ρ_{ber} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	3.570	3.604
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	27.410	27.438
λ [$\text{Cu}_{K\alpha}$, \AA]	1.54184	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra	Oxf. Diff. Gemini Ultra
T [K]	123	123
Messbereich	$3.04<\Theta<66.73$	$4.74<\Theta<62.26$
Gemessene Reflexe	3933	8855
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	817	870
Parameter	67	67
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Durchlässigkeit	1.000/0.3758	1.0000/0.2009
Restelektronendichte [$\text{e}/\text{\AA}^3$]	0.625/-0.615	1.981/-1.154
R_1 , wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.020, 0.050	0.042, 0.106
R_1 , wR_2 (alle Daten)	0.022, 0.051	0.047, 0.112

Tabelle 31. Kristallographische Daten von $(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuCl})$ (**4**) und $(\text{P}_4\text{Se}_3)_2(\text{CuBr})_3$ (**5**).

	4	5
Summenformel	$\text{ClCuP}_4\text{Se}_3$	$\text{Br}_3\text{Cu}_3\text{P}_8\text{Se}_6$
Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	459.76	1151.87
Kristallgröße [mm^3]	$0.18\times 0.04\times 0.01$	$0.16\times 0.08\times 0.03$
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Pnma$
a [\AA]	12.351(1)	6.447(1)
b [\AA]	11.148(1)	27.289(1)
c [\AA]	6.367(1)	11.331(1)
β [$^\circ$]	100.9(1)	
V [\AA^3]	860.7(1)	1993.6(1)
Z	4	4
ρ_{ber} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	3.548	3.838
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	27.293	29.264
λ [$\text{CuK}\alpha$, \AA]	1.54184	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra	Oxf. Diff. Gemini Ultra
T [K]	123	123
Messbereich	$5.39<\Theta<62.24$	$3.24<\Theta<62.14$
Gemessene Reflexe	7603	12693
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	1109	1427
Parameter	82	94
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Durchlässigkeit	1.0000/0.5589	1.0000/0.0430
Restelektronendichte [$\text{e}/\text{\AA}^3$]	2.573/-2.106	0.884/-0.992
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.055, 0.148	0.027, 0.064
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.063, 0.156	0.032, 0.066

Tabelle 32. Kristallographische Daten für $(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuI})$ (**6**) und $(\text{P}_4\text{Se}_3)_2(\text{CuI})_3$ (**7**).

	6	7
Summenformel	CuIP_4Se_3	$\text{Cu}_3\text{I}_3\text{P}_8\text{Se}_6$
Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	551.21	1292.87
Kristallgröße [mm^3]	$0.16\times 0.03\times 0.01$	$0.06\times 0.05\times 0.02$
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Cmca</i>	<i>Pnma</i>
a [Å]	7.728(1)	7.815(1)
b [Å]	22.618(1)	27.491(1)
c [Å]	10.502(1)	9.767(1)
V [Å ³]	1835.8(2)	2098.3(1)
Z	8	4
ρ_{ber} [g cm^{-3}]	3.989	4.093
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	49.327	55.770
λ [$\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$, Å]	1.54184	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra	Oxf. Diff. Gemini Ultra
T [K]	293	123
Messbereich	$3.91<\Theta<51.97$	$4.81<\Theta<62.18$
Gemessene Reflexe	5715	4624
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	440	1398
Parameter	48	194
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Durchlässigkeit	1.0000/0.0736	1.0000/0.2952
Restelektronendichte [$\text{e}/\text{\AA}^3$]	1.042/-1.058	2.673/-1.188
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.045, 0.111	0.035, 0.084
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.061, 0.123	0.042/0.088

Tabelle 33. Kristallographische Daten von $(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuI}) \cdot \text{P}_4\text{Se}_3$ (**8**) und $(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuI})_3$ (**9**).

	8	9
Summenformel	CuIP_8Se_6	$\text{Cu}_3\text{I}_3\text{P}_4\text{Se}_3$
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	911.97	932.11
Kristallgröße [mm^3]	$0.13 \times 0.04 \times 0.01$	$0.08 \times 0.04 \times 0.03$
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$Pnma$
a [\AA]	7.474(1)	19.452(1)
b [\AA]	9.809(1)	10.138(1)
c [\AA]	12.804(1)	7.022(1)
α [$^\circ$]	87.1(1)	
β [$^\circ$]	73.0(1)	
γ [$^\circ$]	68.2(1)	
V [\AA^3]	831.8(2)	1384.8(1)
Z	2	4
ρ_{ber} [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	3.641	4.471
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	38.552	70.921
λ [$\text{CuK}\alpha$, \AA]	1.54184	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra	Oxf. Diff. Gemini Ultra
T [K]	123	123
Messbereich	$3.62 < \Theta < 66.53$	$4.55 < \Theta < 66.46$
Gemessene Reflexe	6448	3705
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2668	1101
Parameter	145	67
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch
Durchlässigkeit	1.0000/0.1437	1.0000/0.5277
Restelektronendichte [$\text{e}/\text{\AA}^3$]	1.262/-1.071	1.463/-1.502
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.032, 0.083	0.030, 0.077
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.035/0.085	0.035, 0.079

Tabelle 34. Kristallographische Daten von $(\text{P}_4\text{Se}_3)_2(\text{CuCl})_3$ (**10**) und $(\text{P}_4\text{S}_3)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CuCl})_4$ (**11**).

	10	11
Summenformel	$\text{Cl}_3\text{Cu}_3\text{P}_8\text{Se}_6$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{NP}_4\text{S}_3$
Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	1018.52	458.14
Kristallgröße [mm^3]	$0.18\times 0.06\times 0.01$	$0.15\times 0.11\times 0.06$
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	6.338(1)	19.090(1)
<i>b</i> [Å]	27.162(1)	11.122(1)
<i>c</i> [Å]	11.170(1)	6.175(1)
β [°]		94.1(1)
<i>V</i> [Å ³]	1922.9(2)	1307.8(2)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{ber} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	3.518	2.327
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	26.870	16.579
λ [$\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$, Å]	1.54184	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. SuperNova	Oxf. Diff. SuperNova
<i>T</i> [K]	123	123
Messbereich	$3.25<\Theta<69.47$	$4.60<\Theta<73.07$
Gemessene Reflexe	6985	5015
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	1461	2373
Parameter	94	128
Absorptionskorrektur	analytisch	analytisch
Durchlässigkeit	0.698/0.115	0.478/0.228
Restelektronendichte [$\text{e}/\text{\AA}^3$]	0.529/-0.466	0.401/-0.532
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ ($I > 2\sigma$)	0.022, 0.055	0.027, 0.070
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.023/0.057	0.030, 0.072

Tabelle 35. Kristallographische Daten von $(\text{P}_4\text{S}_3)_2(\text{CuBr})_2$ (**12**) und $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{CuBr})_3 \cdot 0.5 \text{ C}_7\text{H}_8$ (**13**).

	12	13
Summenformel	$\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{P}_8\text{S}_6$	$\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_3\text{Cu}_3\text{N}_2\text{P}_4\text{S}_3, 0.5 \text{ C}_7\text{H}_8$
Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	727.08	776.57
Kristallgröße [mm^3]	$0.25 \times 0.03 \times 0.01$	$0.16 \times 0.04 \times 0.02$
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [\AA]	6.310(1)	9.210(1)
b [\AA]	9.226(1)	9.288(1)
c [\AA]	15.505(1)	12.557(2))
α [$^\circ$]	99.6(1)	106.4(1)
β [$^\circ$]	97.7(1)	108.9(2)
γ [$^\circ$]	106.3(1)	94.9(1)
V [\AA^3]	838.6(1)	955.8(1)
Z	2	2
ρ_{ber} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2.880	2.698
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	22.753	17.423
λ [$\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$, \AA]	1.54178	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra	Oxf. Diff. SuperNova
T [K]	123	123
Messbereich	$5.11 < \Theta < 65.06$	$5.06 < \Theta < 70.86$
Gemessene Reflexe	6872	5991
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	2678	3085
Parameter	163	209
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	analytisch
Durchlässigkeit	0.796/0.094	0.734/0.225
Restelektronendichte [$\text{e}/\text{\AA}^3$]	1.180/-0.698	0.603/-0.683
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.025, 0.063	0.026, 0.067
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.027, 0.064	0.032/0.069

Tabelle 36. Kristallographische Daten von $[(P_4S_3)(CuX)(P\{C_2H_5\}_3)_2]$ (X = Cl: **14**, Br: **15**, Cl: **16**).

	14	15	16
Summenformel	$C_{12}H_{30}ClCuP_6S_3$	$C_{12}H_{30}BrCuP_6S_3$	$C_{12}H_{30}CuIP_6S_3$
Molmasse $[g \cdot mol^{-1}]$	555.39	599.81	646.80
Kristallgröße $[mm^3]$	$0.16 \times 0.08 \times 0.06$	$0.22 \times 0.15 \times 0.07$	$0.16 \times 0.07 \times 0.04$
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
a $[\text{\AA}]$	7.740(2)	7.698(1)	7.821(2)
b $[\text{\AA}]$	16.617(1)	16.470(1)	16.301(1)
c $[\text{\AA}]$	18.685(1)	19.141(1)	19.504(1)
V $[\text{\AA}^3]$	2403.3(1)	2426.6(2)	2486.6(1)
Z	4	4	4
ρ_{ber} $[g \cdot cm^{-3}]$	1.535	1.642	1.728
Absorptionskoeffizient $[mm^{-1}]$	8.488	9.323	16.964
λ $[Cu_{K\alpha}, \text{\AA}]$	1.54178	1.54178	1.54178
Instrument (Oxf. Diff.)	SuperNova	Gemini Ultra	SuperNova
T $[K]$	123	123	123
Messbereich	$3.56 < \Theta < 73.60$	$3.54 < \Theta < 72.75$	$3.53 < \Theta < 73.63$
Gemessene Reflexe	4555	4357	6348
Beobachtete Reflexe $[I > 2\sigma(I)]$	3785	3939	3830
Flack-Parameter	0.48(4)	0.37(4)	-0.016(5)
Parameter	318	250	318
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	analytisch
Durchlässigkeit	1.000/0.834	1.000/0.467	0.574/0.214
Restelektronendichte $[e/\text{\AA}^3]$	0.542/-0.316	0.542/-0.354	0.717/-0.582
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.033, 0.081	0.031, 0.076	0.027, 0.066
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.038, 0.084	0.035/0.082	0.031, 0.066

Tabelle 37. Kristallographische Daten von $(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CuCl})$ (**19**) und $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{P}_2)(\text{CuBr})_2$ (**20**).

	19	20
Summenformel	$\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{NP}_3$	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{P}_6\text{S}_3$
Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	836.64	905.38
Kristallgröße [mm^3]	$0.17\times 0.03\times 0.02$	$0.21\times 0.12\times 0.09$
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [\AA]	13.462(1)	9.684(1)
b [\AA]	13.575(1)	13.264(1)
c [\AA]	13.808(1)	14.070(1)
α [$^\circ$]	103.2(1)	66.4(1)
β [$^\circ$]	108.1(1)	83.4(1)
γ [$^\circ$]	111.2(1)	89.4(1)
V [\AA^3]	2062.4(2)	1643.2(2)
Z	2	2
ρ_{ber} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.347	1.830
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3.777	9.139
λ [$\text{CuK}\alpha$, \AA]	1.54184	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. SuperNova	Oxf. Diff. SuperNova
T [K]	173	295
Messbereich	$3.65<\Theta<62.18$	$3.64<\Theta<71.36$
Gemessene Reflexe	17518	17744
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5318	5658
Parameter	461	352
Absorptionskorrektur	analytisch	analytisch
Durchlässigkeit	0.924/0.688	0.596/0.364
Restelektronendichte [$\text{e}/\text{\AA}^3$]	0.818/-0.509	0.930/-0.710
R_1 , wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.032, 0.086	0.023/0.059
R_1 , wR_2 (alle Daten)	0.038, 0.088	0.025/0.060

Tabelle 38. Kristallographische Daten für 2D-(P₄S₃)(C₂₆H₂₄P₂)(CuI)₂ (**21**) und 1D-(P₄S₃)(C₂₆H₂₄P₂)(CuI) (**22**).

	21	22
Summenformel	C ₂₆ H ₂₄ Cu ₂ I ₂ P ₆ S ₃	C ₁₃ H ₁₂ CuIP ₅ S ₃
Molmasse [g·mol ⁻¹]	999.38	609.74
Kristallgröße [mm ³]	0.07×0.05×0.02	0.130.09×0.05
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1c$
<i>a</i> [Å]	9.722(1)	9.472(1)
<i>b</i> [Å]	13.355(1)	18.782(1)
<i>c</i> [Å]	14.177(1)	11.772(1)
α [°]	66.8(1)	
β [°]	82.5(1)	109.3(1)
γ [°]	88.0(1)	
<i>V</i> [Å ³]	1676.8(2)	1976.5(2)
<i>Z</i>	2	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.979	2.049
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	20.621	20.573
λ [Cu _{Kα} , Å]	1.54180	1.54178
Instrument	Oxf. Diff. SuperNova	Oxf. Diff. SuperNova
<i>T</i> [K]	123	123
Messbereich	3.42< Θ <73.16	4.62< Θ <69.14
Gemessene Reflexe	17506	9883
Beobachtete Reflexe [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	6051	3255
Parameter	352	208
Absorptionskorrektur	analytisch	analytisch
Durchlässigkeit	0.637/0.317	0.459/0.235
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.052/-0.784	0.330/-0.353
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ)	0.022, 0.055	0.019, 0.046
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.025, 0.056	0.022, 0.047

Tabelle 39. Kristallographische Daten für $[(P_4S_3)@(\text{Cp}^*\text{FeP}_5)_{12}(\text{CuCl})_{20}]$ (**23**).

23	
Summenformel	$\text{C}_{30}\text{Cl}_5\text{Cu}_5\text{Fe}_3\text{P}_{15}, 0.25 \text{ P}_4\text{S}_3$
Molmasse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	1547.21
Kristallgröße $[\text{mm}^3]$	$0.15\times 0.26\times 0.27$
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$Fm\bar{3}c$
a [Å]	41.695(1)
b [Å]	41.695(1)
c [Å]	41.695(1)
V [Å ³]	72484.6(2)
Z	32
ρ_{ber} $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	1.134
Absorptionskoeffizient $[\text{mm}^{-1}]$	9.001
λ $[\text{Cu}_{K\alpha}, \text{Å}]$	1.54184
Instrument	Oxf. Diff. Gemini Ultra
T [K]	123
Messbereich	$2.1 < \Theta < 62.0$
Gemessene Reflexe	41483
Beobachtete Reflexe $[I > 2\sigma(I)]$	2394
Parameter	54
Absorptionskorrektur	-
Durchlässigkeit	0.24/0.09
Restelektronendichte $[\text{e}/\text{Å}^3]$	2.29/-2.15
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma$)	0.264, 0.633

9.3 Atomauslenkungen der berechneten Ramanverschiebungen

Tabelle 40. Atomauslenkungen der Hauptschwingungsmoden von P_4S_3 .

$\nu(\text{cm}^{-1})$		211.35	269.81	335.46	412.59	422.26	480.85
P1	X	-0.0102	-0.0014	0.0099	0.0039	0.0209	0.0028
	Y	-0.0197	-0.0065	-0.0081	-0.0054	0.0067	-0.0005
	Z	0.0155	0.0066	-0.0139	0.0021	-0.0117	0.0000
P2	X	0.0340	0.0000	0.0154	-0.0071	0.0000	0.0000
	Y	0.0000	-0.0024	0.0000	0.0000	-0.0134	0.0008
	Z	0.0000	0.0083	0.0000	0.0000	0.0259	-0.0012
P3	X	-0.0010	0.0000	-0.0078	-0.0007	0.0000	0.0000
	Y	0.0000	-0.0110	0.0000	0.0000	-0.0019	0.0199
	Z	0.0000	0.0097	0.0000	0.0000	0.0005	0.0153
S1	X	0.0112	0.0233	-0.0123	0.0008	0.0012	0.0150
	Y	0.0145	0.0191	-0.0037	0.0008	0.0030	-0.0132
	Z	-0.0110	-0.0193	-0.0139	0.0022	0.0021	-0.0015
S2	X	-0.0242	0.0000	-0.0041	0.0008	0.0000	0.0000
	Y	0.0000	-0.0045	0.0000	0.0000	-0.0044	0.0062
	Z	0.0000	0.0139	0.0000	0.0000	-0.0069	-0.0122
P4	X	-0.0066	-0.0003	0.0084	0.0139	0.0044	-0.0014
	Y	0.0042	0.0005	-0.0076	0.0133	-0.0030	-0.0001
	Z	0.0062	0.0012	0.0097	0.0204	-0.0011	0.0015
P5	X	0.0026	0.0000	0.0122	-0.0230	0.0000	0.0000
	Y	0.0000	0.0004	0.0000	0.0000	0.0055	-0.0019
	Z	0.0000	-0.0007	0.0000	0.0000	0.0007	0.0024
P6	X	0.0044	0.0000	-0.0071	0.0016	0.0000	0.0000
	Y	0.0000	0.0029	0.0000	0.0000	-0.0005	-0.0038
	Z	0.0000	0.0041	0.0000	0.0000	0.0009	0.0106
S3	X	0.0048	0.0065	-0.0093	-0.0012	0.0020	-0.0062
	Y	-0.0083	-0.0073	-0.0097	0.0031	0.0013	-0.0002
	Z	-0.0004	-0.0038	0.0070	-0.0057	0.0000	-0.0065
S4	X	-0.0042	0.0000	-0.0028	-0.0015	0.0000	0.0000
	Y	0.0000	0.0039	0.0000	0.0000	-0.0021	0.0052
	Z	0.0000	-0.0002	0.0000	0.0000	0.0004	-0.0037

Tabelle 41. Atomauslenkungen der Hauptschwingungsmoden von $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})$.

$\nu(\text{cm}^{-1})$		209.93	278.05	328.43	346.23	418.79	449.55	475.70	495.98
I1	X	0.0007	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Y	0.0000	0.0003	0.0002	-0.0002	-0.0001	0.0000	-0.0002	0.0001
	Z	0.0000	-0.0011	-0.0003	0.0006	-0.0001	0.0000	0.0000	-0.0001
Cu1	X	-0.0029	0.0000	0.0072	-0.0043	0.0014	0.0000	-0.0003	-0.0003
	Y	0.0000	-0.0070	0.0000	0.0000	0.0000	0.0062	0.0000	0.0000
	Z	0.0000	-0.0006	0.0000	0.0000	0.0000	0.0023	0.0000	0.0000
S1	X	0.0111	0.0239	0.0117	-0.0180	0.0009	0.0021	0.0167	0.0029
	Y	-0.0109	-0.0031	-0.0089	0.0035	0.0006	0.0042	0.0146	0.0017
	Z	-0.0155	-0.0219	0.0107	-0.0136	0.0007	-0.0008	0.0040	0.0017
S2	X	-0.0199	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000
	Y	0.0000	-0.0023	0.0192	0.0016	-0.0052	0.0000	-0.0038	-0.0231
	Z	0.0000	0.0190	0.0082	0.0132	0.0060	0.0000	-0.0129	0.0204
P1	X	-0.0012	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0013	0.0000	0.0000
	Y	0.0000	0.0104	0.0051	-0.0276	-0.0041	0.0000	-0.0275	-0.0023
	Z	0.0000	0.0161	0.0096	0.0085	0.0036	0.0000	0.0041	-0.0190
P2	X	-0.0175	-0.0021	0.0082	-0.0058	-0.0197	-0.0150	0.0031	0.0056
	Y	0.0071	0.0073	-0.0195	0.0162	0.0012	-0.0210	0.0006	-0.0003
	Z	0.0250	0.0083	-0.0112	0.0010	0.0122	-0.0140	-0.0004	-0.0020
P33	X	0.0352	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0174	0.0000	0.0000
	Y	0.0000	-0.0036	0.0106	0.0028	0.0012	0.0000	0.0033	0.0225
	Z	0.0000	0.0139	-0.0184	0.0086	-0.0338	0.0000	0.0022	-0.0012

Tabelle 42. Atomauslenkungen der Hauptschwingungsmoden von $(\text{P}_4\text{S}_3)(\text{CuI})_3$.

$\nu(\text{cm}^{-1})$		215.66	258.81	310.55	340.87	433.15	447.22	493.49
I1	X	0.0002	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0001
	Y	0.0000	0.0017	0.0000	0.0004	0.0000	-0.0002	0.0000
	Z	0.0005	0.0000	-0.0006	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0001
I2	X	0.0021	0.0002	0.0004	0.0003	0.0001	-0.0001	0.0000
	Y	0.0008	-0.0003	-0.0003	0.0000	0.0001	0.0000	-0.0001
	Z	0.0068	-0.0007	0.0005	0.0005	0.0000	0.0002	0.0000
Cu1	X	0.0120	0.0000	0.0002	0.0000	-0.0001	0.0000	-0.0034
	Y	0.0000	0.0012	0.0000	-0.0004	0.0000	0.0002	0.0000
	Z	0.0031	0.0000	0.0014	0.0000	0.0002	0.0000	-0.0014
Cu2	X	0.0112	-0.0025	0.0028	0.0026	0.0014	0.0024	-0.0007
	Y	0.0079	-0.0007	0.0030	0.0042	0.0017	0.0032	-0.0009
	Z	0.0203	-0.0017	0.0028	0.0030	0.0011	0.0025	-0.0007
S1	X	-0.0072	-0.0088	-0.0168	-0.0198	-0.0023	0.0002	-0.0130
	Y	0.0047	0.0046	0.0066	0.0103	0.0032	0.0033	-0.0067
	Z	-0.0127	0.0274	0.0010	-0.0030	0.0014	0.0012	-0.0107
S2	X	-0.0126	0.0000	0.0105	0.0000	-0.0095	0.0000	-0.0109
	Y	0.0000	-0.0369	0.0000	0.0027	0.0000	0.0012	0.0000
	Z	-0.0120	0.0000	0.0230	0.0000	-0.0048	0.0000	-0.0040
P1	X	-0.0029	0.0000	-0.0046	0.0000	0.0008	0.0000	0.0220
	Y	0.0000	0.0203	0.0000	0.0078	0.0000	-0.0014	0.0000
	Z	-0.0050	0.0000	0.0090	0.0000	-0.0017	0.0000	0.0179
P2	X	-0.0077	-0.0017	-0.0040	-0.0166	-0.0097	-0.0038	0.0098
	Y	0.0046	0.0054	0.0071	-0.0106	-0.0177	-0.0191	0.0030
	Z	0.0003	-0.0022	-0.0216	0.0048	0.0088	-0.0224	0.0057
P3	X	-0.0182	0.0000	0.0227	0.0000	0.0270	0.0000	0.0057
	Y	0.0000	0.0074	0.0000	-0.0279	0.0000	0.0168	0.0000
	Z	-0.0037	0.0000	0.0003	0.0000	-0.0190	0.0000	0.0024

Tabelle 43. Atomauslenkungen der Hauptschwingungsmoden von P_4Se_3 .

$\nu(\text{cm}^{-1})$		161.01	186.43	256.08	350.64	380.21	468.02
Se1	X	0.0150	0.0040	0.0074	0.0056	0.0006	0.0000
	Y	0.0009	0.0034	0.0058	-0.0013	-0.0024	0.0002
	Z	0.0151	0.0056	-0.0042	-0.0092	-0.0027	-0.0001
Se2	X	0.0000	0.0000	0.0000	0.0051	0.0000	0.0000
	Y	-0.0154	-0.0101	0.0016	0.0000	-0.0001	0.0000
	Z	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0083	0.0000	0.0000
P1	X	-0.0169	0.0016	0.0028	-0.0111	-0.0009	-0.0012
	Y	0.0198	0.0019	-0.0115	0.0026	-0.0001	-0.0003
	Z	-0.0119	0.0013	-0.0015	0.0170	0.0048	0.0005
P2	X	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0077	0.0000	0.0000
	Y	-0.0141	0.0078	-0.0158	0.0000	-0.0008	0.0009
	Z	0.0000	0.0000	0.0000	0.0144	0.0000	0.0000
P3	X	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0108	0.0000	0.0000
	Y	0.0109	0.0061	0.0043	0.0000	0.0124	-0.0010
	Z	0.0000	0.0000	0.0000	0.0221	0.0000	0.0000
Se3	X	-0.0086	-0.0028	0.0041	0.0023	-0.0070	-0.0017
	Y	-0.0033	0.0080	-0.0089	0.0007	-0.0049	0.0020
	Z	0.0079	0.0001	0.0124	0.0013	-0.0046	-0.0041
Se4	X	0.0000	0.0000	0.0000	0.0024	0.0000	0.0000
	Y	0.0109	-0.0109	-0.0028	0.0000	-0.0019	0.0000
	Z	0.0000	0.0000	0.0000	0.0012	0.0000	0.0000
P4	X	0.0017	0.0241	0.0037	-0.0039	0.0179	-0.0037
	Y	-0.0023	-0.0146	0.0177	0.0000	0.0062	-0.0113
	Z	0.0014	-0.0202	0.0054	-0.0027	0.0102	0.0248
P5	X	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0030	0.0000	0.0000
	Y	-0.0008	0.0377	0.0254	0.0000	-0.0081	0.0197
	Z	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0021	0.0000	0.0000
P6	X	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0081	0.0000	0.0000
	Y	-0.0064	0.0040	-0.0039	0.0000	0.0283	-0.0070
	Z	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0051	0.0000	0.0000

Tabelle 44. Atomauslenkungen der Hauptschwingungsmoden von $(\text{P}_4\text{Se}_3)(\text{CuCl})$ (**4**).

$\nu(\text{cm}^{-1})$		148.01	195.07	476.30
P1	X	0.0029	0.0003	-0.0038
	Y	0.0031	0.0017	0.0064
	Z	-0.0064	-0.0006	0.0083
P2	X	0.0092	-0.0090	0.0175
	Y	0.0048	-0.0372	-0.0143
	Z	-0.0012	-0.0034	0.0201
P3	X	0.0004	-0.0070	0.0041
	Y	0.0010	0.0195	-0.0047
	Z	-0.0053	0.0327	-0.0090
P4	X	-0.0120	0.0177	-0.0179
	Y	0.0015	0.0105	0.0166
	Z	-0.0028	-0.0311	-0.0107
Cl1	X	0.0444	0.0030	-0.0011
	Y	0.0063	0.0016	-0.0007
	Z	0.0106	0.0033	0.0020
Cl2	X	0.0444	-0.0030	0.0011
	Y	-0.0063	0.0016	-0.0007
	Z	0.0106	-0.0033	-0.0020
Cu1	X	0.0237	0.0082	-0.0009
	Y	0.0005	0.0023	0.0016
	Z	0.0044	-0.0014	0.0019
Se1	X	-0.0184	-0.0062	0.0031
	Y	0.0018	-0.0021	-0.0041
	Z	0.0025	0.0056	0.0006
Se2	X	0.0050	0.0012	-0.0020
	Y	0.0081	0.0030	0.0013
	Z	0.0002	0.0007	-0.0050
Se3	X	-0.0025	0.0071	-0.0003
	Y	0.0209	0.0002	0.0002
	Z	0.0118	-0.0055	0.0003

Tabelle 45. Atomauslenkungen der Hauptschwingungsmoden von $(\text{P}_4\text{Se}_3)_2(\text{CuI})_3$ (7).

$\nu(\text{cm}^{-1})$		144.80	216.43	350.04	405.89	491.78
I1	X	-0.0029	0.0000	0.0000	-0.0001	0.0000
	Y	-0.0011	-0.0056	0.0004	0.0004	-0.0001
	Z	-0.0016	-0.0120	0.0000	-0.0003	0.0000
I2	X	0.0017	0.0000	-0.0003	-0.0002	-0.0001
	Y	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	Z	-0.0019	0.0000	0.0003	-0.0001	0.0002
Se1	X	0.0017	-0.0016	0.0018	-0.0004	-0.0015
	Y	-0.0072	0.0008	-0.0018	0.0034	-0.0006
	Z	0.0064	0.0027	-0.0027	0.0006	0.0005
Se2	X	0.0158	-0.0005	-0.0005	-0.0002	-0.0001
	Y	0.0004	-0.0054	-0.0080	0.0027	-0.0002
	Z	0.0006	0.0017	-0.0039	-0.0042	-0.0019
Se3	X	0.0027	0.0010	-0.0020	-0.0025	0.0010
	Y	0.0096	-0.0002	-0.0019	0.0071	-0.0004
	Z	-0.0052	0.0021	-0.0028	0.0003	0.0004
Cu1	X	0.0001	-0.0241	0.0005	-0.0022	-0.0005
	Y	0.0259	-0.0005	0.0003	0.0007	-0.0002
	Z	-0.0150	0.0003	-0.0002	-0.0004	0.0000
Cu2	X	0.0008	0.0000	-0.0005	0.0003	-0.0017
	Y	0.0000	-0.0020	0.0000	0.0000	0.0000
	Z	-0.0005	0.0000	-0.0027	0.0007	-0.0057
P1	X	-0.0075	0.0009	-0.0021	0.0011	-0.0002
	Y	-0.0068	0.0060	0.0055	-0.0100	-0.0057
	Z	0.0009	-0.0067	0.0001	-0.0015	-0.0018
P2	X	-0.0067	0.0003	0.0032	-0.0006	-0.0006
	Y	0.0087	0.0049	0.0046	-0.0174	-0.0044
	Z	0.0014	-0.0060	0.0004	-0.0025	-0.0016
P3	X	-0.0038	0.0020	0.0016	-0.0001	-0.0001
	Y	0.0008	-0.0009	0.0262	-0.0049	-0.0033
	Z	0.0012	-0.0077	0.0158	-0.0004	-0.0002
P4	X	-0.0036	-0.0003	-0.0001	0.0088	0.0041
	Y	0.0009	-0.0019	0.0001	-0.0143	0.0263
	Z	0.0002	0.0024	0.0095	0.0149	0.0124

Danke

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für das angenehme Arbeitsklima und ihre stete Hilfsbereitschaft bedanken.

Mein besonderer Dank gilt:

Meinen Laborkollegen Walter Meier, Dr. Michael Pronold und Patrick Schwarz bzw. H. Krauss, B. Hiltl und P. Lugauer für das ausgezeichnete Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit

Dr. M. Zabel und S. Stempfhuber aus der kristallographischen Abteilung der Universität Regensburg, Dr. A. Virovets, Dr. E. Peresypkina und D. Piryazev von der Universität Novosibirsk und M. Bodensteiner für die Röntgenstrukturen

Herrn Dr. C. Gröger für die Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren

Herrn Dr. R. Wehrich für die Hilfestellung bei den DFT-Rechnungen

Herrn Manuele Avola und Herrn Florian Truksa für die Durchführung der DTA-Analysen

Herrn C. Güntner, B. Schwanitz und Dr. M. Schlosser für die Aufnahme der Raman-Spektren

Frau Dr. M. Andratschke vom Lehrstuhl Pfitzner für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme

Herrn Dr. T. Burgemeister, Herrn F. Kastner, Frau A. Schramm und Frau G. Stühler für die Aufnahme der NMR-Spektren in Lösung

Herrn H. Schüller, Frau B. Baumann und Frau W. Krutina für die Durchführung der Elementaranalysen

Meiner Familie für die Unterstützung während meiner gesamten Studienzeit

Zuletzt möchte ich meiner Frau Veronika für ihre Geduld und ihren steten Zuspruch danken